

**Ultralydsmålinger under høyt trykk - En undersøkelse av
solubilisering av 1-heksanol i natrium dodecylsulfat som
funksjon av trykk**

Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi

Edin Alagic



Kjemisk Institutt
Universitetet i Bergen

Februar 2005

Forord

Det praktiske arbeidet med oppgaven ble påbegynt våren 2003, og ble utført ved avdeling for fysikalsk kjemi, Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen.

Først og fremst vil jeg takke professor dr. philos. Harald Høiland for mange nyttige faglige diskusjoner, og beundringsverdi optimisme av smittsom karakter. Jeg vil også takke overingeniør Einar Høgseth for all hjelp, og litt ekstra, med lyd hastighetsutstyret.

En stor takk har mine venner fortjent, medstudenter, Svein Bjarte, Magny, Sylvi og alle andre som på sin spesielle måte hadde bidratt til at man ikke har hatt mye tid til å tenke kun på problemer.

En spesiell takk fortjener min mor som er definisjon av ordet styrke, mine søstre, min bror, min avdøde far, og til slutt Cecilie, som jeg ikke ville vært den samme personen uten.

Bergen, februar 2005

Edin Alagic

Innholdsfortegnelse

Sammendrag

1	INNLEDNING	1
1.1	Begreper, systemer og definisjoner	1
1.1.1	Ikke-polare stoffer i vann	1
1.1.2	Surfaktanter.....	2
1.1.3	Micelle systemer.....	3
1.1.4	Drivkrefter for micelledannelse.....	5
1.1.5	Aggregatenes størrelse og form.....	5
1.1.6	Solubilisering av amfile molekyler	8
1.1.7	Solubilisering av alkoholer.....	9
1.1.8	Partisjonskoeffisient, K_x	11
1.2	Problemstilling.....	15
2	EKSPERIMENTELT	16
2.1	Kjemikalier	16
2.1.1	Natrium dodecylsulfat (SDS)	16
2.2	Tetthetsmålinger	17
2.2.1	Prinsipp	17
2.2.2	Apparatur og oppsett	18
2.2.3	Termostatering og temperaturmåling	19
2.2.4	Kalibrering og kontroll av densitometer.....	20
2.2.5	Fremgangsmåte ved målingene	20
2.3	Lydhastighetsmålinger	21
2.3.1	Generelt om lyd	21
2.3.2	Ultralyd.....	23

2.3.3	Prinsipp for lydhastighetsmålinger	24
2.3.4	Apparatur	26
2.3.4.1	Den elektroniske delen (1. og 2. generasjon).....	27
2.3.4.2	Den mekaniske delen (1. og 2. generasjon)	27
2.3.4.3	Cellene og transduser (2. generasjon)	28
2.3.5	Termostatering og temperaturmåling	31
2.3.5.1	1. generasjon.....	31
2.3.5.2	2. generasjon.....	31
2.3.6	Fremgangsmåte ved målingene	32
2.3.7	Problemer under målinger	32
2.3.7.1	Målinger ved høytrykk.....	32
2.3.7.2	Korrosjon og ledningsevne (1. generasjon)	33
2.3.7.3	Overtrykk	34
2.3.7.4	Likevektstemperatur.....	34
2.4	Usikkerhet.....	35
3	METODER.....	36
3.1	Det partielle molare volum.....	36
3.2	Den partielle molare kompressibiliteten.....	39
3.3	Ultralyd.....	41
3.4	Tetthet som funksjon av trykk.....	42
3.5	Ekspansibilitet	43
4	RESULTATER OG DISKUSJON.....	45
4.1	Kalibreringsmålinger for det nye utstyret	46
4.1.1	Testmålinger av nye celler ved atmosfæretrykk, 1bar	46
4.1.2	Kalibrering av celler ved høytrykk.....	48
4.1.3	Kurvetilpasningsmetode	50
4.1.4	Evaluerings av høytrykksutstyret.....	51

4.1.4.1	Celler og transduser (1. generasjon)	51
4.1.4.2	Celler og transduser (2. generasjon)	51
4.1.4.3	Stabilitet til vannbad	52
4.1.4.4	Trykksensor	53
4.2	SDS i vandig løsning	54
4.2.1	SDS i vandig løsning ved atmosfæretrykk, 1 bar	54
4.2.2	SDS i vandig løsning ved høyt trykk.....	55
4.3	1-heksanol i vann.....	59
4.4	Solubilisering av 1-heksanol i SDS-løsninger	62
4.4.1	Solubilisering av 1-heksanol i SDS som funksjon av trykk.....	62
4.4.2	Beregning av partisjonskoeffisient, K_x	68
5	KONKLUSJON.....	73
	REFERANSER	74
	Appendiks I	77
	Appendiks II	79
	Appendiks III.....	82
	Appendiks IV	85
	Appendiks V	88
	Appendiks VI	91
	Appendiks VII	94

SAMMENDRAG

Ny apparatur for lydastighetsmålinger under trykk har blitt testet, og tilpasset rubidium-klokke teknikk. Det ble deretter gjort studier på solubiliseringprosessen som funksjon av trykk, der en variert mengde av 1-heksanol ble løst opp i en konstant konsentrasjon av natrium dodecylsulfat-løsning (SDS). Alle målinger er foretatt over kritisk micellekonsentrasjon, CMC. Data fra tetthetsmålinger ved atmosfæretrykk og lydastighetsmålinger i trykkintervall 1-1400bar ved 298,15K, dannet grunnlaget for beregning av termodynamiske størrelser, partielt molart volum, V_2 , og partiell molar kompressibilitet, K_2 . Partielle molare størrelser ved uendelig fortynning V_2^0 og K_2^0 , for det aktuelle system er blitt funnet til å øke med surfaktant konsentrasjon, men avtar med økende trykk. Den partielle molare kompressibiliteten ved uendelig fortynning av alkohol, K_2^0 , er brukt videre til beregning av partisjonskoeffisient, K_x . Tolkning av resultatene ble utført ved å se på endringen i henholdsvis volum, ΔV_2^0 , og kompressibilitet, ΔK_2^0 , for alkohol/surfaktant ved en overgang fra vann- til micellefase. Det ble funnet at K_x avtar initielt og når minimum ved 400 bar, for så deretter å øke igjen ved videre kompresjon.

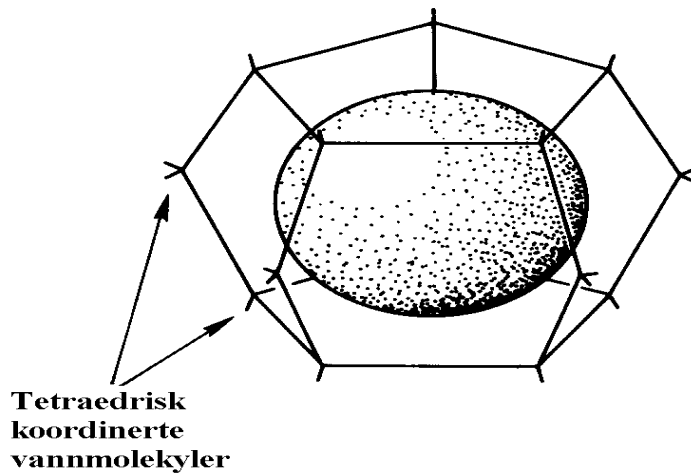
1 INNLEDNING

1.1 Begreper, systemer og definisjoner

Innledningsdelen gir en kort presentasjon av begrep, definisjoner og systemer som er aktuelle for denne oppgaven. Hensikten med dette er å få en helhetsforståelse, og et bakgrunnsbilde av tankegangen i det totale arbeidet. Det blir først sett på løseligheten til ikke-polare stoffer i vann, etterfulgt av introduksjon av amfifile molekyler og modeller som kan gjøre rede for deres solubilisering i vandige omgivelser. Solubilisering av alkoholer i vandige surfaktantløsninger er gjennomgått i siste delen av dette kapitlet. Begrep knyttet til disse modellene blir undersøkt og forklart.

1.1.1 Ikke-polare stoffer i vann

Vannmolekylets tilbøyelighet til å danne hydrogenbindinger¹ har stor innflytelse på dets interaksjoner med ikke-polare molekyler, alkaner og andre hydrokarboner. Ett vannmolekyl er i stand til å danne fire hydrogenbindinger med nærliggende vannmolekyler, der to bindinger involverer dets to H-atomer, og de to resterende involverer O-atomets udelte elektronpar. Dette gir et tetraedrisk nettverk av vannmolekyler i ren væskefase. Når ikke-polare stoffer introduseres i vann, står vannets struktur tilsynelatende overfor et dilemma. Uavhengig av plasseringen i rommet vil vannmolekylene komme i kontakt med oppløst stoff, og på denne måten bringe "uorden" i sin struktur. Den mest energetisk gunstige konfigurasjonen kan bli realisert ved at minst mulig antall av tetraedriske ladninger til vannmolekyler vender mot det oppløste stoffet, og dermed går tapt¹. I tilfeller der ikke-polart molekyl ikke er for stort, finnes det mulighet for at vannmolekylene arrangeres rundt det uten "å miste" noen av sine hydrogenbindinger (Figur 1-1). Reorientering av oppløst stoff og vannmolekyler imellom, kan sørge for at tetraedriske nettverk av vann blir opprettholdt i løsningen som i ren væskefase. Teoretiske og eksperimentelle studier² viser at denne type organisering av vannmolekylene rundt gjestemolekylet bidrar negativt til entropien til systemet, siden det splitter opp opprinnelig vannstruktur og pålegger en ny, mer ordnet struktur.



Figur 1-1 En type klatrat struktur dannet av vannmolekyler rundt et oppløst ikke-polar molekyl

Dette kan gi en god forklaring for den lave løseligheten til ikke-polare stoffer i vandige omgivelser. Denne effekten har Kauzman og Tanford² kalt for hydrofob hydratasjon.

1.1.2 Surfaktanter

En rekke naturlige og syntetiske stoffer med veldig bredt bruksområde kalles surfaktanter. Ordet surfaktant kommer fra et engelsk ord, SURFace ACTive AgeNT eller sammentrukket surfaktant, som oversatt betyr overflateaktiv stoff. Som det fremgår av navnet vil en surfaktant være aktiv i overflater, og også i grensesjiktet mellom forskjellige faser. Surfaktanter eller amfifile molekyler består av polar hydrofil hodegruppe og ikke-polar hydrofob kjede (Figur 1-2).

Surfaktanter kan være av forskjellig karakter, og den klassifiseringen er foretatt på grunnlag av naturen til den hydrofiliske hodegruppe. Følgende typer av surfaktanter med noen av representanter for hodegruppe er vist nedenfor:

- 1) **Anionisk** der hodegruppe er et negative ladet ion, anion
 - sulfat ($-SO_4^{2-}$), sulfonat ($-SO_3^-$), karboksylat ($-CO_2^-$)
- 2) **Kationisk** der hodegruppe er et positivt ladet ion, kation
 - $-NR_3^+$

- 3) **Ikke-ionisk** har nøytral hodegruppe
 - polyoxyetylenkjeder $(-C_2H_4O)_x$
- 4) **Zwitterionisk** (tysk ord for hybrid)
 - Inneholder både kation og anion i sin hodegruppe, men de endelige egenskapene til et amfifilmolekyl er avhengig av pH-verdien til løsningen, som bestemmer hvilken gruppeegenskap som skal predominere.



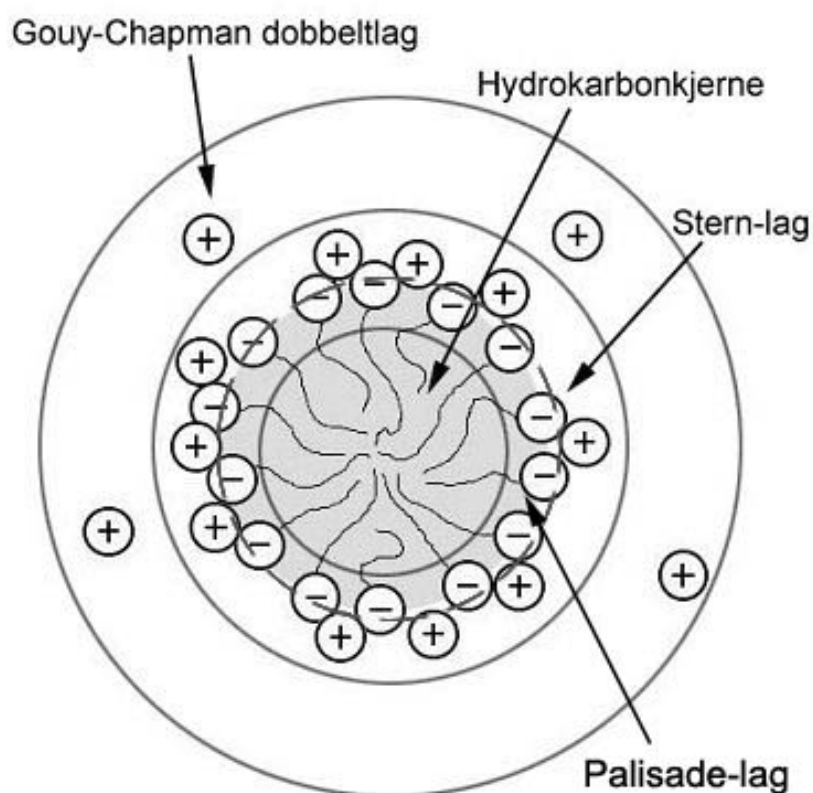
Figur 1-2 Representasjon av et amfifilt eller surfaktant molekyl. Det runde hodet er polart mens kjeden er upolar. Fleksibiliteten til kjeden er avhengig av rotasjonsmuligheter til C-C bindinger.

1.1.3 Micelle systemer

Ettersom den hydrofobe delen av surfaktanten viser affinitet til et upolart løsningsmiddel, og den hydrofile delen til et polart løsningsmiddel, vil en sammensetning av vann, surfaktant og et upolart løsningsmiddel være av stor interesse. For å minimalisere ufordelaktige interaksjoner mellom et løsemiddel og det oppløste stoffet, kan amfifile molekyler organisere seg strukturelt, vanligvis dannes det såkalte miceller². Dette skjer ved en bestemt konsentrasjon, *kritisk micellekonsentrasjon (CMC)*, der monomerer aggregerer i en spontan og termodynamisk drevet prosess, og danner aggregater eller assosiasjonskolloider. Dette er en konsekvens av at stoffer med svak interaksjonsenergi blir introdusert til væsker med stor kohesjonsenergi. Temperatur spiller også en viktig rolle i oppførselen til amfifile molekyler. Punktet der kurven til løseligheten og kurven til CMC krysses (plott av konsentrasjon mot temperatur), kalles Krafft³ temperatur eller T_{Kr} . Mikrostrukturene og deres form er blant annet styrt av pH, deres konsentrasjon i løsningen, trykket, og eventuelle additiver. Den hydrofobe delen av surfaktanten prøver å forminske sin

kontakt med vannet ved å danne et aggregat med molekyler/ioner der de hydrofobe halene er lukket inne og de hydrofile hodegruppene vender ut mot vannmolekylene.

Den delen av micellen som består av hydrokarbonkjeden er hovedkonstituent av den indre delen av micellen. I det området er konsentrasjon av vann og ioniske hodegrupper neglisjerbar⁴. Derfor er det vanlig å omtale den indre delen av micellen som en væskelignende hydrokarbonregion⁵ eller kjernen. Området mellom den indre delen av micellen, kjernen, og polare hodegrupper har delvis vandig karakter, og er omtalt som palisade lag. For ladete surfaktanter finner vi rundt micellen et tynt lag, såkalt Stern-lag, med ioniske hodegrupper, vann og deler av hydrokarbon kjeden^{6,7}. På grunn av den høye ladningen på overflaten av micellene, vil en del motioner være elektrostatiske bundet til micelleoverflaten. Motionene vil minske den elektrostatiske frastøtingen mellom de ladde hodegruppene. Figur 1-3 er en illustrasjon basert på en anionisk surfaktant.



Figur 1-3 Konstituerende deler og tverrsnitt av en sfærisk SDS-micelle (Illustrasjonen er ikke i riktig skala)

1.1.4 Drivkrefter for micelledannelse

For å få innsikt i drivkreftene for micelledannelse må man først se på solvatisering av ioniske og ikke-ioniske stoffer i vann. Hydratasjonsprosessen kan inndeles i tre grupper:

1. *Hydrofob hydratasjon*.^{1,2} Oppløsning av upolare stoffer, hydrokarboner og deres derivater, bidrar til at den isotrope strukturen til vannmolekylene blir brutt, og rearrangert i en klatrat-lignende struktur om hydrokarbonene.
2. *Positiv hydrofil hydratasjon*, skyldes strukturdannere, som er ioner med stor effektiv ladning, og som dermed strukturerer vannmolekylene sterkt omkring ionene.
3. *Negativ hydrofil hydratasjon*. Hydrofile grupper som forstyrrer vannstruktur, strukturbrytere, men etablerer ikke noen ny struktur ved sin overflate.

Når et amfifilt molekyl løses i vann, har man både hydrofob og hydrofil hydratasjon. Den hydrofobe hydratasjonen resulterer i en lokalt mer ordnet vannstruktur med sterke hydrogenbindinger mellom vannmolekylene. Den hydrofobe effekten favoriserer dannelse av aggregater der hydrokarbonkjeden blir isolert fra vannmiljøet, men frastøting mellom ionegruppene på overflaten av micellen, Coulomb krefter, vil begrense veksten i micellestørrelsen. Binding av motioner til overflaten vil redusere frastøtingen mellom ionegruppene og gi mulighet for dannelse av større miceller.

1.1.5 Aggregatenes størrelse og form

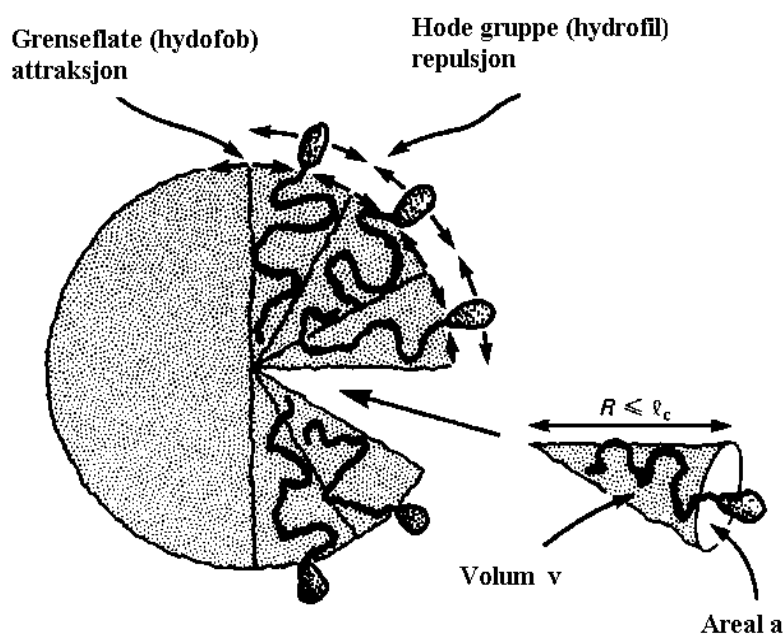
Så langt har diskusjonen om selvorganiserende amfifile molekyler begrenset seg til sfæriske miceller. Det er imidlertid en stor mangfoldighet av andre amfifile strukturer der amfifilets behov for å holde polare og ikke-polare deler organisert i en energetisk gunstig posisjon, er den eneste restriksjonen. For å kunne forutsi aggregatenes størrelse og form, er det nødvendig å innføre begrepsmessig struktur som relaterer molekylære parametere (kjedelengde, hydrofob volum, polar hodegruppe areal) og intensive variabler (temperatur og ionestyrke) med mikrostrukturer. Slike teorier forsøker å bestemme et optimalt aggregat eller aggregater for et sett av overnevnte parametrene. En optimal posisjonering av konstituerende

deler av amfifile molekyler i løsningen, innebærer at Gibbs frie energi for systemet når minimums verdi. Samspill eller konkurranse mellom hydrofobe (hydrokarbon kjeder) og hydrofile deler (polare hodegrupper), impliserer innføring av to nye størrelser, pakkings- og overflatebegrep. I fortynnede løsninger der interaksjoner mellom amfifile molekyler ikke er så stor, kan vi innbefatte at disse overnevnte ideer er forenlige i en størrelse, surfaktant parameter³:

Likning 1.1

$$N_s = \frac{v}{la_0}$$

der v er volum av hydrokarbonkjede, l er kritisk kjedelengde, og a_0 er effektiv areal per hodegruppe (Figur 1-4).



Figur 1-4 Repulsive og attraktive krefter fra henholdsvis hodegrupper og hydrokarbonkjeder konkurrer med hverandre, og bestemmer optimalt areal til hodegruppen, a_0 , slik at μ_N^0 blir minimum. Kjedelengde l_c , og kjedevolum v , setter grenser for hvordan hydrokarbonkjeder er pakket i micellen. Gjennomsnittlig molekylær konformasjon avhenger av a_0 , v og l , (hentet fra J. C. Israelachvili⁸).

Kjedevolum (enhet i nm³) til et mettet hydrokarbon kan regnes ut ved hjelp av følgende likningen³.

Likning 1.2
$$v = 0,027(n_c + n_{Me})$$

der n_c er totalt antall karbonatomer og n_{Me} er antall metylgrupper.

Tilsvarende kan kjedelengde³ (enhet i nm) regnes ut på følgende måte,

Likning 1.3
$$l = 0,15 + 0,127n_c$$

der 0,15 nm er van der Waals radius til en terminal metylgruppe (0,21nm) minus halv avstand til første karbonatom, som er utelukket fra hydrokarbonkjeden (0,06 nm). Det andre tallet representerer lengden til C-C bindingen projisert på retningen til kjeden i all-trans konfigurasjon.

Areal til en polargruppe, a_0 , er størrelsen som skaper mest problemer under kvantitative vurderinger av N_s . For ioniske surfaktanter vil a_0 avhenge av både elektrolytt- og surfaktantkonsentrasjon, og N_s begrenser seg kun til kvalitative vurderinger. Situasjonen er derimot annerledes for ikke-ioniske og zwitterionske surfaktanter, der a_0 ikke er sensitiv til eksterne forhold. Ut fra dette er det tydelig at surfaktant parameter bare approksimerer endelig resultat til assosiasjonskolloider. I vårt tilfelle relaterer surfaktant parameter molekylets egenskaper til mest foretrukket krumning til aggregater. Lave verdier impliserer assosiasjonskolloider med stor kurvatur, men når $N_s \rightarrow 1$ vil planare bilag dannes³. Klassifiseringen av amfifile molekyler med hensyn på størrelsesorden av N_s er vist nedenfor:

Sfæriske miceller:	$N_s < 0,33$
Sylindriske miceller:	$0,33 < N_s < 0,50$
Fleksible bilag, vesikler, lameller struktur:	$0,50 < N_s < 1,0$
Planare bilag:	$N_s < 1$
Omvendte miceller:	$N_s > 1$

1.1.6 Solubilisering av amfifile molekyler

En av de viktigste egenskaper til vandige surfaktantløsninger er evnen til å øke løselighet til relativt uløselige stoffer. Denne prosessen er bedre kjent under navnet solubilisering⁹. Solubiliseringsprosessen i micellesystemene er nøye relatert til strukturen og egenskapene til micellene, samt molekylstrukturen til det oppløste stoffet, solubilisat. Grunnen til at stoffer som vanligvis er uløselige i vann kan løses i en vandig micelleløsning, er at det indre av micellen opptrer som et flytende hydrokarbon hvor det hydrofobe molekylet kan løse seg⁴. Løseligheten til amfifile molekyler er liten ved lave temperaturer, men øker raskt over en bestemt temperatur, Krafft temperaturen, T_{Kr} (se avsnitt 1.1.3). Over T_{Kr} finner vi dispergert micellefase (område med større løselighet), og under T_{Kr} er området der surfaktanten felles ut i form av hydratiserte krystaller (område med liten løselighet). For SDS-løsninger ligger T_{Kr} rundt ca. 22°C. Som det fremgår av resonnementet skyldes den økende løseligheten hovedsakelig dannelsen av aggregater av amfifile ioner, og deres spesifikke 3-dimensjonale plassering. Lave surfaktantkonsentrasjoner i en løsning danner for det meste frie monomerer, mens dimerer og trimerer kan forekomme. Løsningens egenskaper i dette tilfellet har samme fysikalske trekk som en sterk elektrolytt. For surfaktant-konsentrasjoner under CMC er løseligheten til hydrokarbonet svært liten. En konsekvens av dette er at det oppstår to faser, en vann-fase og en hydrokarbon-fase. For surfaktantkonsentrasjoner over CMC er situasjonen annerledes, der mangedobling av løseligheten til hydrokarbonet er en realitet. Videre tilsetning av amfifile molekyler til løsningen, vil ikke forandre konsentrasjonen av frie amfifile, men bidrar derimot til at flere sfæriske miceller blir dannet. Ved høyere surfaktantkonsentrasjoner eller ved tilsats av additiver, salter, dannes det lyotrope flytende-krystallinske faser (avsnitt 1.1.5). Disse egenskapene til amfifile molekyler er avhengige av balansen mellom de hydrofobe og hydrofile delene i molekylet.

1.1.7 Solubilisering av alkoholer

Første del av dette avsnittet er en kort presentasjon av alkoholer solubilisert i vann, mens andre del er viet til en mer detaljert gjennomgang av alkoholer i vandige surfaktantløsninger.

Alkohol introdusert i vandige omgivelser utøver egenskaper som er overensstemmende med cosurfaktanter. Ifølge Skoulios¹⁰ er cosurfaktanter for svake til å danne miceller, og det skyldes enten deres lave løselighet i vann, eller svake interaksjoner mellom deres hydrofobe halvdel. Studier på alkoholer med kort karbonkjede, som propanol eller 2-metyl-2-propanol, har også vist at de har påfallende likheter med ikke-ioniske surfaktanter. Dette er bekreftet med målinger av fluorescensintensitetsforholdet I_1/I_3 ^{11,12} og overflatespenning^{13,14} for systemer etanol, propanol, butanol og 1,4-butandiol i vann. Plot av disse to størrelser mot molfraksjon av alkohol i vann, viser et knekk eller brudd på kurven som antyder overflateaktive egenskaper. Dette skyldes dannelsen av små alkoholaggregater med kort levetid¹⁵, som ikke kvalifiserer til å regnes som micellesystemer. Dannelse av slike aggregater inntreffer ved en bestemt konsentrasjon av alkohol, som avtar ved stigende antall av karbonatomer i alkoholkjeden, akkurat som for konvensjonelle surfaktanter. Dette bidrar til at alkoholer kan bli sett på som surfaktanter, og disse nyoppdagede egenskapene påvirker til en viss grad oppførselen til alkohol-vann systemer.

Surfaktanter blir ofte brukt i kombinasjon med andre additiver for å forbedre sine egenskaper. Alkoholer er de mest brukte additiver under tillaging av mikroemulsjoner. Solubilisering av alkoholer i vandige surfaktantløsninger er en kompleks prosess, som har blitt viet mye oppmerksomhet i de siste år. Tallrike studier på slike systemer er blitt foretatt ved å ta i bruk diverse teknikker: NMR selvdifusjon og paramagnetisk relaksasjon¹⁶, Krafft punkt depresjon¹⁷, fluorescens¹⁸, damptrykk¹⁹, løselighet^{20,21}, reduksjon av CMC²², og termodynamiske teknikker^{23,24}. Detaljert informasjon om diverse metoder er oppsummert av Marangoni og Kwak²⁵, og Høiland og Blokhuis²⁶. Fokus i disse studiene er ofte rettet mot en størrelse som definerer fordelingsforholdet av alkohol mellom micelfase og vandige omgivelser, partisjonskoeffisienten (avsnitt 1.1.8). Kjennskap til denne størrelsen er essensiell for tolkning av data vedrørende surfaktant-alkohol-vann systemer.

Tilsetning av alkoholer til amfifile systemer kan ha sterk innvirkning på micellenes størrelse og form. Disse endringer er direkte styrt av alkoholenes hydrofile eller hydrofobe egenskaper³¹. Antall karbonatomer i hydrokarbonkjeden er en avgjørende faktor for deres

solubilisering. Av den grunn opererer litteratur med en klassifisering av alkoholer i tre følgende grupper: kortkjedete ($n_C \leq 3$), middels, ($4 \leq n_C \leq 8$), og langkjedete alkoholer, ($n_C \geq 8$).

Alkoholer med $n_C \leq 3$ karbonatomer i hydrokarbonkjede er fullstendig blandbare med vann (hydrofil karakter), men det er bare en liten andel av alkoholmolekyler som blir solubilisert i miceller. Leung²⁷ har vist at kortkjedete alkoholer løses seg hovedsakelig i vannfase. Kortkjedete alkoholer løst i vann er bedre løsemidler for surfaktantmolekyler enn bare vann, og dannelse av miceller starter gjerne ved høye surfaktantkonsentrasjoner. Dette er en av grunnene til at de har blitt sett på som cosolvent eller hydrofile alkoholer, som bidrar til micelledannelsesprosessen ved å modifisere vannstrukturen²⁷. Tilsats av denne type alkoholer forårsaker at micellestørrelse avtar selv når additiver med felles ion, salter, er tilstedeværende i surfaktantløsninger²⁸. Tilfeller der micellestrukturer bryter sammen ved høye alkoholkonsentrasjoner (metanol, etanol og propanol) er observert i SDS løsninger^{29,30}. Selv om det er blitt gjort omfattende studier på effekten av n-alkoholer på SDS-miceller, er det fortsatt mange motstridende rapporter³¹. Kortkjedete alkoholer løser seg fortrinnsvis i palisadelaget, definert som hodegrupper til surfaktanten, vann og motioner.

Middels og langkjedete alkoholer er bare delvis løselige i vann (hydrofob karakter), men i surfaktantløsninger er deres løselighet mangedoblet. Dette åpner for en diskusjon om alkoholens, $n_C \geq 4$, endelige plasseringen i micellen. Under gitte forhold blir alkoholens polare gruppe forankret i micellens hodegrupperegion, mens tilhørende hydrokarbonkjede kan nå micellens kjerne hvis den er tilstrekkelig lang^{4,32}. Data fra løselighetsmålinger har vist at antall alkoholmolekyler solubilisert per amfifile molekyl, kan komme opp fem alkoholmolekyler per amfifil i micellen³³. Zana og Lianos²⁰ har brukt geometriske beregninger, og har kommet frem til at det er begrenset plass for solubiliserte alkoholmolekyler i hodegrupperegionen til surfaktanten, plass til 2,4. Dette antyder at alkoholmolekyler trenger dypere inn i micellens indre³⁴, og løser seg i tillegg i micellens kjerne. En overgang fra sfæriske til såkalte svellte miceller er en påfølgende effekt. Ved høyere surfaktantkonsentrasjoner vil ytterligere formforandring inntreffe, og svellte miceller vil gå over til stavformede miceller²⁰. Overgangen fra sfæriske til stavformede miceller møter hindringer i form av hodegruppens interaksjoner, hovedsakelig repulsjoner. Mukerjee³⁵ forklarer denne typen strukturforandring ved at polariserbart solubilisat vil minke akkurat denne formen for interaksjoner i mye større grad enn et upolart solubilisat.

Alkoholer med kort karbonkjede opp til butanol, minker micellestørrelsen og hemmer dannelse av lyotrope krystallinsk fase i surfaktantløsninger. På den annen side, tilføring av

alkoholer med lengre karbonkjede, startet med pentanol, utvider rekkevidde av lyotrope krystallinske faser, spesielt L_{α} ³⁶.

1.1.8 Partisjonskoeffisient, K_x

I avsnitt 1.1.7 ble det nevnt eksperimentelle metoder som har blitt brukt til å bestemme partisjonskoeffisienten, K_x . Felles for mange av dem er at de benytter seg av pseudofasemodellen³⁷, som er den enkleste termodynamiske modellen for solubiliseringprosessen i vandige surfaktantløsninger. Miceller blir da sett på som en egen separat fase bestående av surfaktant og det oppløste stoffet. Modellen antar at CMC definerer et skarpt skille mellom fasen med amfifile i løsningen og micellefasen. Konsentrasjonen av amfifile regnes således å være konstant over CMC³⁸. Det oppstår en dynamisk likevekt mellom micellefase og vannfase (Likning 1.4)³⁹.

Likning 1.4

$$\mu_{mic} = \mu_{aq}$$

Partisjonskoeffisienten, K_x , er en størrelse som gir informasjon om fordelingsforholdet til det oppløste stoffet mellom to konkurrerende faser, micellefase og vannfase (Likning 1.5).

Likning 1.5

$$K_x = \frac{X_{mic}}{X_{aq}}$$

der X_{mic} og X_{aq} er henholdsvis molbrøk av det oppløste stoffet i micellefase og i vannfase. Aktivitetskoeffisienter er ikke blitt tatt hensyn til.

Likning 1.5 kan uttrykkes i molfraksjonsskalaen, og da får uttrykket en ny form,

Likning 1.6

$$K_x = \frac{\frac{n_{sol,mic}}{n_{sol,mic} + n_{s,mic}}}{\frac{n_{sol,aq}}{n_{sol,aq} + n_{s,aq} + n_{H_2O}}}$$

der $n_{sol,mic}$ og $n_{s,mic}$ er henholdsvis antall mol av solubilisatet og surfaktant i micellefase. Tilsvarende er $n_{sol,aq}$ og $n_{s,aq}$ antall mol solubilisat og surfaktant i vandig fase, og n_{H_2O} er antall mol av vann. Partisjonskoeffisienten uttrykt i molalitetsskala (aktuelt i denne oppgaven) vil få følgende form:

Likning 1.7

$$K_x = \frac{\frac{m_{sol,mic}}{m_{sol,mic} + m_{s,mic}}}{\frac{m_{sol,aq}}{m_{sol,aq} + m_{s,aq} + m_{H_2O}}}$$

Det er tatt i betraktning at $m_{sol,aq}$ og $m_{s,aq}$ er mye mindre enn m_{H_2O} i løsningen, og da vil Likning 1.7 være:

Likning 1.8

$$K_x = \frac{\frac{m_{sol,mic}}{m_{sol,mic} + m_{s,mic}}}{\frac{m_{sol,aq}}{55,5}} = \frac{55,5 \cdot m_{sol,mic}}{m_{sol,aq} (m_{sol,mic} + m_{s,mic})}$$

der 55,5 er antall mol vann per kg vann.

Pseudofasemodellen innfører en ny størrelse, α , som definerer brøkdelen av solubilisatet i micellefasen,

Likning 1.9

$$\alpha = \frac{n_{mic}}{n_{tot}}$$

der n_{mic} er antall mol av solubilisat i micellefase, og n_{tot} er totalt antall mol av solubilisatet i hele løsningen. Forholdet mellom partisjonskoeffisient, K_x , og α er som følger³⁹:

Likning 1.10

$$K_x = \frac{55,5 \cdot \alpha}{(1 - \alpha)(\alpha \cdot m_{tot} + m_{s,mic})}$$

der $m_{s,mic}$ og m_{tot} er henholdsvis den molale konsentrasjonen av surfaktant i micelfase og den totale solubilisat konsentrasjonen i løsningen. Aktivitetskoeffisienter er blitt sett bort fra, siden det dreier seg om uendelig fortytning av solubilisatet, alkohol, $m_{tot} \rightarrow 0$.

Da blir Likning 1.10 redusert til:

Likning 1.11
$$K_x = \frac{55,5 \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot m_{s,mic}}$$

Dette er en likning med to ukjente, K_x og α . Løsning på denne problemstillingen kan finnes ved å innføre en termodynamisk størrelse. Den benytter seg av partiell molar egenskap til oppløst stoff (volum, entalpi, kompressibilitet, varmekapasitet), som er funksjon av surfaktantmengden. Den generelle termodynamiske likningen, som baseres på pseudofasemodellen, er som følger:

Likning 1.12
$$Y_2 = \alpha Y_{2,mic} + (1 - \alpha) Y_{2,aq}$$

der Y symboliserer en vilkårlig termodynamisk størrelse (diffusjon, kompressibilitet, volum). I denne oppgaven er det kompressibilitet vi kommer til å ha mest bruk for, og i den sammenheng vil modifisert likning se slik ut:

Likning 1.13
$$K_2 = \alpha K_{2,mic} + (1 - \alpha) K_{2,aq}$$

der K_2 er den målte partielle molale kompressibiliteten til løsningen, $K_{2,mic}$ er den partielle molare kompressibiliteten av solubilisatet i micellen, $K_{2,aq}$ er den partielle molale kompressibiliteten av solubilisatet i vannfasen (kjent) og α er brøkdelen av alkoholen i micelfasen. Siden alle nevnte størrelser er ved uendelig fortytning, kan K_2 erstattes av den partielle molare kompressibiliteten K_2^0 .

Likning 1.14
$$K_2^0 = \alpha K_{2,mic}^0 + (1 - \alpha) K_{2,aq}^0$$

Ved å sette inn $\alpha = 1 - \beta$ i likning 1.14 fåes en ny likning:

Likning 1.15
$$K_2^0 = K_{2,mic}^0 + (K_{2,aq}^0 - K_{2,mic}^0)\beta$$

Plott av K_2^0 mot β , vil gi en rett linje med stigningen definert av $(K_{2,aq}^0 - K_{2,mic}^0)$. $K_{2,mic}^0$ er punktet linjen skjærer y-aksen. Uttrykket for β blir:

Likning 1.16
$$\beta = \frac{55,5}{55,5 + K_x m_{s,mic}}$$

Ved å gjette en vilkårlig verdi for K_x kan $K_{2,mic}^0$, finnes ut fra plottet.

Det var aktuelt å se på partisjonskoeffisient for systemet surfaktant-alkohol-vann. Det er blitt funnet at den øker eksponentielt med antall karbonatomer i alkoholkjeden^{40,41,42}, øker med ionestyrke, men avhenger i liten grad av temperatur⁴³. Karbonkjedelengden og hodegruppen til surfaktantmolekylet setter også begrensninger for størrelsen av partisjonskoeffisienten. Den øker proporsjonalt med karbonkjedelengden, mens hodegruppeinnvirkninger er en kompleks prosess, som avhenger av andre parametere. Partisjonskoeffisienten til mange systemer har blitt bestemt, og en oppsummering av resultater fra ulike metoder er blitt presentert av Høiland og Blokhuis. Fremlegging av K_x -resultater fra ulike målemetoder, for systemet 1-pentanol i natrium dodecylsulfat-løsning (SDS), avdekker dårlig korrelasjon. Lavest verdi for K_x er rapportert fra løselighetsmålinger der $K_x=190$, mens K_x basert på termodynamiske data, partielt molart volum ved uendelig fortykning, viser mye høyere verdi, $K_x=1232$. Unntaket er partielle molare størrelser til Manabe et. al. og partielle molare kompressibiliteter til Høiland et. al.⁴⁴. Begrunnelsen for de store forskjellene er ikke enkel å finne, og det er dermed vanskelig å bestemme hvilken verdi til partisjonskoeffisienten som er best å velge. Dette gir et komplisert bilde knyttet til sammenlikning av resultater produsert ved ulike målemetoder.

1.2 Problemstilling

I denne oppgaven var det interessant å undersøke solubiliseringprosessen som en funksjon av trykk, for systemet der variert mengde av alkohol, 1-heksanol, løses opp i en konstant konsentrasjon av natrium dodecylsulfat-løsning, SDS, ved 298,15K. Alle målinger skulle foretas i området over kritisk micellekonsentrasjon, $8,3 \cdot 10^{-3} \text{m}$. For at målingene kunne gjennomføres, var det nødvendig å utvikle apparatur for ultralydsmåleteknikk under høytrykk, basert på prinsippet utviklet av Vikingstad et al.⁴⁵. Metoden skulle forbedres og tilpasses rubidium-klokke teknikk⁴⁶.

Det var ønskelig å beregne partisjonskoeffisienten, K_x , som funksjon av trykket. For dette formålet brukes det metoden som er uttrykt ved hjelp av likning 1.15 i avsnitt 1.1.8. Beregning av partisjonskoeffisienten krever data for tetthet og kompressibilitet, uttrykt også som funksjon av trykket. Lydhastighetsmålinger danner grunnlaget for utregning av disse to størrelsene. Høiland et al.⁴⁴ har kommet frem til to verdier til K_x ved 1 bar, ved to ulike metoder. Løselighetsmålinger gir $K_x=760$, og verdien beregnet på grunnlag av kompressibilitetsdata som gir $K_x=2650$. Forskjeller mellom oppnådde resultater fra forskjellige målemetoder i denne størrelsesorden har blitt registrert før (se avsnitt 1.1.8)

Dette betyr at oppgaven har tre hovedmålsettinger:

1. Utvikle ny apparatur for ultralydsmålinger under trykk, og tilpasse den til rubidium-klokke teknikk.
2. Bestemme tetthet, ρ , og isentropisk kompressibilitet, κ_S , som funksjon av trykk, p , for rene SDS-løsninger og 1-heksanol i SDS-løsninger.
3. Bestemme K_x for systemet 1-heksanol i SDS-løsninger, som funksjon av trykk, p , basert på resultater fra punkt 2.

2 EKSPERIMENTELT

2.1 Kjemikalier

Liste med kjemikalier benyttet i denne oppgaven står oppført i tabell 2-1. Det dreier seg om rene stoffer/væsker som ikke trengte videre forbehandling.

En overskålsvekt, Mettler PE 3600, med usikkerhet på $\pm 0,01\text{g}$, og en analysevekt, Mettler Toledo AX205, med usikkerhetsmargin på $\pm 0,0001\text{g}$ i temperaturintervall, 10-30°C, ble brukt til innveiing. Etter at innveiingen av respektive stoffer var ferdig, ble løsningene satt på svak røring i 12 timer for å få en homogen sammensetning.

Tabell 2-1 Generelle opplysninger om benyttede kjemikalier

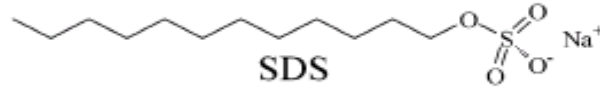
Kjemikalienavn	Molekyl formel	Molar masse (g/mol)	Renhet (%)	Produsent
Natrium dodecylsulfat (SDS)	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-O-SO}_3\text{-Na}^+$	288,38	>99	Merck
1-heksanol	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-OH}$	102,18	>99	Fluka AG

2.1.1 Natrium dodecylsulfat (SDS)

SDS er hvit krystallinsk pulver med veldig god løselighet i vann (150 g/l). Den har karakteristisk stereometri, der den lange uforgrenede hydrofobe kjeden, i samspill med den hydrofile sulfatgruppen, virkeliggjør egenskaper til en anionisk surfaktant (Figur 2-1). Karbonkjeden har rotasjonsfrihet som gjør at dodecylsulfationet kan innta mange forskjellige konformasjoner. Mest gunstig elektrostatiske konformasjon er utstrakt kjede i gassfasen.

På grunn av sine egenskaper er det mange forskjellige bruksområder som drar nytte av SDS. SDS blir brukt som emulgeringsvæske (mest for fett), plastiserende tilsetningsstoff,

vaskemiddel i kosmetikk, viktig medspiller i legemiddelindustrien, og ikke minst forskningsredskap i proteinbiokjemi.



Figur 2-1 *Natrium dodecylsulfat*

2.2 Tetthetsmålinger

2.2.1 Prinsipp

Tetthet ble målt ved hjelp av en densitometer som benytter seg av et hult U-format glassrør, tvunget til harmoniske oscillasjoner ved hjelp av en elektromagnet. Perioden til oscillasjonen avhenger av tettheten til medium i oscillatoren⁴⁷. Dette danner grunnlaget til utregning av tettheten til fluid ved å måle perioden til oscillasjonen.

Hvis oscillatoren har masse m og volum V , er frekvensen gitt ved likning⁴⁸:

Likning 2.1

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \rho V}}$$

der ρ er tettheten til medium som fyller opp oscillatoren, og k er en kraftkonstant. Perioden, T , blir da⁴⁸

Likning 2.2

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V}{k}}$$

Likning 2.2 er deretter kvadrert, og uttrykket er forenklet ved innføring av nye variabler⁴⁸:

Likning 2.3

$$B = \frac{1}{A} = \frac{4\pi^2 V}{k}$$

Likning 2.4

$$C = \frac{4\pi^2 m}{k}$$

Da er perioden gitt ved⁴⁸:

Likning 2.5

$$T^2 = B\rho + C$$

Ved å kombinere sammen likning 2.1-2.5, får vi forholdet mellom frekvens og tetthet. Følgende uttrykk gir oss informasjon om differansen i tetthet mellom to prøver⁴⁸.

Likning 2.6

$$\rho - \rho^* = \frac{1}{A}(T^2 - T^{*2})$$

Der: T – perioden til fluid (s)

A – apparatkonstanten (g/scm³),

ρ – tetthet til fluid (g/cm³)

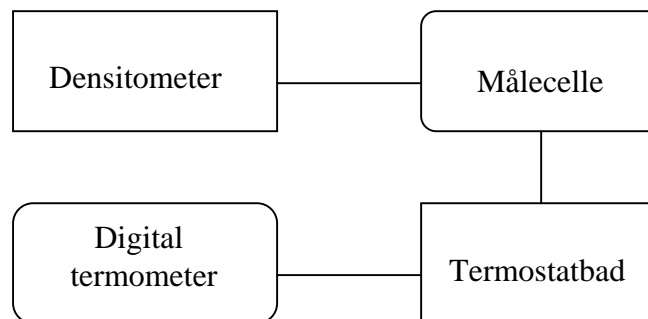
Størrelser med stjerne betegner et rent løsningsmiddel.

2.2.2 Apparat og oppsett

Tettheten til prøveløsninger ble bestemt ved et DMA 60 densitometer med DMA 602 målecelle, produsert av Anton Paar K.G. Anton Paar's metode for måling av tetthet til fluider, som er utviklet av H. Stablinger og H. Leopold, baserer seg på loven om harmoniske oscillasjoner. På grunn av dens presisjon og allsidighet, er den blitt standardmetode for tetthetsmålinger verden rundt.

Oscillatoren, eller målecellen, som rommer plass til ca. 1ml av mediet vi vil teste, er direkte koblet opp mot en frekvensteller. Referansfrekvens, 10⁶Hz, blir sammenliknet med inngangsfrekvens til mediet, som kan ta verdi mellom 100 og 1000Hz. Apparatet måler tidsavstanden mellom et på forhånd fastsatt antall perioder. Periodeverdi avleses digitalt på skjermvisningen. Det er mulig å velge P-verdi i området mellom 100 og 5000. P-verdien

bestemmer hvor mange ganger oscillatoren skal svinge før neste syklus begynner. Under målinger ble $P=100$ benyttet. Målecellen er plassert inne i et rør av rustfritt stål, og er isolert fra resten av instrumentet med isopor. En termostateringskappe sørger for å regulere inntaket av vann fra vannbadet til området rundt målecellen. For å oppnå best temperaturutjevning er den innerste delen av oscillatoren fylt med gass med stor termisk ledningsevne. Systemet er forankret i en massiv blyboks for å forhindre at vibrasjoner fra underlaget innvirker på bevegelsene til oscillatoren. Instrumentet er plassert oppå et veiebord for å unngå eventuelle forstyrrelser fra omgivelsene.



Figur 2-2 Skjematisk fremstilling av instrumentoppsett for måling av tetthet

2.2.3 Termostatering og temperaturmåling

Termostatering av målecellen til densitometeret ble realisert ved hjelp av et lukket system, der vannet kunne sirkulere fra vannbadet til området rundt målecellen. Veggene i målecellen er såpass tynne at man kan følge temperaturvariasjoner med stor nøyaktighet. Temperaturen i vannbadet ble regulert av en Hetofrig Birkerød termostat. Et Fluke 2180A digitalt termometer, med usikkerhetsmargin på $\pm 0,0001^{\circ}\text{C}$, sørget for avlesning av temperaturen i karet. Det ideelle hadde vært hvis termometeret var direkte koblet til målecellen. Kjøling av vannbadet ble gjort med Hetofrig kjøletermostat. Vannet sirkulerte i et kobberrør i karet, og hadde temperatur på ca. 8°C ved tetthetsmålinger. Fluktusjon av temperaturen i vannbadet under målingene var lavere enn $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$, og vi kan anta at

temperaturen i målecellen følger samme mønster. Denne antagelsen kan anses for å være gyldig fordi vannsirkulasjonen er så stor at dette ikke har noen praktisk betydning.

Bedre kontroll av temperaturen i termostateringsvannet har vi oppnådd ved å holde systemet tett og godt isolert fra sine omgivelser.

2.2.4 Kalibrering og kontroll av densitometer

Apparatkonstanten, A , kan finnes ved å måle perioden, T , til to systemer, vann og luft, der tettheten til det ene systemet er kjent på forhånd. Tettheten til vann ved $298,15\text{K}^{49}$ er $0,997048\text{ g/cm}^3$.

Tettheten til luft, ρ_{luft} uttrykt som en funksjon av temperatur, T , i Kelvin, relativ luftfuktighet, B , i %, og trykk, p , i mmHg, er vist i formelen nedenfor:

Likning 2.7

$$\rho_{\text{luft}} = 0,46464 \cdot \frac{B - 0,08987F}{T} \cdot 10^{-3}$$

2.2.5 Fremgangsmåte ved målingene

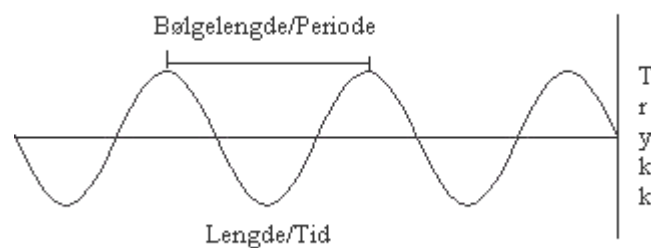
Det ble brukt 3ml steril plastsprøyte til å injisere løsningen i oscillatoren. Før hver måling ble oscillatoren skylt godt med løsningen vi skulle måle tettheten til. Det var viktig å kvitte seg med luftbobler i målecellen, og det ble gjort ved å injisere løsningen veldig forsiktig. En lyskilde bak målecellen, og et vindu foran, gjør at en nøye kan kontrollere påfylling av løsningen. Hvis det var bobler til stede, var det lett å oppdage fordi perioden aldri stabiliserte seg. Etter å ha injisert løsningen, tok det rundt 8 minutter før termostatering av mediet ble fullstendig. Når suksessive avlesninger av perioden ikke varierte mer enn ± 1 ved periodetall på $1,0 \times 10^6$, regnet man med at temperaturen i målecellen holdt seg konstant. Det kan nevnes at temperaturavhengighet til tettheten til vann ved 25°C er $1\text{ ppm}/0,003^\circ\text{C}$. Temperaturintervall større enn $0,003^\circ\text{C}$ vil følgelig føre til en signifikant systematisk feil.

Løsninger ble forvarmet til den ønskede temperaturen. Forvarmingen sørger for at temperaturen til alle løsninger har samme utgangspunkt før hver måling, og at luft som er løst i løsningen delvis forsvinner. Mellom hver måling var oscillatoren skylt godt med etanol, aceton, og deretter tørket med luft ved hjelp av en luftpumpe. Perioden til vann og luft ble målt etter hver måling for å se om den hadde holdt seg konstant. Feilen i tetthet ble estimert til $0,000005 \text{ g/cm}^3$.

2.3 Lydhastighetsmålinger

2.3.1 Generelt om lyd

Lyd hører til en familie av mekaniske bølger som trenger materiale eller substans, medium, for sin forplanting. Bølger oppstår når partikler til medium er satt ut av sin likevektsstilling av en påtvunget handling. Da oppstår det en vekselvis kompresjon og ekspansjon av mediet langs en retning av bevegelse. Figur 2-3 viser størrelser som kjennetegner en lydbølge med vilkårlig frekvens.



Figur 2-3 Forholdet mellom trykk og lengde/tid med tilhørende størrelser, bølgelengde og periode

Forholdet mellom forskjellige størrelser i form av matematiske likninger følger nedenfor:

Likning 2.8

$$v = f\lambda$$

Likning 2.9

$$T = \frac{1}{f}$$

der: v – hastighet (m/s)

f – frekvens (1/s eller Hz)

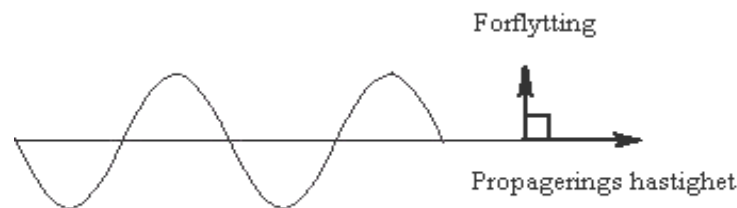
λ - bølgelengde (m)

T – periode (s)

Frekvensen, f , er gitt ved antall bølger som passerer et punkt i sekundet, og bestemmes av kilden til bølgene. Periode, T , er tiden mellom suksessive bølgetopper, og er den inverse av frekvensen. Hastigheten, v , er den farten en bølgetopp beveger seg med. Bølgelengden, λ , er gitt ved avstanden mellom bølgetopper.

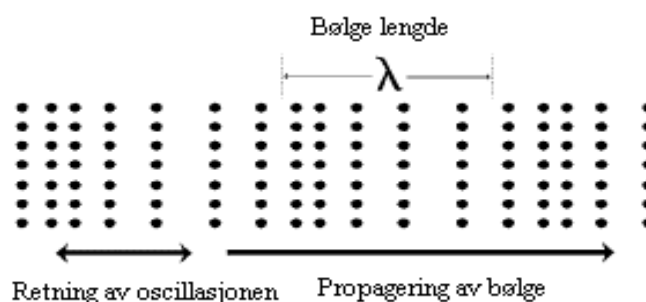
Måten partikler til medium beveger seg når bølgen oppstår i systemet, er avhengig av kilden til bølgen, og det faktum gir oss mulighet til å lage en klassifisering av bølger.

Transversal bølge er en bølgetype der bevegelser av medium er perpendikulær eller transvers på retningen til avanserende bølge (Figur 2-4).



Figur 2-4 Skjematisk fremstilling av transversal bølge

Longitudinal bølge er en bølgetype der bevegelser av medium er parallelle med retningen til avanserende bølge (Figur 2-5).



Figur 2-5 Skjematisk fremstilling av longitudinal bølge

Den siste typen av bølger er en kombinasjon av de to overnevnte bølgetyper. Vi er først og fremst interessert i den andre typen av bølgen, longitudinal- eller kompresjonsbølge.

2.3.2 Ultralyd

Lyd med frekvens som hører til området uregistrerbar for menneskets hørsel, høyere enn 16kHz, kalles ultralyd. Propagering av ultralyd gjennom medium kan være i form av kompresjons-, forskyvnings-, og overflatebølge. Det er den første typen som er mest interessant for ikke-destruktiv ultralyds evaluering (NDE). Damping av kompresjonsbølger og ultralydhastighet er de mest målte parametere i denne sammenhengen. Deres relasjon til fysiske egenskaper til medium uttrykkes i form av elastiske konstanter, tetthet, sammensetting og mikrostrukturer.

Ultralydteknikker er i dag et veletablert redskap for karakterisering av fysiske egenskaper til materialer innenfor medisinsk avbildning, material testing, havforskning, kolloid kjemi og mange flere. Disse overnevnte forskningsgrener drar hovedsakelig nytte av at ultralydsmålinger foretatt på et lavt intensitetsnivå, ikke er destruktive, og selve objektet for analysen, medium, beholder sin opprinnelige molekylstruktur. Det faktum at ultralydteknikker kan anvendes på systemer som er ugjennomsiktige, konsentrerte, og elektrisk ikke-ledende, gjør den overlegen overfor andre kjente forskningsteknikker⁵⁰. I dag foreligger det ikke alminnelig tilgjengelige ultralydinstrumenter, fordi hvert system det måles på, trenger spesielt designet ultralydsutstyr. Det er med andre ord systemer som setter standard for utforming av utstyret. Dette anses for å være hovedårsaken til at bruken av ultralydteknikker ikke har økt kraftig de siste årene⁵⁰. For å kunne utnytte ultralydteknikker fullt ut, er det viktig å være klar over begrensninger til teorien som brukes for å fortolke data.

2.3.3 Prinsipp for lyd hastighetsmålinger

En kort lyd puls sendes fra en transduser gjennom cellen med prøveløsningen, der den blir reflektert frem og tilbake i en serie avtagende ekkoer. Ekkoene har samme form, men ulik amplitude. Oscillatoren registrerer tidsavstanden mellom to punkter, som er første krysninger av baselinjen (x-akse), for henholdsvis første og andre ekko. Tiden mellom ekkoene er lik to ganger lengden til cellen som lyd pulsen må reise gjennom (Figur 2-6). Ved å måle denne tiden får vi mulighet til å beregne lyd hastigheten. Når tiden mellom ekkoene i løsningen er kjent, kan cellelengde beregnes etter følgende ligning:

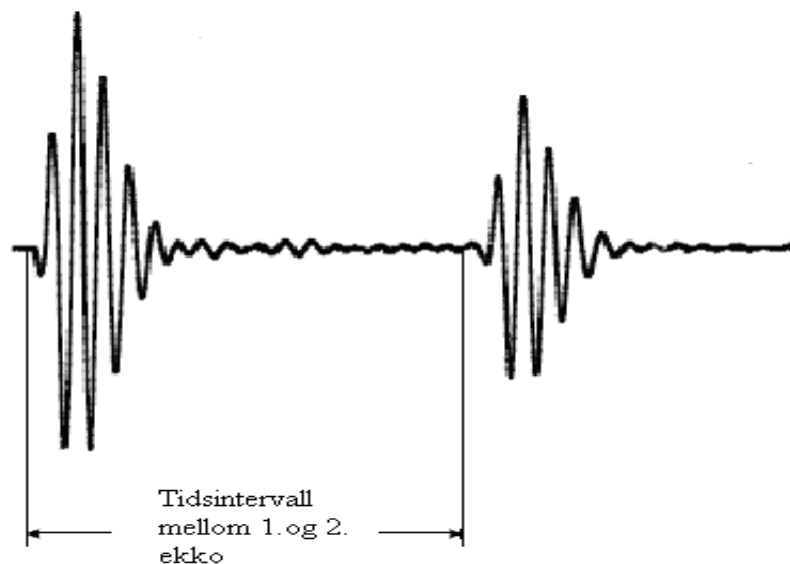
Likning 2.10

$$s = u \cdot t$$

der: s – cellelengde (m)

u – lyd hastighet ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

t – tid mellom to ekkoer/transisjonstiden (s)



Figur 2-6 Skjematisk visning av signalet med første og andre ekko

Dette er en puls-ekko⁴⁶ metode, som er en forenkling av puls-ekko-overlapp⁵¹ metoden, tidligere brukt ved Kjemisk Institutt i Bergen. Lyd hastighetsdata til vann ved vilkårlige

temperaturverdier er allerede kjent, og transisjonstiden fra våre målinger på dette systemet brukes videre til å regne ut lengden til celler som ble brukt.

For å kunne måle lydshastighet er det nødvendig å bestemme tiden, T , som lydimpulsen bruker på å forplante seg gjennom prøveløsningen i cellen. Følgende likning er brukt for å finne T , den ukjente størrelsen:

Likning 2.11
$$T = nt + a$$

der n er antall perioder, t er en periode, og a er en størrelse ”overshoot”. I dette tilfellet er tiden mellom utløsende puls og første ekko, og utløsende puls og andre ekko, målt slik at vi kan regne ut størrelsen T ⁴⁶:

Likning 2.12
$$T_x = (n_2t + a_2) - (n_1t + a_1)$$

Lydshastighet er deretter bestemt ved kalibreringsmålinger med destillert vann, og verdier for et slikt system ved forskjellige temperaturer er allerede kjent. Referansedata for hastighet til vann ved atmosfæretrykk ble tatt fra Del Grosso og Mader⁴⁹. Ved å kombinere likninger for lydshastighet til destillert vann og prøveløsningen, får vi lengden av cellen, S , kansellert (den er den samme uavhengig av type løsning), og nye likninger kommer frem⁴⁶:

Likning 2.13
$$S = v_w T_w$$

Likning 2.14
$$S = v_x T_x$$

Likning 2.15
$$v_x = v_w T_w / T_x$$

Der v_w er lydshastighet i destillert vann (tabell verdier), og T_w , T_x er målte tidsverdier mellom to ekkoer.

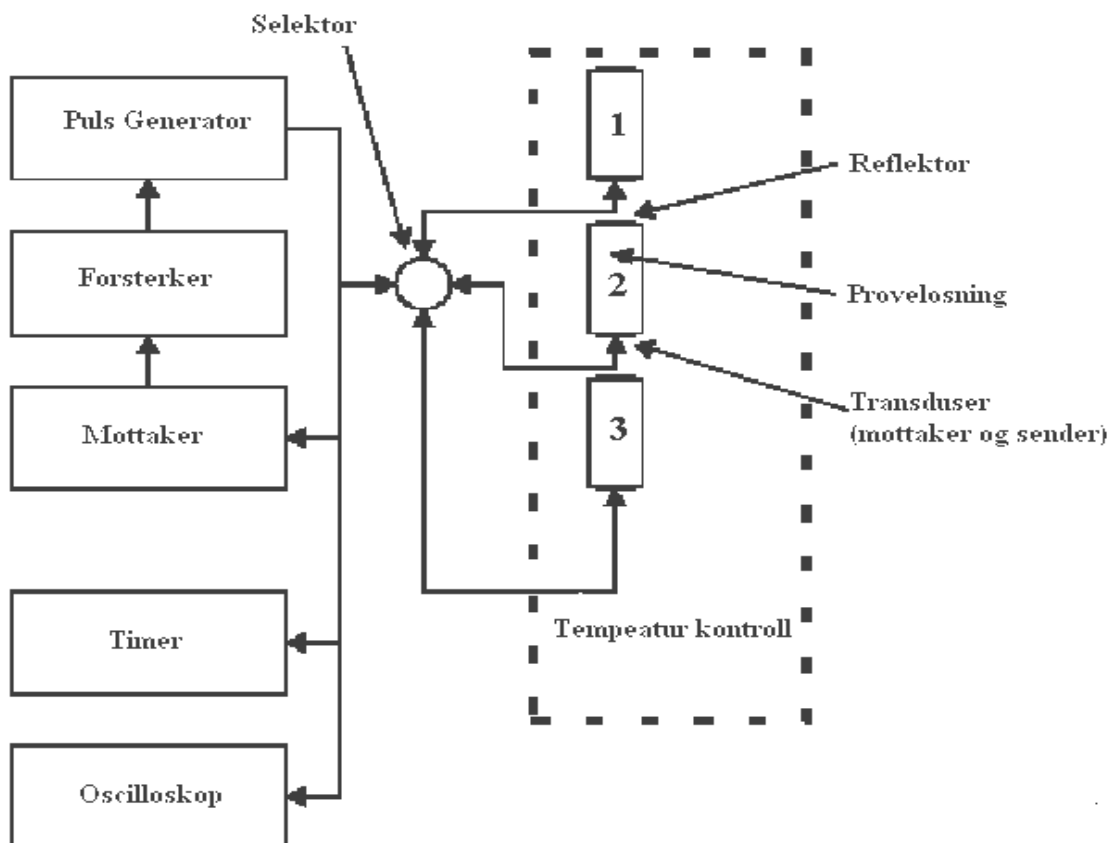
Metoden har mange positive sider, og en av de viktigste er at dens stabilitet over lang tid muliggjør en tilfredstillende reproduserbarhet. Det ble estimert at usikkerhet til metoden⁴⁶ for målinger ved 1 bar ligger på $\pm 0,005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Den absolutte nøyaktighet avhenger av type løsninger som målingene ble foretatt på. Løsninger som akustisk sett ligger nær destillert vann, ville blitt favorisert i denne metoden, mens konsentrerte løsninger ville forårsake

fenomener som demping, spredning og distorsjon av lydsignal (ekko). Disse tre fenomener bidrar til at samlet usikkerhet til metoden må vurderes på nytt for hvert system.

2.3.4 Apparat

I løpet av arbeidet med oppgaven har høytrykksultralydutstyret gjennomgått et generasjonsskifte. En del av utstyret forble uforandret, mens en vesentlig del ble byttet ut med en bedret utgave. Det ble utført målinger med begge systemer, og av den grunn blir oppsettet til begge typer utstyr presentert i de nestkommende avsnitt.

Generelt sett dreier det seg om en ansamling av instrumenter, elektroniske deler, i samspill med fin mekanikk (hydraulikk/trykksystem). Detaljert beskrivelse av henholdsvis den elektroniske og den mekaniske delen følger nedenfor. Se figur 2-7.



Figur 2-7 Blokk skjema til ultralydutstyret (1. og 2. generasjon)

2.3.4.1 Den elektroniske delen (1. og 2. generasjon)

En Philips PM 5192 pulsgenerator, 5MHz rubidium oscilloskop integrert i instrumentkretsen sender ut en elektrisk puls som blir dividert i frekvensdeler, og en ny puls med frekvens på 1000Hz blir produsert. Den elektriske pulsen fortsetter gjennom senderen til en transdusermembran, som omdanner den til trykkbølger. Det er viktig å merke seg at transdusertypen som ble brukt i dette tilfellet, er fase sensitiv⁵². Den eksiterte pulsen starter tidtakeren. Trykkbølgen sendes gjennom målecellen, og blir reflektert tilbake av reflektoren til den samme transdusermembranen. Denne gangen blir trykkbølgen omformet til et elektrisk signal i mottakeren og videreført til en forsterker. Det er viktig at mottakeren gjenkjenner det reflekterte signalet, fordi det er akkurat dette signalet som skal nå tidtakeren, og generere ny puls. Utløsende puls, og det nivå den produseres på, kan reguleres med et digitalt oscilloskop. En Phillips PM6000 timer/teller ble brukt til å måle tiden, og den ble innstilt på ett sekunds gjennomsnitt. Hele prosessen kan overvåkes på skjermvisningen til oscilloskopet. Når det er så mange ting å ta hensyn til, er det nødvendig med utstyr som kan gjøre det mulig å synkronisere forskjellige hendelser (lydeksitering, oscilloskop-triggering og tidtaking) under måling. Hele prosessen er styrt ved hjelp av en AST Bravo 386 datamaskin med IEEE-488 kontrollpanel. En skjematisk fremstilling viser et oppsett av instrumenter for lydshastighetsmålinger (Figur 2-7). Denne metoden er en modifisert PEO-metode (puls ekko overlapp), som tidligere ble brukt ved Kjemisk Institutt i Bergen. Trykktanken og konstruksjon av cellene, er detaljert beskrevet i hovedoppgaven til Asbjørn Aarflot⁵³.

2.3.4.2 Den mekaniske delen (1. og 2. generasjon)

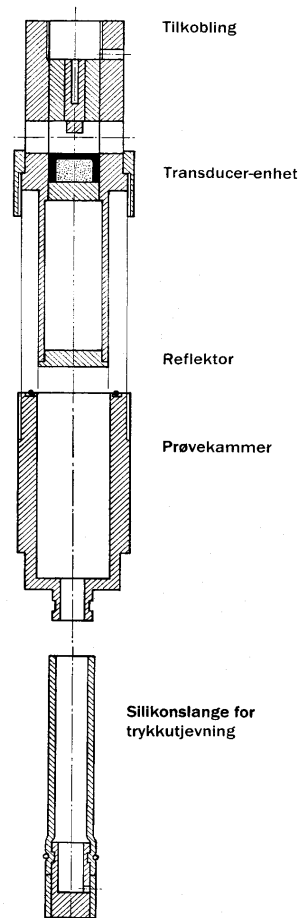
Trykksystemet bestod av håndpumpen ENERPAC 11-440, produsert av Storm-Martens, en trykksylinder i stål, et sikkerhetsmanometer, SM M/304, og P3MB trykksensor. Trykksensoren har en usikkerhet på ± 2 bar, og er parallelt koblet med et voltmeter. Signalet fra trykksensoren ble omdannet i logiske kretser i voltmeteret, som gjør avlesninger av trykket mulig. Kalibrering av voltmeteret ble utført av overingeniør Einar Høgseth. Alle komponentene var koblet sammen ved hjelp av stålrør med effektiv diameter 0,635cm. Pumpen hadde maksimalt arbeidstrykk på 2800 bar. Som trykktransmitterende middel ble det brukt destillert vann. Systemet er konstruert slik at det skal tåle arbeidstrykk opp til 2000 bar.

2.3.4.2.1 Cellene og transduser (1. generasjon)

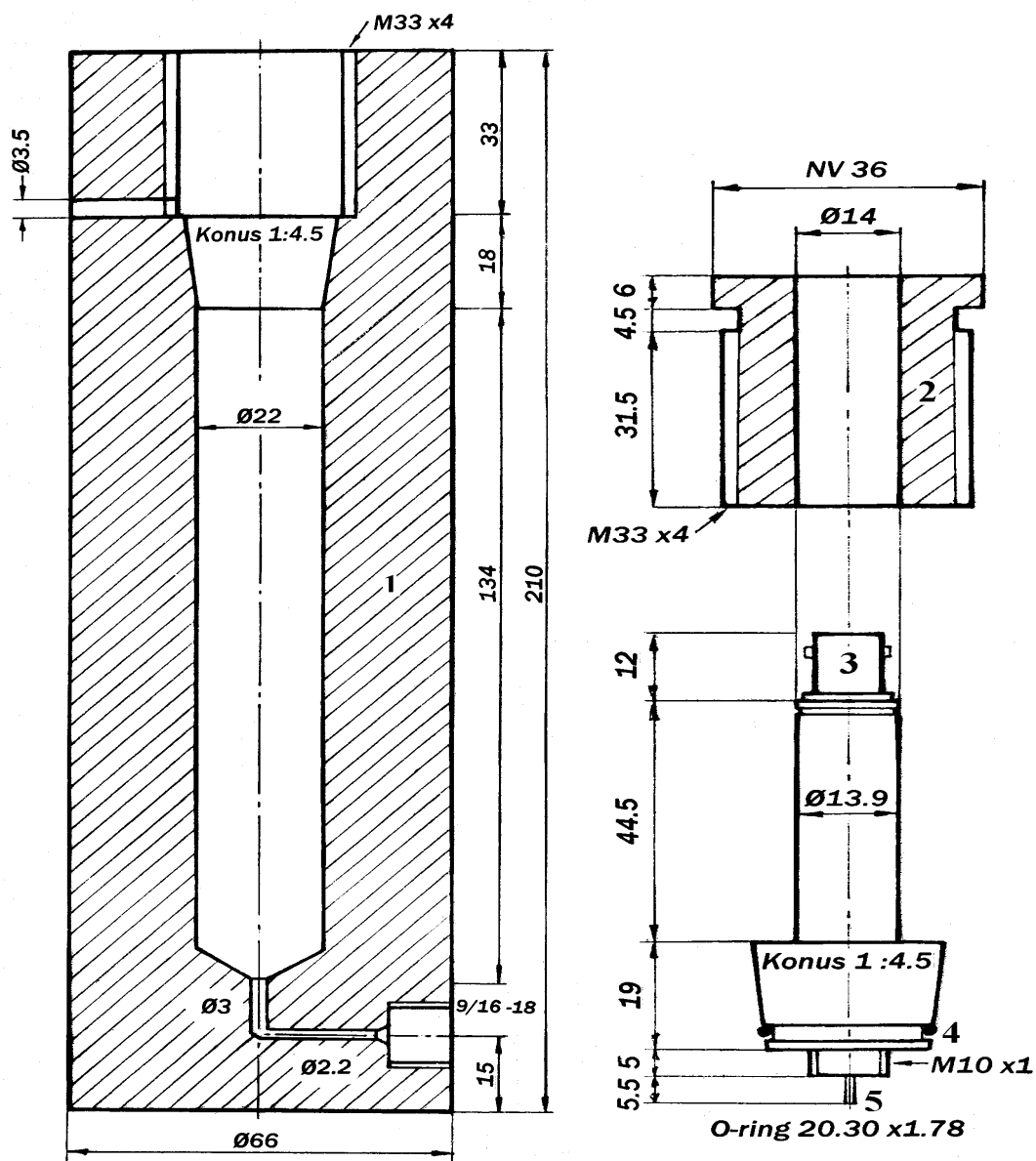
Cellene ble plassert på celleholderen, en metallstav med plass til tre celler. Celleholderen med cellene ble festet til lokket i sylindren med innebygde elektriske kontaktplugger, som sørget for at kontakten mellom elektriske ledninger fra cellene og den eksterne elektronikk-kretsen, ble opprettholdt. Bryteren på toppen av sylindrelokket sørget for at man skulle kunne veksle raskt mellom målinger på hver av de tre cellene. Transduser av typen Hottinger-Baldwin P3M ble limt på under trykk på innsiden av cellene slik at den var i direkte kontakt med testmedium. Tynt beskyttende lag av epoksy lim skulle sørge for å forhindre slitasjen av transduseren.

2.3.4.3 Cellene og transduser (2. generasjon)

Bygging av cellene ble utført på verkstedet ved Kjemisk Institutt, mens trykktanker ble bygd ved Chr. Michelsens Research i Bergen. De nye cellene (Figur 2-8) ble skrudd på atskilte cellebærere laget av rustfritt stål. Gjennom kappen til cellebæreren gikk det elektriske ledninger frem til kontakten på cellehodet. Ledningen med kontaktpluggen kunne raskt kobles opp på toppen av cellebæreren (Figur 2-9). Prinsippet med å sende og motta lydimpulser var den samme som før, men denne gangen var ikke transduseren i direkte kontakt med medium. Transduseren som er bygd av piezokeramisk materiale PZ35, Lead Metaniobate, produsert av Ferroperm AS i Danmark, var limt på en titanplate under trykk med sølvepoksyledende lim. Lydimpuls generert i transduseren ble sendt gjennom titanplaten, og videre gjennom medium frem til reflektoren. Titanplaten var trykket inn i selve cellegodset, og kontakten med det ble oppnådd ved hjelp av epoksy lim, som egner seg godt til vandige løsninger. Bakre delen av transduseren var beskyttet med silikon og epoksy lag.



Figur 2-8 Grafisk fremstilling av ny celle (konstruksjon og tegning av overingeniør Einar Høgseth)



Figur 2-9 Grafisk fremstilling av trykktanken og sylindreløkket, fra venstre. (konstruksjon og tegning av overingeniør Einar Høgseth)

Forklaring til symbolene fra figur 2-9:

- 1 – Stålsylinder
- 2 – Sylindreløkk
- 3 – Kontaktplugg for den eksterne ledningen
- 4 – Pakning (o-ring)
- 5 – Koblingen til cellen

Trykktanken rommer plass for ca. 50 ml vann, og cellene har arbeidsvolum på ca. 6ml.

2.3.5 Termostatering og temperaturmåling

2.3.5.1 1. generasjon

Celleholderen med cellene ble plassert i en trykksylinder som stod i et sylindrisk kar fylt med vann. Karet rommet ca. 50 liter vann. Rundt den indre delen av karet ble det lagt isolerende materiale, som skulle sørge for stabil vanntemperatur. Et lokk på toppen skulle forhindre eventuelt varmetap. To HetoBirkerød-termostater med forskjellig varmeeffekt (3·400W og 2000W) ble koblet i serie, der en av dem var direkte plassert i karet og den andre utenfor. Hensikten med to termostater var å oppnå god temperaturkontroll, som er av avgjørende betydning for gode målinger. De ble innstilt på henholdsvis 25,3°C og 21,1°C. God sirkulasjon av vannet ble realisert ved at inntaket til termostaten i karet ble forlenget med et metallrør. På denne måten sørget man for at vannet ble tatt opp i termostaten fra bunnen, og blåst ut på toppen av karet. De overnevnte temperaturinnstillinger på termostatene viste seg å være de riktige hvis vannivået i alle kar var ca. 2 cm fra toppen. Kjøling ble besørget av vann fra en Hetofrig kjøletermostat som sirkulerte i kopperrør i karet. Temperatur på kjølevannet var ca. 20°C. Avlesninger av temperatur i karet ble gjort ved HP2804A Hewlett-Packard kvartstermometer med usikkerhetsmargin på $\pm 0,001^\circ\text{C}$.

2.3.5.2 2. generasjon

Cellebærere med cellene ble skrudd inn i atskilte trykkamre. Trykkamrene av rustfritt stål, og deres spesifikasjoner kan ses på figur 2-9. Vannbadet med dimensjon 55x65x45cm, ble holdt til ønsket temperatur ved hjelp av seriekoblede termostater, og en kjøler beskrevet i avsnitt 2.3.5.1. Avlesninger av temperatur i vannbadet ble gjort ved hjelp av HP2804A Hewlett-Packard kvartstermometer, som var plassert på utsiden av trykktankene. Det ideelle ville vært hvis målinger av temperatur i cellene var mulig. Dette er fortsatt en stor utfordring på den praktiske siden.

Termostateringstiden ble kortet ned til ca. 30 min.

2.3.6 Fremgangsmåte ved målingene

Før en måleserie ble cellene skylt med en mild såpeløsning, og deretter grundig vasket med destillert vann. Senere ble cellene skylt, fylt med løsningen målingene skulle gjøres på, og plassert i trykksylinderen for termostatering. Cellene ble forsiktig fylt med prøveløsningen for å unngå dannelse av luftbobler som senker reproduserbarheten, og forårsaker demping av signalet. Gode målinger krever god temperaturkontroll. Det ble foretatt målinger på trykkverdier med ca. 200 bar intervaller, i intervaller fra 1-1400 bar. Termostateringstiden når cellene var blitt plassert i trykktanken, var på ca.50 minutter. Når det ønskede trykket var nådd, tok det ca. 25 minutter til temperaturen i cellen stabiliserte seg til den ønskede verdi. Et dataprogram beregnet gjennomsnittsverdi, 95 % konfidensintervall, og standardavviket av 20 paralleller. Standardavviket under målinger var ikke større enn $\pm 1,5$ ppm. Ifølge temperaturavhengigheten til lydshastigheten i vann, vil en hastighetsmåling med nøyaktighet på 1,5 ppm kreve $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$.

Etter at målingene var avsluttet, senket man trykket langsomt for at cellene kunne tas ut, og klargjøres for neste måleserie. Tørking av celler i varmeskapet anbefales ikke på grunn av stabiliteten til transduseren. Vasking av celler med sterk såpe kan forårsake ytterligere skader på overgangen mellom transduserfestet og cellegods, slik at cellelengden ikke holder seg ved like.

Den beste måten for å få cellene tørket før neste måleserie, var ved å blåse luften forsiktig gjennom dem. Transisjonstiden i vann ved atmosfæretrykk for alle cellene ble sjekket etter hver måleserie for å se om cellelengde hadde holdt seg konstant.

2.3.7 Problemer under målinger

2.3.7.1 Målinger ved høytrykk

Celler plassert i trykkammer gjennomgår en fysisk forandring, der cellelengden minker ved høyere trykk. Dette vil føre til at målte lydshastighetsverdier får høyere verdier. Denne feilen korrigeres ved å bruke en celle med referanseløsning under målinger. Her antas det at det anvendte trykket påvirker cellene like mye, og forholdet mellom prøveløsning og

referanseløsning danner grunnlag for beregning av lyd hastighet under trykk. Ut fra dette ble det beregnet en korreksjonsfaktor som videre ble brukt til å regne ut de korrekte lyd hastighetene ved de ulike trykkverdiene. Følgende formel viser forholdet mellom overnevnte løsninger:

Likning 2.16

$$v(p) = v_m(p) \cdot \frac{v^*(p)}{v_m^*(p)}$$

$v_m(p)$ og v_m^* er målt lyd hastighet til forholdsvis løsningen og rent løsningsmiddel, vann. $v^*(p)$ er den virkelige lyd hastigheten til vann. Referansedata for lyd hastighet til vann ved høyt trykk er hentet fra Wilson⁵⁴, senere korrigert av Chen og Millero⁵⁵.

Det stilles ytterligere krav til at likevektstemperaturen til begge celler følger samme type endring under målingene. Temperaturavhengighet til lyd hastighetsmålinger vil i dette tilfellet bli kontrollert ved å bruke ligningen ovenfor.

2.3.7.2 Korrosjon og ledningsevne (1. generasjon)

Tidligere ved Kjemisk Institutt i Bergen ble det benyttet Texaco Hydraulikkolje som både trykktransmitterende middel, og termostateringsmedium i høytrykksultralydutstyr. I begynnelsen av 2004 ble dette byttet ut med destillert vann. Denne oppgraderingen krevde en ny pumpe, nytt vannbad, høytrykksceller og modifisert stålrørssystem. Dette har banet vei for en del nye problemer.

En galvanisk spenning mellom ikke-rustfritt trykkammer, og rustfritt termostateringskar, har forårsaket en uønsket korrosjonsprosess. Elektriske ledninger som frakter signalet mellom cellene i termostateringskaret og kontaktpunkter, er i kontakt med vann, og er derfor utsatt for korrosjon over tid. Det forårsaker signalsvekkelse, og lavere reproduserbarhet er snart et faktum. Bruk av korrosjonsinhibitor av type "surface blocker" har vært nyttig i begynnelsen, men bivirkningen av dens bruk i form av økt ledningsevne, har bidratt til signalsvekkelse. Etter at alle alternativer var utprøvd, var det tid for et høyst nødvendig generasjonsskifte. Dette viste seg å være en av de største utfordringer på den praktiske delen av oppgaven.

2.3.7.3 Overtrykk

Påfyllingsprosedyren som står beskrevet i avsnitt 2.3.6, har en sideeffekt som er en direkte følge av konstruksjonen til cellen. Det viste seg at ved lukking av cellen ble det anvendt trykk til løsningen, og dette utgjorde en systematisk feil i målt lydshastighet som tydeligst kom frem ved 1 bar. Løsningen på dette problemet ble funnet i en enkel mekanisme der overtrykket i cellen avlastes ved hjelp av et lite hull nederst i trykkavlastningsslangen (Figur 2-8). Når cellen var ferdig fylt opp, og dens tilhørende deler skrudd sammen, ble den snudd vertikalt 180° (opp-ned), og overtrykket ble avlastet ved å slippe ut en dråpe av prøveløsningen. Det ble foretatt lydshastighetsmålinger på vannsystem ved 1 bar med og uten trykkavlastning.

2.3.7.4 Likevektstemperatur

Ultralydmålinger står i en spesielt sterk avhengighetsrelasjon med arbeidstemperatur. Ifølge Del Grosso og Mader⁴⁹ vil en endring i temperatur på 0,1K i et temperaturområde nær 298,15K føre til ca. 0,27 m·s⁻¹ endring i lydshastighet. For at gode ultralydmålinger skal være mulig å produsere, er derfor kravet om at arbeidstemperatur skal være lik likevektstemperatur til systemet ansett for å være av essensiell betydning.

Konstruksjonen til trykktankene tillater oss imidlertid ikke å måle temperatur i dem under målinger. Antagelsen om at målt temperatur er lik temperatur i trykktanken og i cellene, er derfor blitt brukt. Lang tempereringstid kan eventuelt sørge for at likevektstemperaturen innstiller seg, og antagelsen nevnt ovenfor kan anses for gyldig. I tilfellet der temperatur til vann under målinger ved atmosfæretrykk ikke har nådd likevektspunkt, men er lavere, ville dette påvirket resultatene som beskrevet nedenfor.

Beregninger av cellelengde baseres på allerede kjent lydshastighet til vann⁴⁹, 1496,687 m·s⁻¹, ved likevektstemperatur 298,15K (Likning 2.10). Lavere temperatur enn vår arbeidstemperatur 298,15K, gir lavere lydshastighetsverdier. Dette vil umiddelbart føre til at vi måler lengre transisjonstid, som bidrar til større utregnet cellelengdeverdier. Bruk av disse verdiene i videre utregning for prøveløsninger, gjør utslag på resultatene i form av høyere verdier. På grunn av sterk temperaturavhengighet⁵⁶ blir lydshastighetsverdier ved

atmosfæretrykk beregnet ved hjelp av likning 2-16. Feilen i målingene blir på denne måten minimalisert.

2.4 Usikkerhet

Det ble brukt feilforplantingsformel i tilfeller der usikkerheten i konsentrasjonene og eksperimentelle størrelser kunne regnes ut, mens i andre tilfeller ble usikkerheten estimert.

Usikkerheten i størrelsene x_i , $i=1,2,\dots,n$ anslås til δx_i . Målte verdier for x_i brukes til å regne ut $Y=Y(x_1,x_2,\dots,x_n)$. Mest sannsynlige usikkerheten i Y er da

Likning 2.17
$$\delta Y = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \cdot \delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \cdot \delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_n} \cdot \delta x_n\right)^2}$$

Standardfeil i en gjennomsnittsverdi, \bar{x} , er gitt ved:

Likning 2.18
$$S.E.(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

der n er antall målinger, og s er standardavviket til hver måling. Standardavviket er definert som:

Likning 2.19
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

I denne oppgaven ble det hovedsakelig brukt elektroniske instrumenter som har strømforsyningens mønster av kjent karakter (foreligger i deres spesifikasjoner). Det ble tatt hensyn til motstanden i elektroniske kretser, og den oppgitte usikkerheten til instrumenter når usikkerheten i termodynamiske størrelser skulle beregnes. Enkelte ganger ble usikkerheten estimert på grunnlag av kalibreringsmålinger. Usikkerheten til rådata er oppgitt i appendiks delen.

3 METODER

Forståelse av intermolekylærevekselvirkningene i vandige micellære systemer bygger hovedsakelig på informasjonsmengde ekstrahert fra målte termodynamiske størrelser, molare partielle volum og kompressibiliteter. Endring av disse to størrelser kan forklare effekter som påvirker solubiliseringprosessen. Volum og kompressibilitet, har vist seg til å være brukbare størrelser i studier av molekulære og ioniske interaksjoner i løsninger. Verdier ved uendelig fortynning anskaffer informasjon om vekselvirkninger mellom løsningsmiddel og løst stoff, samtidig som konsentrasjonsavhengighet vil reflektere interaksjoner mellom molekyler av løst stoff. Det partielle molare volum av organiske stoffer i løsningen er sammensatt av et indre volum, og et annet som karakteriserer interaksjoner mellom løsningsmiddel og løst stoff (Likning 3.1).

Likning 3.1

$$V_2^0 = V_{indre} + V_{solute-solvent}$$

Det indre volum utgjør det største bidraget til det partielle molare volum og er inkompressibelt. Den partielle molare kompressibiliteten vil i dette tilfellet reflektere kun løsningsmiddel-løst stoff interaksjoner, mens kompressibiliteten av det indre volum blir tilnærmet lik null. Dette gir en god grunn til å tro at den partielle molare kompressibiliteten er brukbart verktøy for studier av vekselvirkninger i vandige løsninger.

Denne delen av oppgaven presenterer enkeltvis termodynamiske størrelser av interesse som er blitt brukt i våre modeller, og setter dem i en større sammenheng.

3.1 Det partielle molare volum

Det partielle molare volum for en komponent j i en blanding, er definert ved endringen i det totale volum per mol stoff når en liten mengde, dn , av j blir tilsatt⁵⁷ (Likning 3.2). Intermolekylære krefter forandrer seg som en konsekvens av endringen i sammensetningen til blandingen (tilsats av dn_j).

Likning 3.2

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}$$

der: V_2 - det partielle molare volum til oppløst stoff ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

V - det totale volum (cm^3)

n_1, n_2, \dots - mol av komponenter i blandingen (mol)

T - temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

p - trykk (bar)

Likning 3.2 i sin nåværende form har veldig liten praktisk betydning, og må deretter modifiseres. Derfor velger man å gå veien om en ny størrelse, tilsynelatende molart volum, V_{ϕ} , (for utledning av V_{ϕ} , se likninger 3.3-3.6).

For et vilkårlig tokomponentsystem er både V_1 og V_2 , ifølge Reis⁵⁸, Lewisiske partielle molare størrelser, og volumet til en slik løsning er gitt ved Eulers teorem:

Likning 3.3

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

der V er det totale volum, V_1 er det molare volum for løsningsmiddel, V_2 er det partielle molare volum for komponent 2, og n_1 og n_2 er antall mol for henholdsvis løsningsmiddel og løst stoff. Likning 3.3 kan uttrykkes ved å bruke molart volum av rent løsningsmiddel, og vi får da:

Likning 3.4

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_{\phi,2}$$

der $V_{\phi,2}$ er tilsynelatende molart volum av oppløst stoff definert av Harned og Owen⁵⁹. Omorganisering av likning 3.4 gir et direkte uttrykk for tilsynelatende molart volum:

Likning 3.5

$$V_{\phi,2} = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2}$$

Det tilsynelatende molare volum for det oppløste stoffet, kan regnes ut fra måledata av tetthet til løsninger med kjent konsentrasjon. Innføring av masse og tetthet for volumstørrelser i likning 3.5, har Harned og Owen⁵⁹ kommet frem til følgende uttrykk for V_ϕ :

Likning 3.6

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho_0\rho} + \frac{M_2}{\rho}$$

der: ρ - løsningsens tetthet ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ρ_0 - tettheten til det rene løsningsmiddelet ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

m - molaliteten til løsningen ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

M_2 - molvekten til solubilisatet, alkohol ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ved å måle tettheten og regne ut V_ϕ for en serie løsninger med ulik konsentrasjon, kan det tilsynelatende molare volum ved uendelig fortynning, V_ϕ^0 , bestemmes ved ekstrapolasjon, $m \rightarrow 0$. Forholdet mellom partielt og tilsynelatende molart volum er gitt ved følgende likning⁶⁰:

Likning 3.7

$$V_2 = V_\phi + m \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m} \right)$$

Det kommer frem av likning 3.7 at ved uendelig fortynning, $\partial m \rightarrow 0$, blir $V_2 = V_\phi$. Dette gjør det mulig å finne det partielle molare volum for et løst stoff A ved å plote V_ϕ mot m_A , og anvende lineær regresjon.

Derivasjon av likning 3.2 med hensyn på n_2 (for to komponentssystem), gir uttrykket for det partielle molare volum til komponent 2 i løsningen:

Likning 3.8

$$V_2 = -\frac{1000 + mM_w}{\rho^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right) + \frac{M_w}{\rho}$$

Der: M_w – molekylvekt til det oppløste stoffet ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m – molalitet til det oppløste stoffet ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

ρ - tettheten til løsningen ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Testsystemet setter begrensninger for hvilken metode er best å anvende. Likning 3.8 er brukt i denne oppgaven for utregninger av det partielle molare volum.

3.2 Den partielle molare kompressibiliteten

Den partielle molare kompressibilitet, K_2 , for en komponent i blandingen, beskriver endringen i det partielle molare volum, V_2 , som følge av endring i trykket, Δp . K_2 defineres som følger⁶¹:

Likning 3.9

$$K_2 = - \left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_{T, n_1}$$

der: K_2 – den partielle molare kompressibiliteten til oppløst stoff ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)

V_2 – det partielle molare volum av komponent j ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

p – trykk (bar)

T – temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

Slik som det fremgår av likning 3.9 er det vanskelig å måle nøyaktig V_2 som funksjon av trykk, og av den grunn velger man å ta i bruk tilsynelatende molar kompressibilitet, K_ϕ , som er definert ved:

Likning 3.10

$$K_\phi = - \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial p} \right)_T = \frac{1000(\kappa_T - \kappa_{T,0})}{m\rho_0} + \kappa_T \cdot V_\phi$$

der: V_ϕ - det tilsynelatende molare volum ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

m – molaliteten til prøven ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

κ_T - den isoterme kompressibiliteten til prøven (bar^{-1})

$\kappa_{T,0}$ – den isoterme kompressibiliteten til løsningsmiddel (bar^{-1})

ρ_0 - tettheten til løsningsmiddel ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Det er viktig å understreke at denne størrelsen er tilsynelatende isotermisk molar kompressibilitet, $K_{\phi,T}$. Den isoterme kompressibiliteten, κ_T , er definert som vist likning 3.11:

Likning 3.11

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

Beregning av $K_{\phi,T}$ krever stor presisjon under målinger av isotermisk kompressibilitet, κ_T , til oppløst stoff. Så langt har det blitt gjort noen få forsøk på direkte målinger av isoterm kompressibilitet til solubilisat. Praktiske begrensninger knyttet til eksperimentell utførelse forårsaker unøyaktige målinger som forhindrer en i å kunne produsere pålitelige data som er tilstrekkelig gode til å foreta en fullverdig analyse av løsningen. Derfor kan ikke likning 3.11 anvendes i den form som den foreligger nå. Av den grunn velger man å benytte seg av isentropisk kompressibilitet, κ_S , som lar seg måle med stor presisjon (avsnitt 3.3).

K_{ϕ}^0 regnes ut ved å ekstrapolere grafen til K_{ϕ} mot molalitet når $m \rightarrow 0$. Relasjon mellom K_2 og K_{ϕ} , beskrives ved følgende likning:

Likning 3.12

$$K_2 = K_{\phi} + m \left(\frac{\partial K_{\phi}}{\partial m} \right)$$

Likning 3.12 viser at ved uendelig fortynning, $\partial m \rightarrow 0$, og det følger at $K_2 = K_{\phi}$.

Når likning 3.9 deriveres med hensyn til m (molalitet til oppløst stoff), fåes følgende likning for K_2 :

Likning 3.13

$$K_2 = \frac{1000 + mM_w}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m} \right) + \kappa_s V_2$$

Legg merke til at likning 3.13 opererer med isentropisk kompressibilitet, κ_S , istedenfor isotermisk kompressibilitet, κ_T .

3.3 Ultralyd

Lydhastighet gjennom væske er relatert til to størrelser, tetthet, ρ , og adiabatisk eller isentropisk kompressibilitet, κ_S . Den isentropiske kompressibiliteten betegner kompressibiliteten av hele systemet, og er gitt ved Newton-Laplace likning:

Likning 3.14
$$\kappa_S = \frac{100}{\rho \cdot u^2}$$

der: u – lydhastighet i løsningen ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

κ_S – den isentropiske kompressibilitet (bar^{-1})

ρ - tetthet til løsningen ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Målinger av lydhastighet gjennom medium fører derfor frem til tilsynelatende isentropisk molar kompressibilitet, $K_{\phi,S}$ eller i vårt tilfellet til isentropisk partiell molar kompressibilitet $K_{2,S}$. Ideelt sett ville en foretrekke isotermisk tilsynelatende molar kompressibilitet, $K_{\phi,T}$, og det er mulig å konvertere isentropisk, κ_S , til isotermisk kompressibilitet, κ_T .

Forholdet mellom disse to størrelser er gitt i likning 3.15.

Likning 3.15
$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{\alpha^2 T}{\sigma_p}$$

der α - ekspansibilitet (K^{-1})

T – temperatur (K)

σ_p - den spesifikke varmekapasiteten ($\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}$)

Ut fra likning 3.15 kommer det frem at isotermisk kompressibilitet er større enn den isentropiske. Det har også sin grunn at i et adiabatisk system vil temperaturen øke med trykket, og føre til en ekspansjon som motvirker kompresjonen. For å kunne finne sammenheng mellom trykk og lydhastighetsdata fra høytrykksmålinger, er det nødvendig å se

nærmere på relasjonen mellom isotherm (konstant temperatur) og isentropisk kompressibilitet (konstant entropi).

3.4 Tetthet som funksjon av trykk

Tetthetsverdier til løsninger ved høyt trykk ble ikke oppnådd ved direkte målinger, men ble regnet ut etter modellen som er vist i dette avsnittet. For å kunne beregne tettheten kreves det å kjenne til adiabatkonstanten, γ , ved atmosfæretrykk, 1 bar. Den ble regnet ut ved hjelp av likning 3.16,

Likning 3.16

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\kappa_S + \frac{\alpha^2 T}{\sigma_P}}{\kappa_S}$$

mens adiabatkonstanten til løsninger ved høyere trykk ble regnet ut ved:

Likning 3.17

$$\gamma(p) = \gamma(1) - \gamma_0(1) + \gamma_0(p) \text{ når } \frac{d\gamma}{dp} = \frac{d\gamma_0}{dp}$$

der γ_0 er adiabatkonstant til vann, og γ er adiabatkonstant til løsningen. Vannverdier har blitt hentet fra Chen, Fine og Millero⁶². Antagelsen at γ til løsningen endrer seg like mye med trykket som γ_0 for referanseløsningen, gir følgende likning:

Likning 3.18

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial p}\right)_T = \frac{100\gamma(p)}{u(p)^2} - \frac{100\gamma_0(p)}{u_0(p)^2} = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3$$

Integrasjon av likning 3.17 med hensyn til p, fører til følgende uttrykk:

Likning 3.19

$$\rho(p) - \rho(1) - [\rho_0(p) - \rho_0(1)] = a_0 p + \frac{1}{2} a_1 p^2 + \frac{1}{3} a_2 p^3 + \frac{1}{4} a_3 p^4$$

Høyre siden av likning 3.19 er et resultat av at differansen mellom $\frac{100\gamma(p)}{u(p)^2} - \frac{100\gamma_0(p)}{u_0(p)^2}$ plottes mot p , og en tredjegradsfunksjon tilpasses som deretter integreres med hensyn til p (Likning 3.20).

$$\textbf{Likning 3.20} \quad \rho(p) = \int_{p=1}^p (a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3) dp = \rho(1) + a_0 p + \frac{1}{2} a_1 p^2 + \frac{1}{3} a_2 p^3 + \frac{1}{4} a_3 p^4$$

Tetthet som funksjon av trykk $\rho(p)$ kan da regnes ut ved hjelp av likning 3.19. Når tettheten til løsningen er kjent ved alle aktuelle trykk, kan størrelser som partielt molart volum, V_2 , og partiell molar kompressibilitet, K_2 , regnes ut.

3.5 Ekspansibilitet

Ekspansibilitet, α , kan uttrykkes som funksjon av volum eller tetthet:

$$\textbf{Likning 3.21} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{eller}$$

$$\textbf{Likning 3.22} \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

Store α -verdier indikerer at volum til prøveløsningen responderer sterkt på temperaturforandring. Ekspansibilitet kan ideelt sett regnes ut ved å anvende lineær regresjon på data fra tetthetsmålinger ved forskjellige temperaturverdier (Likning 3.22). Metoden er derimot utsatt for store feil som skyldes for få målepunkter. En alternativ metode for beregning av ekspansibilitet drar nytte av differansen mellom tetthetsverdier til løsningen og vann. Dette forholdet er uttrykt ved følgende likning:

Likning 3.23
$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial \rho^0}{\partial T}\right) = -\alpha \cdot \rho + \alpha^0 \cdot \rho^0$$

Likning 3.23 kan skrives om på følgende måte:

Likning 3.24
$$\left(\frac{\partial(\rho - \rho^0)}{\partial T}\right) = -\alpha \cdot \rho + \alpha^0 \cdot \rho^0$$

I denne oppgaven er ekspansibilitetsdata og adiabatkonstant til vann ved 298,15K, hentet fra Handbook of Chemistry and Physics⁶³. Ekspansibilitetsdata til ren SDS og 1-heksanol solubilisert i SDS-løsninger, har blitt beregnet fra rådata hentet fra Mo⁶⁴.

4 RESULTATER OG DISKUSJON

Denne delen av oppgaven presenterer resultater fra eksperimentelle metoder, og deres vurderinger i denne rekkefølgen:

- 1) Resultater fra testing og kalibreringsprosedyrer av høytrykkssystemet med evaluering
- 2) SDS i vandig løsning (postmicellær region, $CMC < c_{\text{surfaktant}}$)
 - a) SDS i vann ved atmosfæretrykk, 1 bar
 - b) SDS i vann som funksjon av trykk i intervall 1-1400 bar
- 3) Solubilisering av 1-heksanol i SDS-løsninger (postmicellær region, $CMC < c_{\text{surfaktant}}$)
 - a) Solubilisering av 1-heksanol i SDS-løsninger som funksjon av trykk i intervall 1-1400 bar

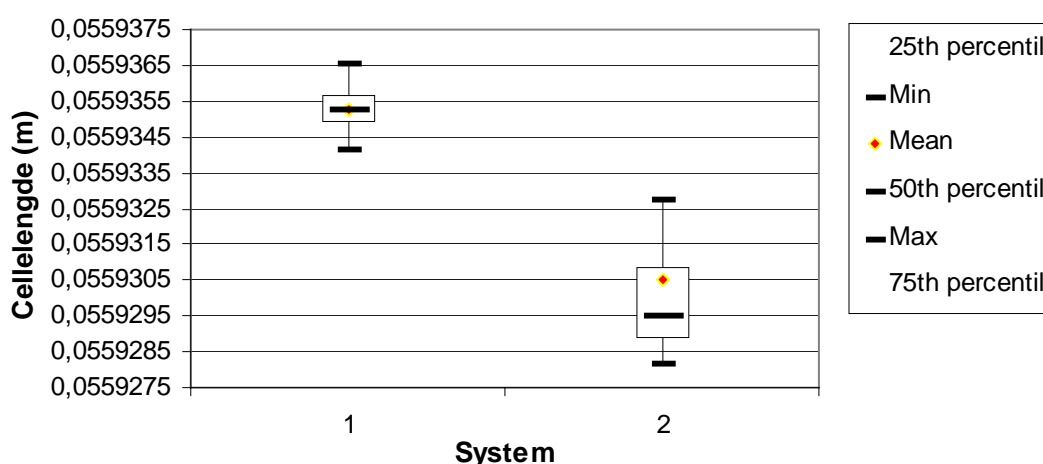
4.1 Kalibreringsmålinger for det nye utstyret

4.1.1 Testmålinger av nye celler ved atmosfæretrykk, 1bar

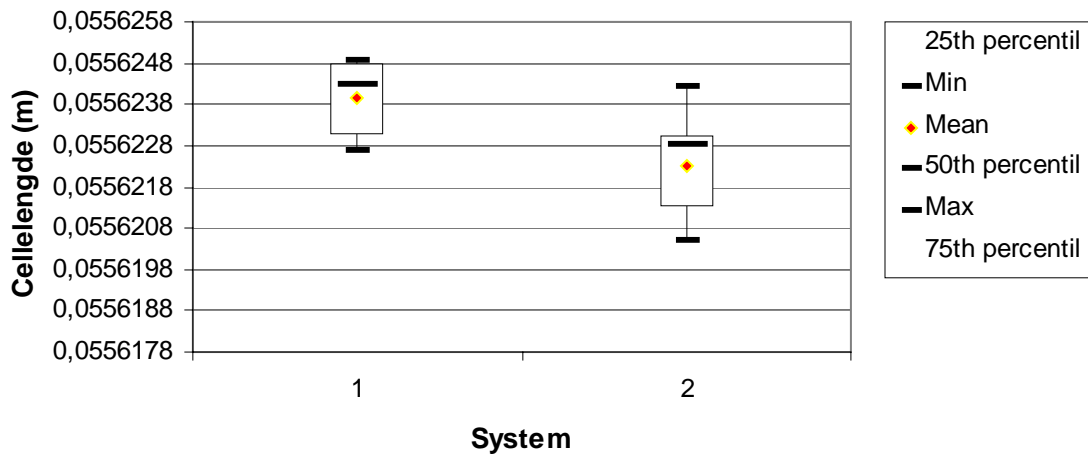
På dette stadium i arbeidet ble det gjort testmålinger på nye celler, for å kunne fastsette deres presisjon og reproduserbarhet. Det er snakk om et tidlig stadium i utviklingsprosessen, som bestod i å avdekke mulige konstruksjonsmangler ved cellene, og deretter foreta nødvendige forbedringer. Rådata fra testseriene finnes i appendiks I.

I alle måleseriene ble det brukt destillert vann, og målingene ble foretatt ved 298,15K. De første målingene har vist indikasjoner på at målt transisjonstid ved atmosfæretrykk, 1 bar, har hatt verdier av snarere tilfeldig enn tydelig klart mønster (dårlig presisjon og nøyaktighet). Det resulterte i ulike verdier for beregnet cellelengde. Uregelmessigheter kunne forklares ved overtrykket som ble anvendt på testløsningen ved lukking av cellen. Dette er i så fall tegn på en konstruksjonssvakheter som krevde en oppklaring. Hypotesen forlangte en praktisk løsning (avsnitt 2.3.7.3).

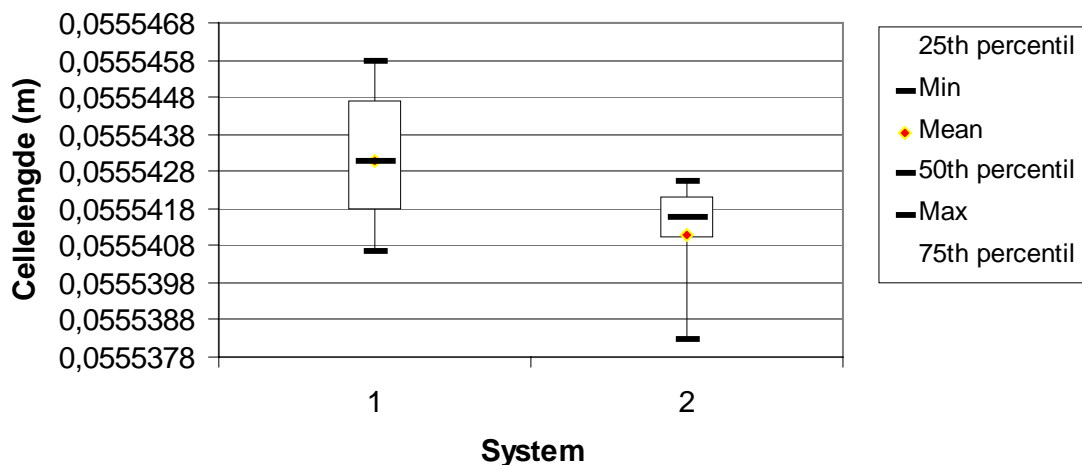
Nye målinger ble foretatt på samtlige celler. Resultater fra måleserier, med og uten trykkavlastning, med betegnelser 1 og 2 henholdsvis, er vist i form av boksdiagram i figur 4-1, 4-2, 4-3. De er basert på 13 målinger for hver celle. Forklaringer til betegnelser i figurene nedenfor finnes i appendiks I.



Figur 4-1 Beregnet cellelengde for celle 1 med (1) og uten trykkavlastning (2) ved 298,15K og 1 bar



Figur 4-2 Beregnet cellelengde for celle 2 med (1) og uten trykkavlastning (2) ved 298,15K og 1 bar



Figur 4-3 Beregnet cellelengde for celle 3 med (1) og uten trykkavlastning (2) ved 298,15K og 1 bar

Det kommer tydelig frem av plottene at dataspredning eller differensen mellom maksimum og minimum verdier for beregnet cellelengde, er større for system 2 (uten trykkavlastning) enn for system 1 (med trykkavlastning). Konklusjonen er gyldig for alle cellene. Gjennomsnittsverdier for celle 1 og 2 for system 2, er sterkt påvirket av ekstreme verdier. Lignende effekt er imidlertid registrert for system 1, men i noe mindre grad.

Dette bekrefter at trykkavlastningsmekanismen har bidratt til en større grad av kontroll for målinger foretatt ved 1 bar. Forklaringen på at beregnet gjennomsnittscellelengde (betegnelse

mean i foregående figurer), er lavere for system 2, ligger i at ved økt trykk forkortes transisjonstiden. Proporsjonalitetsforholdet mellom transisjonstid og cellelengde fra Likning 2.10, utfyller forklaringen. Større spredning av data for system 2, kan oppfattes som en tilfeldighet forårsaket av ulik mengde anvendt trykk under lukking av cellen. Målingene som i dette tilfellet ble regnet for å være tatt ved atmosfære trykk, 1 bar, viste seg å ha verdier systemet skulle hatt ved høyere trykk. Etter implementering av trykkavlastingsmekanismen, var reproduserbarheten til utstyret betraktelig forbedret. Reproduserbarhet beregnet på grunnlag av kalibreringsmålinger ved atmosfæretrykk med trykkavlasting, var 0,04m/s, 0,05 m/s og 0,07m/s for henholdsvis celle 1, 2, og 3.

Tolkning av data fra testmålinger ble foretatt ved hjelp av deskriptiv statistikk. Begrunnelsen ligger i at utvalget av data ikke var stort nok til å kunne anvende antagelser som er gyldig for normal fordeling⁶⁵.

4.1.2 Kalibrering av celler ved høytrykk

Etter at testmålinger ved atmosfæretrykk var gjort ferdig, gjenstod det å foreta kalibrering av celler ved høyere trykk. Det ble utført målinger med destillert vann ved 298,15K arbeidstemperatur. Det aktuelle intervallet var 1-1400 bar. Antagelsen at lengden av cellene varierer likt med trykk, skulle nå bli testet (se avsnitt 2.3.7.1). Avlesninger av transisjonstiden ved intervaller på ca. 200 bar ble registrert. Det ble sett på innbyrdes forhold mellom avlest tid ved ulike trykk for tre celler, og cellene imellom (Likning 4.1).

Likning 4.1

$$\frac{t_1}{t_{200}}, \frac{t_{200}}{t_{400}}, \frac{t_{400}}{t_{600}}, \dots, \frac{t_{1200}}{t_{1400}}$$

Vanskeligheter med å oppnå identiske trykkverdier for hver måleserie, har tvunget oss til å velge sammenlignbare nivåer for hele datasettet. Hele tohundretallsverdier for trykk i intervallet 1-1400 bar, ble valgt ut for vurdering. En graf av transisjonstid mot trykk ble plottet, og tiden ved ønskede trykkverdier ble funnet ved å interpolere på grafen. Det ble foretatt tredjegradskurvetilpasning i intervaller $1 \leq p \leq 600$ bar, og $600 < p \leq 1400$ bar. Denne metoden er beskrevet i avsnitt 4.1.3. Seks måleserier for hver celle danner grunnlaget for denne analysen. Tabell 4-1 viser beregnet forhold mellom transisjonstid for ulike

trykkverdier. Følgende betegnelser ble brukt i presentasjon av resultater for overnevnte forhold: T_a for $\frac{t_1}{t_{200}}$, T_b for $\frac{t_{200}}{t_{400}}$..., og T_g for $\frac{t_{1200}}{t_{1400}}$.

Tabell 4-1 Beregnet forhold for transisjonstiden ved ulike trykkverdier for tre celler der

$t_1, t_{200}, \dots, t_{1400}$ er tiden ved henholdsvis 1bar, 200bar, ..., 1400bar, og $T_a = \frac{t_1}{t_{200}}$, $T_b = \frac{t_{200}}{t_{400}}$,

$T_c = \frac{t_{400}}{t_{600}}$, ..., $T_g = \frac{t_{1200}}{t_{1400}}$ er forholdet imellom.

Forhold	Celle 1	Celle 2	Celle 3
T_a	1,02218±0,00002	1,02218±0,00002	1,02218±0,00002
T_b	1,02195±0,00001	1,02196±0,00001	1,02197±0,00001
T_c	1,02154±0,00002	1,02152±0,00002	1,02152±0,00002
T_d	1,02122±0,00002	1,02123±0,00001	1,02123±0,00003
T_e	1,02036±0,00002	1,02035±0,00002	1,02036±0,00002
T_f	1,01959±0,00001	1,01958±0,00003	1,01957±0,00001
T_g	1,01932±0,00001	1,01933±0,00002	1,01933±0,00002

Det var nødvendig å foreta en slik vurdering siden cellene var nye og ubrukte. Her ble det sett på forholdet mellom transisjonstiden ved ulike trykk samtidig som cellelengde-begrepet har blitt holdt utenfor. Begrunnelsen ligger i at hvis dette forholdet holdt seg konstant for alle cellene i de gitte intervallene, skulle dette implisere at cellelengden til samtlige celler gjennomgår en og samme type forandring under trykk. Fra tabell 4.1 ser vi at verdiene for T_a , T_b , ..., og T_g for celle 1, 2 og 3 holder seg innenfor feilmargin på ±0,00003. En så stor feil ville ført til ca. 0,04m/s i utregnet lydshastighet. Det ble sett bort fra feilen som tilskrives metoden for kurvetilpasning, siden størrelsen til den ikke er utslagsgivende i disse beregninger. Det er blitt tatt hensyn til driften i den elektroniske delen av utstyret. Resultatene viser følgelig at antagelsen som ble brukt i utgangspunktet er bekreftet.

Måleserier brukt i denne vurderingen ble gjort ved jevne mellomrom i løpet av en tre måneders periode for å kunne se den langsiktige effekten av trykk på cellene. Slitasjeeffekten var merkbar etter en kort stund ved bruk av gamle celler.

4.1.3 Kurvetilpasningsmetode

Problemer med å foreta høytrykksmålinger ved like trykkverdier for alle måleseriene har økt behov for å finne sammenlignbare nivåer. Målet var å finne en polynomisk funksjon slik at summen av kvadrater til avviket, residualer, mellom funksjonen og rådata var minst mulig. Dette er et eksempel på minste kvadraters metode anvendt på en polynomisk funksjon. Beregnede data ble tilpasset en polynomisk funksjon av tredje grad, som er delt opp i to trykkintervaller, $1 \leq p \leq 600$ bar og $600 < p \leq 1400$ bar, fremfor hele intervallet, $1 \leq p \leq 1400$ bar. Følgende ble gjort med alle størrelser som ble brukt i utregninger: tetthet, isentropisk kompressibilitet, adiabatkonstant, partielle molare volum og kompressibilitet, og i vurderinger knyttet til test- og kalibreringsmålinger i avsnitt 4.1.2. Lydhastighetsverdier til vann som er hentet fra Chen og Millero⁵⁵ i appendiks VII, er derimot tilpasset to intervaller: $1 < p \leq 500$ bar, og $500 < p \leq 1400$ bar.

Metoden er representert med følgende likning:

Likning 4.2
$$R = \sum_i^N [y_i - f(x_i)]^2,$$

der $f(x_i)$ er verdien til $f(x)$ for et punkt i i et datasett med N punkter, og R er residual funksjon. Det ble brukt programverktøy Mathcad for å finne best tilpassning.

4.1.4 Evaluering av høytrykksutstyret

4.1.4.1 Celler og transduser (1. generasjon)

Trykktransdusertype, Hottinger-Baldwin P3M, benyttet i dette systemet var direkte utsatt for trykk, og slitasjeeffekten på den var av betydelig karakter etter en kort stund. Selv om overflaten av transduseren er beskyttet med epoxylag, hadde den erodert med tiden, og forårsaket at beregnet cellelengde ikke har holdt seg stabil (gjør lengre cellelengde). Det ble oppdaget at under målinger av konsentrerte løsninger ble et tynt lag av stoffet fra løsningen avsatt på transduseren (gjør cellelengden kortere). Det ble foretatt rengjøring av transduseren med en mild såpeløsning. Transduseren var i direkte fysisk kontakt med medium, og svelling, som var en direkte årsak, svekket dens stabilitet ytterligere, og dermed sank reproduserbarheten.

Det stilles ytterligere krav til parallellismen mellom transduserplate og reflektorplate, slik at vinkelen mellom de to skal være mye mindre enn $\tan^{-1}\lambda/D^{50}$ (D-avstanden imellom). Vi hadde ikke mulighet til å teste dette, men anser det som en mulig feilkilde pga. at cellen ble skrudd sammen etter rengjøringen der dette kravet muligens ikke ble overholdt. Dette kunne ha forårsaket fasekansellering, som ville gitt utslag på målingene i form av betydelig svekket eller forstyrret signal. I verste tilfelle ville ikke første ekko dukket opp på skjermen.

4.1.4.2 Celler og transduser (2. generasjon)

Den siste generasjon av høytrykksutstyret er et resultat av langvarige erfaringer, etterfulgt av igangsetting av gjennomførbare ideer. Etter en lang periode med testing, har utstyret mange vesentlige forbedringer. Nye celler har en konstruksjonsfordel vedrørende påfyllingsprosedyren og rengjøringsprosessen. Det er lett å oppdage bobledannelse under påfylling, og fremkommeligheten er upåklagelig under rengjøringen. Mindre volum til trykk tanken og betydelig kortere rørsystem, gjør det lettere og fortere å anvende trykket. Termostateringstiden er kortet ned til 30 minutter. Den kompakte utformingen av celler har fjernet tvil om lineariteten mellom transduser og reflektor. Fenomener som svelling og

erosjon av det øverste laget av transduseren, er også eliminert ved å plassere transduseren bak en titanplate, og på denne måten atskille den fysisk fra testmedium.

Testmålinger foretatt ved atmosfæretrykk (1 bar) og høytrykk, viser at reproduserbarhet er bedre enn henholdsvis 0,03 m/s og 0,07 m/s. Det er derimot grunn til å tro at slitasjeeffekten begynner å vise tydelig tegn etter en stund med bruk av celler ved høytrykk.

Lydhastighetsverdiene oppnådd i oppgaven er ikke absolutte, men relative verdier til referansesystemet, destillert vann. Høytrykksutstyret utsettes for stor påkjenning under langvarig bruk slik at slitasjeeffekten er merkbar etter en stund. En faktor som bærer preg av ustabilitet er det uheldige sluttproduktet. Det er derfor en grunn til å tro at systematisk feil var til stede i den siste måleserien.

Den mest optimale løsningen ville vært å plassere transduseren utenfor tryktanken. Da ville trykkslitasjen vært minimal, og "levetiden" til cellene ville blitt betraktelig forlenget. Denne praktiske løsningen er den største utfordringen i nestkommende generasjoner av høytrykksultralydutstyr. Begrensninger knyttet til denne typen utforming av utstyret, er knyttet til signalspredning og demping gjennom konstruksjonsmateriale, som setter krav til både tykkelse og diameteret til transduseren. På den annen side er riktig valg av materialer og deres dimensjoner, som brukes til konstruksjon av trykkutstyret, av essensiell betydning.

4.1.4.3 Stabilitet til vannbad

Gode ultralydmålinger krever god temperaturkontroll. For å kunne teste stabiliteten til vannbadet som skulle sørge for jevn temperatur utover målinger, ble det foretatt målinger i to ulike vannbad. Det er snakk om et vannbad der trykkamrene til høytrykket er plassert, og et testvannbad som ellers er brukt til lydhastighetsmålinger ved atmosfæretrykk. Det sistnevnte vannbadet regnes for å ha bedre temperaturkontroll. Temperaturen i begge bad, ble målt ved hjelp av HP2804A Hewlett-Packard kvartsternometer (se avsnitt 2.3.5). Det viste seg at vannbadet til høytrykksutstyret hadde større temperaturfluktuasjoner enn testvannbadet. En av årsakene kan være at temperaturføleren var direkte utsatt for vannstrømmen som sørget for god sirkulasjon av vannet i karet. Resultatene fra lydhastighetsmålinger i begge vannbad viser derimot ikke signifikante forskjeller.

4.1.4.4 Trykksensor

P3MB trykksensor med usikkerhet på ± 2 bar koblet parallelt med voltmeteret, har blitt brukt til kontroll og avlesning av trykk (se avsnitt 2.3.4.2). Det er viktig å bemerke seg at lydshastighet til vann er veldig sensitiv for forandringer av trykk ($0,17 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ i intervall $1 < p \leq 500$ bar, og $0,16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ i intervall $500 < p \leq 1400$ bar). Endring av lydshastighet som funksjon av trykk er enda større for systemet av vår interesse og kan anslås til å være på ca. $0,19 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for de mest konsentrerte løsningene. En feil trykkavlesning med 1 bar, ville føre til at størrelsen på feilen betydelig overskrider usikkerheten ved cellene, $\pm 0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (se avsnitt 4.1.4.2). Dette kan utgjøre et signifikant bidrag til usikkerheten i målingene. Feilen er vanskelig å detektere siden det er en iboendeegenskap til trykksensor. Det kan tenkes å bytte ut nåværende trykksensor med en som er mer følsom (mindre usikkerhet).

4.2 SDS i vandig løsning

4.2.1 SDS i vandig løsning ved atmosfæretrykk, 1 bar

En måleserie bestående av fire SDS-løsninger med konsentrasjoner^{*}: 0,050m, 0,075m, 0,100m og 0,150m, danner grunnlaget for denne analysen. Det ble utført tetthets- og lydshastighetsmålinger ved atmosfæretrykk. Disse data ble benyttet til å beregne det partielle molare volum, V_2 , den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, $K_{2,S}$, og den partielle molare isotermiske kompressibiliteten $K_{2,T}$. Beregning av overnevnte partielle molare størrelser står beskrevet i avsnitt 3.1 og 3.2. Appendiks II inneholder data for dette systemet. Tabell 4-2 presenterer partielle molare størrelser ved uendelig fortykning av SDS i miceller ekstrapolert til uendelig fortykning ved 1 bar og 298,15K på grunnlag av fire punkter. I utregningen av V_{mic}^0 ble det brukt et femte punkt, tetthetsverdier for vann, for å holde kontroll over stigningen til kurven, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$.

Verdiene funnet ved atmosfæretrykk er sammenliknet med resultater fra Mo, Gjerde og Puntervold⁶⁶, som er basert på 13 målinger i konsentrasjonsområde $CMC < c_{surfaktant} < c_{0,20m}$. De står også oppført i tabell 4-2. Sammenlikning av verdier fra tabell 4-2 bekrefter at selv med få målepunkter er konsistensen mellom litteraturverdier og våre resultater god. Det kommer frem av resultatene oppgitt i tabellen nedenfor at flere målepunkter halverer usikkerheten, samtidig som det danner bedre grunnlag for analysen.

Tabell 4-2 Det partielle molare volum, V_{mic}^0 , den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, $K_{mic,S}^0$, og den partielle molare isotermiske kompressibiliteten, $K_{mic,T}^0$, av SDS i miceller ekstrapolert til uendelig fortykning ved atmosfæretrykk og 298,15K

	V_{mic}^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$K_{mic,S}^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	$K_{mic,T}^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
Egne målinger	250,8±0,4	99,2±0,8	103±1
Ref. 65,67	250,1±0,2	97,9±0,4	

^{*} Dette er veiledende konsentrasjoner gitt i mol/kg enheter. Nøyaktige konsentrasjoner står oppført i appendiks II.

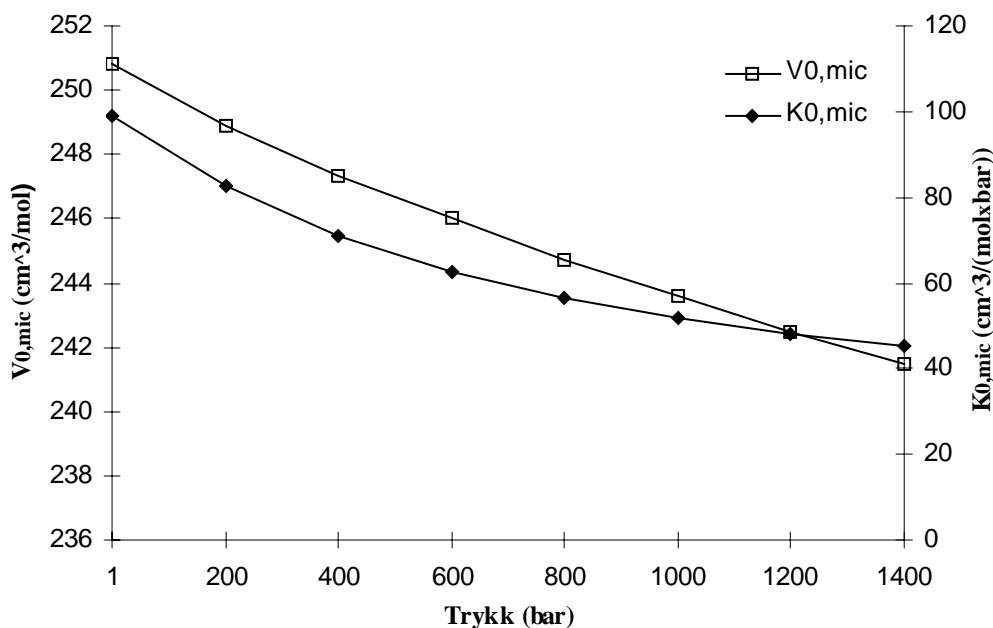
4.2.2 SDS i vandig løsning ved høyt trykk

SDS-løsningene fra avsnitt 4.2.1 med konsentrasjoner: 0,050m, 0,075m, 0,100m og 0,150m, er brukt i analysen. Det ble utført tetthetsmålinger ved atmosfæretrykk, og lydshastighetsmålinger i trykkintervallet 1-1400 bar. Tetthet ved høyere trykk ble beregnet som det står beskrevet i avsnitt 3.4. Disse data ble benyttet til å beregne det partielle molare volum, V_2 , og den partielle molare kompressibilitet, K_2 , ved ulike trykk. Beregning av overnevnte partielle molare størrelser står beskrevet i avsnitt 3.1 og 3.2. Appendiks II inneholder data for dette systemet. Tabell 4-3 presenterer partielle molare størrelser av SDS i miceller ekstrapolert til uendelig fortykning, ved ulike trykk og 298,15K. Verdiene fra tabell 4-3 er vist i grafisk form i figur 4-4.

Tabell 4-3 Det partielle molare volum, V_{mic}^0 , og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, $K_{mic,S}^0$, av SDS i miceller ekstrapolert til uendelig fortykning ved ulike trykk og 298,15K

Trykk (bar)	V_{mic}^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_{mic,S}^0 \cdot 10^4$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹)
1	250,8	99,2
200	248,9	82,7
400	247,3	71,0
600	246,0	62,7
800	244,7	56,7
1000	243,6	51,9
1200	242,5	48,0
1400	241,5	45,4
±2	±0,4	±0,8

Tolkning av resultater ble gjort på grunnlag av partielle molare størrelser oppnådd ved uendelig fortykning (V_{mic}^0 og $K_{aq,S}^0$). Det partielle molare volum ved uendelig fortykning, V_2^0 , beskriver endringen i volum ved tilsetting av et mol stoff til uendelig stor mengde løsningsmiddel. En slik situasjon skal kunne beskrive en ideell løsning, samtidig som krav om bruk av pseudofasemodell overholdes (vekselvirkninger mellom miceller i løsningen er neglisjerbare).



Figur 4-4 Det partielle molare volum og den partielle molare kompressibiliteten av SDS i miceller ekstrapolert til uendelig fortynning som funksjon av trykk ved 298,15K

Det partielle molare volum ved uendelig fortynning, V_2^0 , til et amfifilt stoff i løsningen (to-komponent system), er bygd opp av følgende ledd:

Likning 4.3
$$V_2^0 = V_{int}^0 + V_{vv}^0$$

Det første leddet på høyre siden, V_{int}^0 , beskriver indre volum til hele molekylet, mens V_{vv}^0 definerer vekselvirkningsvolum til konstituerende deler av molekylet (hodegrupper og hydrofobe karbonkjeder/haler). V_{int}^0 er en inkompressibel del av molekylet under moderate trykk ($K_{int}^0=0$), og er utelatt i neste likning, som definerer den partielle molare kompressibiliteten ved uendelig fortynning, K_2^0 .

Likning 4.4
$$K_2^0 = K_{hode}^0 + K_{hale}^0$$

Likning 4.4 viser tydelig at kompressibiliteten er direkte relatert til vekselvirkninger mellom løst stoff og løsningsmiddel, og kan dermed gi mer realistisk bilde av løsningens

sammensetning. Av den grunn kan kompressibiliteten være mer sensitiv til endringer forårsaket av ulike typer løst stoff enn det er partielle molare volum. Omgivelser til hodegrupper og hydrofobe karbonkjeder er styrt av hvilket konsentrasjonsområde i forhold til CMC, systemet befinner seg i.

I et premicellært område finner vi monomerer omgitt av vannmolekyler. Elektrostriksjon rundt ladde hodegrupper bidrar til at det blir vanskelig å komprimere dette området, og dermed blir K_{hode}^0 negativ. Forsterkede hydrogenbindinger mellom vannmolekyler rundt CH_2 -grupper i hydrokarbonkjeden, gjør K_{hale}^0 også negativ.

I et postmicellær område er situasjonen for hodegrupper uendret, mens hydrokarbon kjeden er blitt en del av den indre delen av micellen. Området ligner flytende hydrokarbon med høy kompressibilitet, $K_{hale}^0 > 0$. Dette vil føre til at kompressibiliteten til halegrupper dominerer.

Det har tidligere blitt demonstrert⁶⁷ at partielle molare volum til organiske stoffer løst i vann, kan bli beregnet ved å addere tilsvarende gruppe-partielle molare volum. En fordel med dette er at forskjellige funksjonelle grupper kan bli behandlet separat når en skal evaluere partielt molart volum til et stoff i løsningen. I dette tilfelle kan slike observasjoner brukes som pekepinn til å trekke kvalitative vurderinger av måledata med hensikt til å begrunne trenden til den partielle molare kompressibiliteten. Høiland og Vikingstad⁶⁷ har vist at kompressibiliteten til en hodegruppe er numerisk lik i verdi til en elektrolytt, $K_{hode}^o \approx K_{elektrolytt}^0 = -50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, mens kompressibiliteten til den hydrofobe delen av molekylet tilsvarer omtrent verdi til et alkan, $K_{hale}^0 \approx K_{alkan}^0 = 100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Ulike bidrag fra disse to komponentene viser at kompressibiliteten til den hydrofobe halen er dominerende, og utslagsgivende for den totale kompressibiliteten, K_2^0 . Dette kan gi et godt estimat når trenden til partielt molart volum som funksjon av trykk skal bestemmes. Det er verdt å merke seg at kompressibiliteter ikke utøver additive gruppe-partielle molare egenskaper slik som det er tilfellet for volum, men kan brukes til å forklare oppførselen til systemet.

Vikingstad et al.⁶⁹ har i studier av natriumdekanoat observert at det partielle molare volum avtar hurtig ved lave trykk i konsentrasjonsområdet over CMC. Dette skyldes forandringer i den indre delen av micellen, samtidig som partielt molart volum til micellens ladde overflate sannsynligvis øker som følge av redusert elektrostriksjon. Avtagende trend for V_{mic}^0 ved økt trykk, kan tilskrives også tapet av det frie rommet i den indre delen av micellen. En resulterende effekt av trykkøkning er reduksjon av fritt rom mellom molekylene i micellene,

som fører til nedsatt kompressibilitet til CH₂-grupper og CH₃-endegruppe. Dette gir en forklaring på den avtagende trenden til K₂ i trykkintervall 1-1400 bar. Jo mer komprimert den er dess vanskeligere blir det å komprimere mer. Figur 4-4 viser at både det partielle molare volum og den partielle molare kompressibiliteten avtar med økt trykk, slik som det kommer frem av foregående resonnement.

I området under CMC er situasjonen derimot annerledes. Det partielle molare volum øker med økende trykk, og Vikingstad forklarer dette med forandringer til vannets elektrostriksjon. I tillegg avtar elektrostriksjon mellom ioniske hodegrupper som fører til et positivt bidrag til V₂⁶⁸.

For å ha god sikkerhet på at resultatene som blir målt er reelle, er det av stor betydning at den målte størrelsen er tilgjengelig ved to uavhengige, likeverdige metoder. Det har ved samme laboratoriet tidligere vært utført en rekke målinger på lignende systemer, ved atmosfære trykk, der mulighet for denne typen kvalitetssikring av resultater var gjennomførbar. Av den grunn har det blitt foretatt sammenlikning av resultater i avsnitt 4.2.1. For resultatene oppnådd ved høyt trykk er denne muligheten fraværende.

4.3 1-heksanol i vann

Introduksjon av 1-heksanol, som er et amfifilt molekyl, i et polart medium, vann, kan føre til store endringer i vannstrukturen. Dette er resultat av vekselvirkninger mellom polare vannmolekyler og upolare hydrokarbonkjeder. Reorganisering av vannmolekyler rundt hydrokarboner vil resultere i dannelsen av et *hydratasjonslag*. Den polare delen av alkoholmolekylet, OH-gruppen, vil i så fall danne hydrogenbindinger med vannmolekyler. Rekonstruering av hele strukturen til løsemiddelet, vannet, er det endelige produktet (se avsnitt 1.1.7).

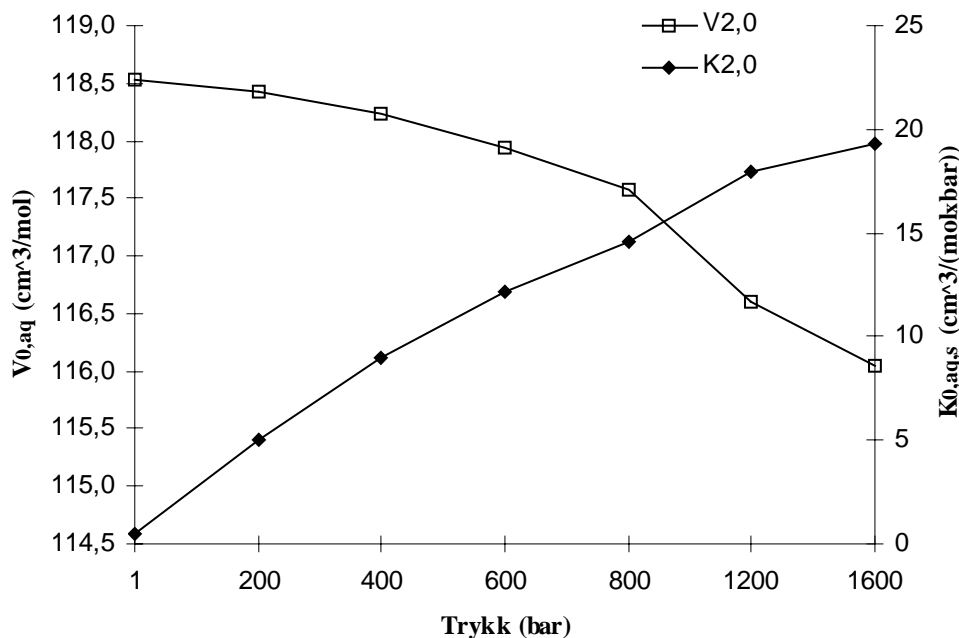
Tabell 4-4 presenterer verdier for partielle molare størrelser ved uendelig av 1-heksanol i vann. Verdiene for V_{aq}^0 og $K_{aq,S}^0$ er videre brukt i figur 4-5.

Tabell 4-4 Det partielle molare volum, V_{aq}^0 , den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, $K_{aq,S}^0$, og den partielle molare isotermiske kompressibiliteten, $K_{aq,T}^0$, ved uendelig fortykning av 1-heksanol i vann ved ulike trykk og 298,15K.

Trykk (bar)	V_{aq}^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$K_{aq,S}^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	$K_{aq,T}^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
1	118,53	0,5	3,6
200	118,43	5,0	7,9
400	118,23	9,0	11,9
600	117,94	12,2	14,9
800	117,57	14,6	17,3
1200	116,61	18,0	20,7
1600	116,04	19,3	22,0
± 2	$\pm 0,04$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$

Den partielle molare kompressibiliteten av enkle molekyler, som alkoholer og dioler, har kun bidrag fra vekselvirkninger mellom molekylet og dets nærliggende omgivelser. Når slike molekyler er løst i vann, gir K_{aq}^0 informasjon om kompressibiliteten av molekylets hydratasjonslag i forhold til kompressibiliteten til vann. I tilfeller der en apolar forbindelse hydratiseres, vil vannmolekylene i hydratasjonslaget danne sterkere hydrogenbindinger med hverandre enn i bulkvann. Dette fører til at vannmolekyler rundt den hydrofobe delen av alkoholen, hydratvannet, vil være mindre kompressibelt enn i rent vann⁶¹. På den andre siden

viser det seg at denne verdien er mye større enn størrelsen på kompressibiliteten til vannet som omringer ioner eller ladde grupper (hodegruppe)⁶¹.



Figur 4-5 Partielle molare størrelser (V_{aq}^0 og $K_{aq,s}^0$) ved uendelig fortykning av 1-heksanol i vann som funksjon av trykk ved 298,15K

Analyse av gruppe-verdier som ikke er absolutte, viser at CH₂-gruppe ved 1 bar har negativ kompressibilitet, som skyldes sterke bindinger i vannstrukturen rundt den hydrofobe gruppen (hydrofob hydratasjon). Liknende effekt er å forvente av en CH₃-gruppe, men det er en vesentlig forskjell. Rundt en CH₃-gruppe er det meget sannsynlig å finne mye tomrom, som er typisk for en endegruppe. Dette bidrar til at denne gruppen er mer kompressibel (svakt positiv). I den andre enden av molekylet finner vi en CH₂OH-gruppe, som har en mer sammensatt karakter. En kombinasjon av endegruppe-effekt og at hydrogenbindinger mellom CH₂OH-grupper og omkringliggende vannmolekyler er mer kompressible enn hydrogenbindinger mellom vannmolekyler (bulk), gjør at kompressibiliteten er klart positiv. Kompressibiliteten til 1-heksanol i vann er derfor liten ved lave trykk (se Figur 4-5).

Ved en trykkøkning er situasjonen derimot annerledes der den partielle molare kompressibiliteten øker. En trykkøkning svekker trolig vekselvirkningene mellom alkoholmolekyl og vannmolekyler i hydratasjonslaget, som fører til at strukturen langsomt bryter sammen. Ved høye trykk blir differansen mellom hydratasjonslaget og rent vann

mindre, og K_2^0 øker. Det fremgår av figur 4-5 at det partielle molare volum også avtar jevnt med trykket. Det stemmer godt overens med likning 3.9.

Resultater rapportert av Puntervold⁶⁶ for dette systemet er høyere enn disse, men har større usikkerhet.

4.4 Solubilisering av 1-heksanol i SDS-løsninger

4.4.1 Solubilisering av 1-heksanol i SDS som funksjon av trykk

En serie bestående av fire SDS-løsninger, 0,050m, 0,075m, 0,100m og 0,150m, ble brukt som startpunkt for videreutvikling av hele forsøksserien med 1-heksanol. Med utgangspunkt i hver av de fire overnevnte SDS-løsningene, ble det laget fire forsøksreier med fire ulike alkoholkonsentrasjoner. Følgende 1-heksanol-konsentrasjoner* i SDS var det endelige resultatet: 0,035m, 0,050m, 0,065m og 0,075m. Videre arbeid omfattet bruk av lyd hastighetsmålinger under trykk, kombinert med tetthetsmålingene ved atmosfæretrykk. Tetthet ved høyere trykk ble beregnet som beskrevet i avsnitt 3.4. Målingene ble foretatt på alle løsninger, og informasjon oppnådd ved denne metoden var tilstrekkelig til beregning av partielt molart volum, V_2 , og partiell molar kompressibilitet, K_2 . Det er viktig å understreke at siden lyd hastighetsmålinger er blitt brukt til å regne ut kompressibilitet, κ , vil dette si at i våre utregninger opererer vi med isentropisk kompressibilitet, κ_S , og dermed partiell isentropisk kompressibilitet, $K_{2,S}$. Appendiks III-VI inneholder data fra måleserier med 1-heksanol solubilisert i ulike SDS-løsninger.

Tabell 4-5 til 4-8 viser resultater for partielle molare størrelser oppnådd ved uendelig fortykning av alkohol (V_2^0 og K_2^0) i fire ulike SDS-løsninger.

Tabell 4-5 Det partielle molare volum, V_2^0 , og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, K_2^0 , ved uendelig fortykning av 1-heksanol i 0,04960m SDS ved ulike trykk ved 298,15K

Trykk (bar)	V_2^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2^0 \cdot 10^4$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹)
1	121,9	57,0
200	120,7	47,6
400	119,7	41,0
600	118,7	36,8
800	117,9	33,6
1000	117,0	31,8
1200	116,2	30,5
1400	115,4	29,6
±2	±0,4	±0,8

* Dette er veiledende konsentrasjoner. Nøyaktige konsentrasjoner står oppført i appendiks III-VI.

Tabell 4-6 Det partielle molare volum, V_2^0 , og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, K_2^0 , ved uendelig fortykning av 1-heksanol i 0,07547m SDS ved ulike trykk ved 298,15K

Trykk (bar)	V_2^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2^0 \cdot 10^4$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹)
1	121,3	63,3
200	120,1	52,7
400	119,2	45,2
600	118,1	39,5
800	117,3	35,6
1000	116,6	33,2
1200	115,9	31,8
1400	115,2	31,1
±2	±0,4	±0,8

Tabell 4-7 Det partielle molare volum, V_2^0 , og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, K_2^0 , ved uendelig fortykning av 1-heksanol i 0,10072m SDS ved ulike trykk ved 298,15K

Trykk (bar)	V_2^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2^0 \cdot 10^4$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹)
1	121,9	67,0
200	120,6	55,3
400	119,5	46,1
600	118,6	41,8
800	117,7	36,2
1000	117,0	33,6
1200	116,3	32,0
1400	115,7	30,9
±2	±0,4	±0,8

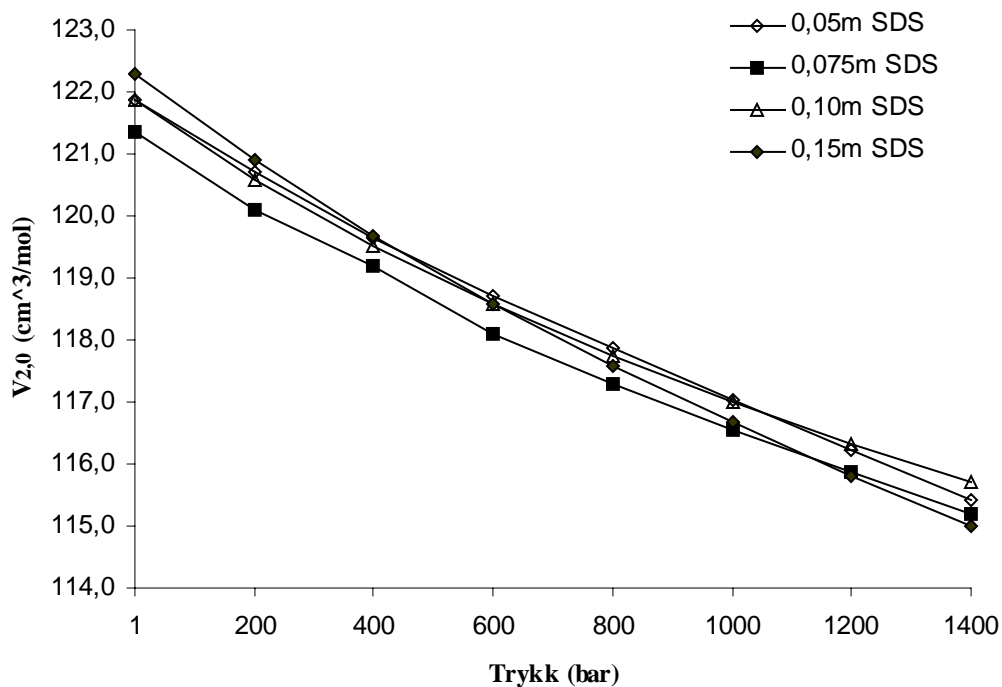
Tabell 4-8 Det partielle molare volum, V_2^0 , og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, K_2^0 , ved uendelig fortykning av 1-heksanol i 0,14997m SDS ved ulike trykk ved 298,15K

Trykk (bar)	V_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$K_2^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
1	122,3	72,4
200	120,9	59,3
400	119,7	50,6
600	118,6	43,4
800	117,6	39,1
1000	116,7	35,7
1200	115,8	33,6
1400	115,0	32,9
± 2	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell 4-9 og 4-10 oppsummerer resultater for det partielle molare volum og den partielle molare isentropiske kompressibiliteten ved uendelig fortykning av 1-heksanol i SDS-løsninger. Figur 4-6 og 4-7 er en grafisk visualisering av verdiene fra henholdsvis tabell 4-9 og 4-10.

Tabell 4-9 Det partielle molare volum, V_2^0 , ved uendelig fortykning av 1-heksanol i SDS-løsninger ved ulike trykk ved 298,15K

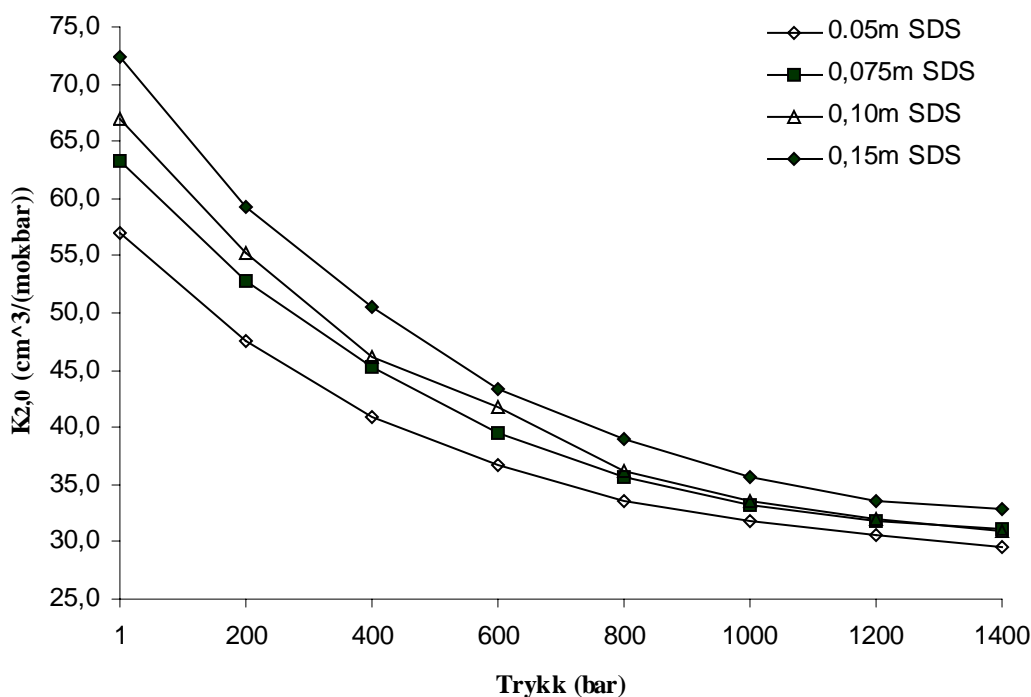
Trykk (bar)	0,05 m SDS	0,075 m SDS	0,10 m SDS	0,15 m SDS
1	121,9	121,3	121,9	122,3
200	120,7	120,1	120,6	120,9
400	119,7	119,2	119,5	119,7
600	118,7	118,1	118,6	118,6
800	117,9	117,3	117,7	117,6
1000	117,0	116,6	117,0	116,7
1200	116,2	115,9	116,3	115,8
1400	115,4	115,2	115,7	115,0
± 2	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$



Figur 4-6 $V_{2,0}$ som funksjon av trykk ved 298,15 K for 1-heksanol i SDS-løsninger

Tabell 4-10 Den partielle molare isentropiske kompressibiliteten, K_2^0 , ved uendelig fortynning av 1-heksanol i SDS-løsninger ved ulike trykk og 298,15K

Trykk (bar)	0,05 m SDS	0,075 m SDS	0,10 m SDS	0,15 m SDS
1	57,0	63,3	67,0	72,4
200	47,6	52,7	55,3	59,3
400	41,0	45,2	46,1	50,6
600	36,8	39,5	41,8	43,4
800	33,6	35,6	36,2	39,1
1000	31,8	33,2	33,6	35,7
1200	30,5	31,8	32,0	33,6
1400	29,6	31,1	30,9	32,9
±2	±0,8	±0,8	±0,8	±0,8



Figur 4-7 K_2^0 som funksjon av trykk ved 298,15 K for 1-heksanol i SDS-løsninger

Figur 4-6 og 4-7 viser tydelig at både V_2^0 og K_2^0 avtar med trykket i intervallet 1-1400 bar. Det er imidlertid verdt å bemerke seg at både formen og stigningen til kurver er annerledes. Mens i det gitte intervallet avtar V_2^0 nesten lineært med trykket, er situasjonen annerledes for K_2^0 . Slik som det fremgår av figur 4-7, er det snakk om en signifikant nedgang i området 1-600 bar, etterfulgt av en moderat nedstigning i intervallet 600-1400 bar. Dette tyder på at ved høyere trykk blir det vanskeligere å sammentrykke ytterligere det frie rommet mellom molekylene i micellensindre. Det partielle molare volum avtar jevnt med trykket, som følge av at det frie området mellom CH_2 -grupper i micellene blir mindre. Liknende trend er observert av Puntervold⁶⁶ for 1-heksanol i natriumdeoxycholat (NaDC). Innledningsvis avtar kompressibiliteten til alle systemer veldig fort med en trykkøkning, men den største nedgangen er observert for 0,15m SDS (ca. $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ i området 1-200bar).

Ved tilsetning av alkohol til en micellær løsning, vil alkoholen solubileres i micellen. Denne prosessen etterfølges av en økning av de partielle molare størrelser, volum og kompressibilitet, når molekylet går fra polare (vann) til ikke-polare omgivelser (micellenskje) ⁶⁹. Verdiene for V_2^0 oppnådd ved 1 bar i figur 4-6 viser god

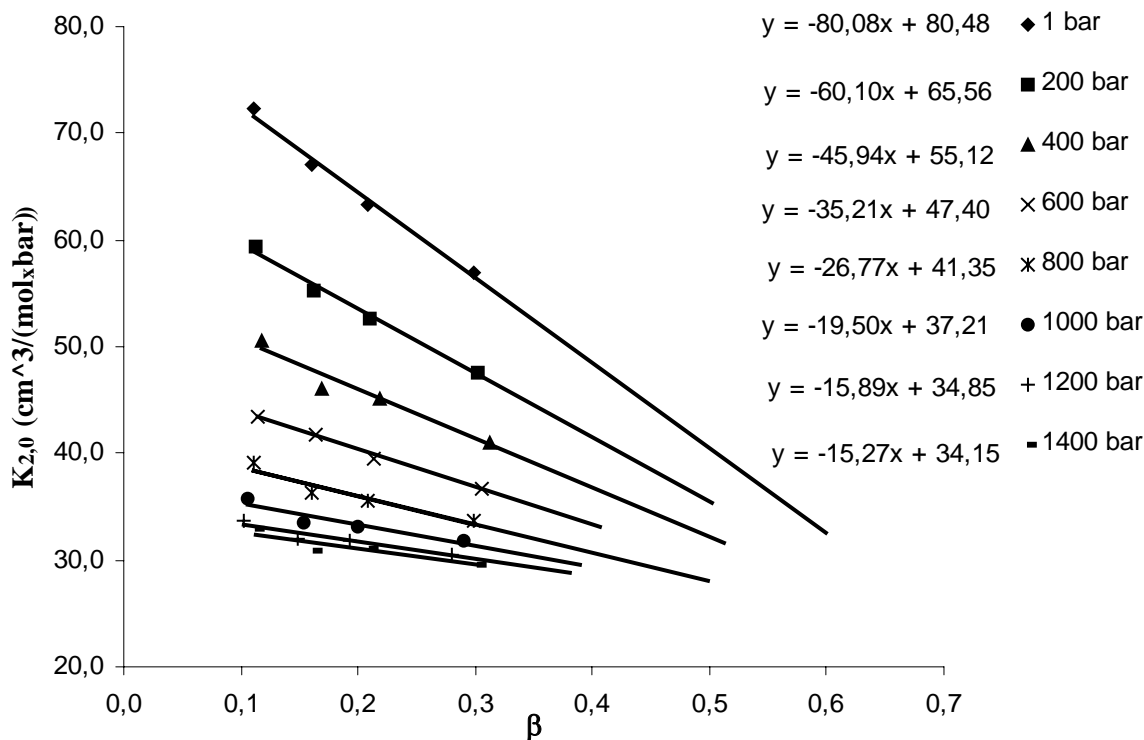
overensstemmelse med denne observasjonen. Den partielle molare kompressibiliteten til en alkohol i vann er mye mindre enn i alkanlignende omgivelser, slik som det fremgår av kompressibilitetsdata for 1-heksanol (avsnitt 4.3).

Når alkoholen solubiliseres i micellen, vil OH-gruppen orientere seg på den polare overflaten til micellen, slik som motoner til surfaktanten. Den upolare hydrokarbonkjeden vil orientere seg mot den upolare micellekjernen. Plassering av OH-gruppen i forhold til resten av hydrokarbonkjeden, og lengden av kjeden, er av avgjørende betydning for polaritet til alkoholer. Deres endelige plassering i miceller er styrt av disse egenskaper.

Høiland og Bløkkhus har studert solubilisering av 1-heksanol i SDS^{33,21}, og har funnet at dette systemet har maksimal løselighetsverdi på ca. 0,05m SDS. En forklaring for denne maksimalverdien kan muligens begrunnes ved endringen i den separate fasen, som står i likevekt med fasen der alkoholen er løst. Området før løselighetsgrensen inntreffer, er en L₂-fase, nesten helt ren alkohol. Etter at maksimalverdien er nådd, ville denne fasen sannsynligvis gå over til en lamellær D-fase, der konsentrasjon av surfaktant og vann er betydelig større³³. Lignende effekt er observert for solubilisering av 1-heksanol i TTAB⁴⁴.

4.4.2 Beregning av partisjonskoeffisient, K_x

Resultater fra avsnitt 4.4.1 viser tydelig at variasjon i volum med surfaktantkonsentrasjon er liten i forhold til kompressibiliteter. Større forskjeller mellom verdiene i vann- og micellefasen for 1-heksanol, vil føre til at den generelle termodynamiske likningen (Likning 1.12) blir mer nøyaktig i bruk. Partisjonskoeffisient, K_x , er derfor blitt beregnet på grunnlag av kompressibilitetsdata, K_2^0 , ved Likning 1.15, slik som det er beskrevet i avsnitt 1.1.8. DeLisi⁷⁰ har imidlertid brukt V_2^0 til å beregne partisjonskoeffisient til mange systemer. Figur 4-8 er en grafisk fremstilling av data fra appendiks III-VI.



Figur 4-8 K_2^0 som en funksjon av størrelsen β (Utrekningen av β er vist ved Likning 1.16 i avsnitt 1.1.8). K_x verdier er bestemt til 3150, 3100, 2950, 3050, 3150, 3300, 3450 og 3100 for henholdsvis tohundredtallsverdier i trykkintervallet 1-1400 bar. Dette gir en lineær relasjon uttrykt ved $K_2^0 = K_{2,mic}^0 + (K_{2,aq}^0 - K_{2,mic}^0)\beta$. Stigningstallet er gitt ved $(K_{2,aq}^0 - K_{2,mic}^0)$ der $K_{2,aq}^0$ er allerede kjent, og $K_{2,mic}^0$ er punktet på y-aksen når $\beta \rightarrow 0$. Likninger til kurver ved ulike trykk står til høyre.

Likninger til kurver ved forskjellige trykkverdier, står oppført til høyre i figuren. $K_{2,mic}^0$ ved hele tohundretallsverdier er avlest fra skjæringspunkt til kurvene og y-aksen.

For å kunne beregne partisjonskoeffisienten må påvirkning av trykk for solubilisering av 1-heksanol i vann være kjent. Partielle molare størrelser for dette systemet er hentet og beregnet fra ref. 68, og står oppført i avsnitt 4.3. Partielle molare volum til 1-heksanol i micellefase, $V_{2,mic}^0$, er funnet fra beregnede K_x ved å bruke Likning 1.15 (innsatt for volum). Tolkning av resultatene ble utført ved å se på endringen i volum, ΔV_2^0 , og kompressibilitet, ΔK_2^0 , for alkohol, ved en overgang fra vann- til micellefase. Volumendring, ΔV_2^0 , og kompressibilitetsendring, ΔK_2^0 , for solubilisering av 1-heksanol er beregnet etter følgende ligninger:

Likning 4.5

$$\Delta V_2^0 = V_{2,mic}^0 - V_{2,aq}^0$$

Likning 4.6

$$\Delta K_2^0 = K_{2,mic}^0 - K_{2,aq}^0$$

Figur 4-8 danner grunnlaget for beregning av data som står oppført i tabell 4-11. Usikkerhet til K_x , $V_{2,mic}^0$, $K_{2,mic}^0$, ΔV_2^0 og ΔK_2^0 er estimert og står oppført i samme tabell.

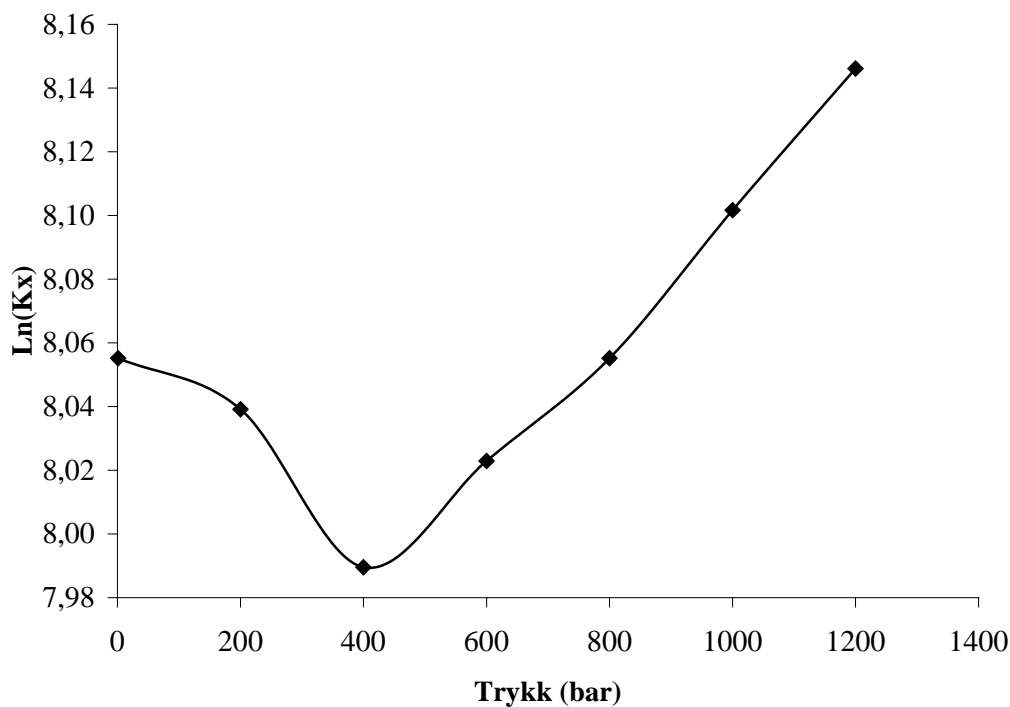
Tabell 4-11 Partisjonskoeffisient (K_x), partielt molart volum, ($V_{2,mic}^0$), partiell molar kompressibilitet ($K_{2,mic}^0$), volumendring (ΔV_2^0) og kompressibilitetsendring (ΔK_2^0) ved uendelig fortykning av 1-heksanol i SDS-løsninger ved ulike trykk (p) og 298,15K

p (bar)	K_x	$V_{2,mic}^0$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$K_{2,mic}^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	ΔV_2^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta K_2^0 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
1	3150	123,4	80,5	4,9	80,0
200	3100	121,9	65,6	3,5	60,6
400	2950	119,2	55,1	1,0	46,1
600	3050	119,2	47,4	1,2	35,2
800	3150	118,0	41,4	0,4	26,8
1000	3300	116,9	37,2	-0,1	20,6
1200	3450	115,9	34,9	-0,7	16,9
1400	3100	115,0	34,2	-1,3	15,2
± 2	± 50	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Partisjonskoeffisienten som funksjon av trykk er uttrykt ved hjelp av følgende relasjon:

Likning 4.7
$$\Delta V^0 = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)$$

Denne likningen kan brukes til å sjekke konsistensen til beregnede data. Endringen i trykk er positiv i hele intervallet, mens for K_x er denne endringen positiv i intervallet 400-1200 bar. Dersom ΔV^0 antas å være korrekt, skulle det andre leddet i likningen ovenfor, være negativ i intervallet 1-800 bar og positiv i 1000-1400 bar. Ifølge verdier oppført i tabell 4-12 er dette oppfylt i intervallet 1-200 bar og 1000-1200 bar. Figur 4-9 viser tydelig at K_x avtar initielt og når minimumsverdi ved 400 bar for så deretter å øke igjen ved videre trykkpåsetting. K_x -verdi ved 1400 bar er utelatt.



Figur 4-9 Partisjonskoeffisient, K_x , som funksjon av trykk

Dette tyder på at solubilisering av 1-heksanol i micellefase øker i intervallet 400-1400 bar. K_x -verdien funnet ved 1 bar er atskillig høyere enn Høiland et al.⁴⁴ har funnet ved uendelig fortynning av alkohol, fra målinger av partiell molar isentropisk kompressibilitet ($K_x=2650$).

Denne dårlige korrelasjonen skyldes antagelig for få data punkter, som i denne oppgaven danner grunnlaget for beregning av partielle molare størrelser ved ekstrapolering til uendelig fortynning av alkohol.

Fra tabell 4-11 finner vi at verdien til ΔV_2^0 er positiv opp til ca. 1000 bar for så deretter å være negativ. Den hydrofobe del av heksanol molekylet vil kunne ta plass i tomrommet i vannstrukturen, og $V_{2,aq}^0$ blir derfor lav. I micellen er omgivelsene ustrukturerte og et fravær av tomrom fører til at $V_{2,mic}^0$ blir større. Dette kan gi en forklaring for den positive trenden til ΔV_2^0 i det gitte intervallet. Negativ verdi til ΔV_2^0 tyder sannsynlig på at molekyler i micellen er godt sammenpresset og har liten bevegelsesfrihet i forhold til vannfasen.

Kompressibilitetsendring, ΔK_2^0 , er en størrelse som innehar informasjon om den endelige plasseringen av solubilisatet i micellen. Tabell 4-11 viser at kompressibilitetsendring, ΔK_2^0 , tar en positiv verdi i hele trykkintervallet (1-1400 bar). Det betyr at kompressibiliteten til 1-heksanol er mindre i vann enn i miceller, ($\Delta K_2^0 > K_{2,aq}^0$), i det gitte intervallet. En monoton avtagende trend i verdien til ΔK_2^0 er også registrert med økende trykk. Forklaringen ligger i at kompressibiliteten til 1-heksanol i vannfasen øker med økt trykk (se avsnitt 4.3). Vannet i hydrofob hydratasjon er lite kompressibelt, og dette forklarer den lave verdien for $K_{2,aq}^0$. I hydrokarbonet eller alkanlignede omgivelser er K_2^0 i størrelsesorden $100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, akkurat som vi finner her. Derfor observerer vi stor positiv verdi for ΔK_2^0 . Stor positiv verdi for ΔK_2^0 tyder på at alkoholen har solubilisert i micellens indre, den hydrofobe kjernen.

Det er uvisst hvordan trykket påvirker CMC til SDS, siden det ikke foreligger publisert materiale fra dette forskningsfeltet. Endring av CMC kan tenkes å ville påvirke endringen av K_x , men det er uvisst i hvor stor grad. Brun et al.⁷¹ har ved hjelp av ledningsevne målinger under trykk på laurater kommet frem til at CMC øker som funksjon av trykk til ca. 1100 bar for så å avta igjen. Fukada et al.⁷² forklarer det på grunnlag av Le Chatelier-Brun prinsippet.

En trykkøkning tvinger monomer-micelle likevekten i retningen der systemets volum er mindre. Siden molart volum til surfaktant i micelle er større enn i monomerer, vil derfor en trykkøkning hemme micelledannelse. I et mulig scenario der CMC avtar med trykkøkning, vil følgelig micellefasen øke, noe som resulterer i økt solubilisering av 1-heksanol.

I sin studie om effekten av additiver på CMC, har Treiner vist at ved tilsats av alkohol til micellære systemer, avtar CMC. Dette vil si at mengden av monomerer i løsningen avtar tilsvarende økningen av alkoholemengde i micellene. Treiner foreslår en nødvendig korleksjon

når partielle og tilsynelatende partielle molare størrelser beregnes, siden tetthet og kompressibilitet blir direkte påvirket i dette tilfellet. Innvirkning på CMC er nærmest marginal for butanol, av moderat karakter for pentanol, mens for heksanol i SDS er derimot blitt registrert en større endring (fra $8,3 \cdot 10^{-3}$ til $3,0 \cdot 10^{-3}$ ved 0,05 m heksanol tilsatt). Plott av tetthet og kompressibilitet mot alkoholkonsentrasjonen i konsentrasjonsområdet over 0,04m alkohol, viser derimot lineært sammenheng som er en av hovedkravene for bruk av ligninger for partielle molare størrelser brukt i denne oppgaven. I konsentrasjonsområdet over 0,04 m er denne effekten mye mindre, og en kan se bort fra korreksjonsfaktor. Løsninger med alkoholkonsentrasjoner i området $c \geq 0,04m$ er derfor blitt valgt i denne oppgaven.

Backlund et. al.⁷³ har tidlige observert en brå økning i lydshastighet ved bestemt alkoholkonsentrasjon. Dette vil utvilsomt påvirke partielle molare kompressibiliteter slik som det er vist av Høiland et al.⁴⁴ for alkoholer solubilisert i SDS og TTAB. Plott av isentropisk partiell molar kompressibilitet mot alkoholkonsentrasjon, viser at stigningen til kurven er betydelig stor ved lavere surfaktantkonsentrasjoner, mens den ikke er observert ved surfaktantkonsentrasjoner over ca. 0,2m. Av den grunn er denne oppgaven begrenset til undersøkelse av alkoholkonsentrasjoner som befinner seg i det lineære området, $c_{alk.} < 0,7m$.

Studier av løselighet for 2-heksanol og 3-heksanol, i SDS⁴⁴ viser at mengden av alkohol løst i miceller, X_{mic}^{sol} , er mindre enn for 1-heksanol. Dette vil si at distribusjonskoeffisienten er størst for 1-heksanol, etterfulgt av 2- og 3-heksanol. Det har sammenheng med at 1-heksanol har den laveste løseligheten i vannfase, mens 3-heksanol har den høyeste løseligheten. Blokhus³⁴ har i sitt arbeid observert liknende effekt med 1-, 2-, og 3-heptanol i vandig SDS-løsning. Ut fra disse observasjoner kan det tenkes at partisjonskoeffisienten øker med økt hydrofobisitet. En forgrenet alkohol er mindre hydrofob enn en n-alkohol siden den forgrenede har et mindre overflateareal i kontakt med vann. Det ville vært interessant å se på partisjonskoeffisienten for 2- og 3-heksanol, og 1-, 2-, 3-heptanol i SDS for å se om den samme trenden er bevart ved høyere trykk.

5 KONKLUSJON

Den nye apparaturen til lydastighetsmålinger under trykk er blitt testet, og tilpasset rubidium-klokke teknikk. Reproduserbarhet til systemet har blitt bedre enn $\pm 0,07$ m/s i trykkintervallet 1-1400 bar. Nytt design og ny utformingen av høytrykksutstyret har klare forbedringer med hensyn til påfylling, rensing, forkortet tempereringstid og stabilitet til høytrykksceller.

SDS som funksjon av trykk, har vist at partielle molare volum og partielle molare kompressibiliteter, øker med økende surfaktantkonsentrasjon ved atmosfæretrykk, men avtar ved en trykkøkning. Partielle molare størrelser funnet ved uendelig fortynning ved ulike trykk, V_{aq}^0 , og K_{aq}^0 , viser god korrelasjon med verdiene funnet av Puntervold⁶⁶.

I siste delen av oppgaven ble det undersøkt effekt av trykk i intervallet 1-1400 bar på solubiliseringprosessen av 1-heksanol i SDS-miceller. I micellefasen avtar både partielt molart volum og partiell molar kompressibilitet ved uendelig fortynning av 1-heksanol i SDS. Det ble funnet at partisjonskoeffisienten når et minimum ved 400 bar for så deretter å stige ved videre trykkpåsetting. Dette vil med andre ord si at solubilisering av 1-heksanol som funksjon av trykk øker først etter 400 bar.

Forslag til videre arbeid kan omfatte produksjon av et datasett som kan utfylle nåværende med flere måleserier i konsentrasjonsområde $0,05\text{m} < c_{\text{SDS}} < 0,15\text{m}$ og $0,035\text{m} < c_{\text{alkohol}} < 0,080\text{m}$. Flere punkter kan utvilsomt danne bedre grunnlag for anvendelse av metoden (uendelig fortynning) som ble brukt i oppgaven. Det kan videre tenkes å undersøke endring av CMC som funksjon av trykk for dette systemet ved å ta i bruk metode for målinger av ledningsevne under trykk. Det ville vært interessant å utvide denne analysen med å studere solubilisering av 2- og 3-heksanol i SDS, som funksjon av trykk.

På den praktiske siden er det ønskelig å minimalisere ytterligere slitasjeeffekten på transduseren, som følge av høytrykk, ved å plassere transduseren utenfor trykktanken. Det krever nytt design som skal kunne tilpasses rubidium-klokke teknikk.

Referanser

1. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, s.97-107 og s.194-212, **1985**
2. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York, **1980**
3. D. F. Evans og H. Wennerström, "*The Colloidal Domain*", 2.ed., John Willey, s.1-18, **1999**
4. B. Lindman, og H. Wennerström, *Topics in Current Chemistry*, 87, 1, **1980**
5. H. Wennerström, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6860, **1979**
6. J. B. Hayter og J. Penfold, *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 1022, **1983**
7. S. S. Berr, *J. Phys. Chem.*, 90, 6492, **1986**
8. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, s.247, **1985**
9. M. E. McBain, og E. Hutchinson, *Solubilization and Related Phenomena*, Academic Press, New York, **1955**
10. A. Skoulios, *Ann. Phys.* 3, s. 421, **1978**
11. K. Kalyanasundaram, og J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 99, s. 2039, **1977**
12. R. Zana i: R. Zana, Editor, *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, M. Dekker Inc., New York Chap., 5, **1987**
13. M. Kahlweit, *J. Phys. Chem.*, 95, s. 5580, **1991**
14. R. Zana og M. Eljebari, *J. Phys. Chem.* 97, s. 11134, **1993**
15. R. Zana og B. Michels, *J. Phys. Chem.* 93, s. 2643, **1989**
16. P. J. Stilbs, *Colloid Interface Sci.* 87, 235, **1982**
17. S. Kaneshina, *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 589, **1981**
18. E. B. Albuin og E. A. Lissi, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 198, **1983**
19. K. Hayase, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 336, **1984**
20. P. Lianos og R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 2, 587, **1984**
21. H. Høiland, *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 576, **1985**
22. C. Treiner i: S. D. Christian, J. F. Scamehorn (Eds.), *Solubilization in Surfactant Aggregates*, Marcel Dekker, New York, s.383, **1995**
23. R. De Lisi og S. Millioto, *Chem. Soc. Rev.*, 23, 67, **1994**
24. A. Makayassi, *Langmuir* 10, s. 1359, **1994**
25. D. G. Marangoni og J. C. T. Kwak, i: S. D. Christian, J. F. Scamehorn (Eds.), *Solubilization in Surfactant Aggregates*, Marcel Dekker, New York, s.455, **1995**

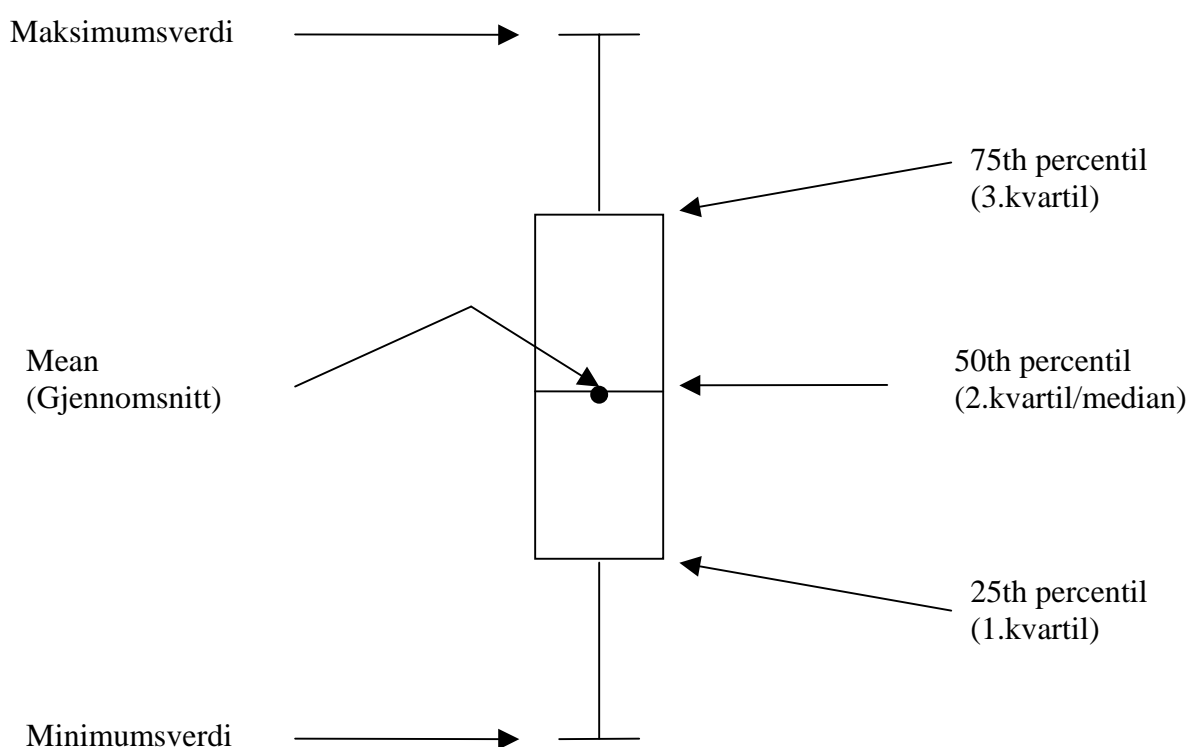
-
26. H. Høiland og A. M. Blokhus, i: K. S. Birdy (Ed.), *Handbook og Surface and Colloid Chemistry 2. ed*, CRS Press, New York, s. 345-386, **2003**
 27. R. Leung og O. D. Shah, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 113, 484, **1986**
 28. S. Candau og R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 206, **1981**
 29. G. Parifitt og J. Wood, *Koll. Z. Z. Polym.*, 229, 55, **1969**
 30. G. M. Førland, *J. Colloid Interface Sci.*, 203, 2, s.328-334 **1998**
 31. G. M. Førland, *J. Colloid Interface Sci.*, 164, 163, **1994**
 32. K. Shinoda, *Principles of Solution and Solubility*, Marcel Dekker, New York, **1978**
 33. H. Høiland og A. M. Blokhus, *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, by D. M. Bloor, E. Wyn-Jones, Eds., Kluwert, Amsterdam, **1990**
 34. A. M. Blokhus, *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 1, 9, **1986**
 35. P. Mukerjee, *Solution Chem. of Surf.*, K. L. Mittal, 1, 153, Plenum Press, New York, **1979**
 36. M. Valiente, *J. Colloid Interface Sci.*, 160, 39, **1993**
 37. K. Shinoda, og K. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, 66, 4, 577, **1962**
 38. P. C. Hiemenz og R. Rajagopalan: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1997**
 39. P. Lianos, *J. Physical. Chem.*, 86, 1019, **1982**
 40. H. Høiland, *J. Colloid Interface Sci.* 101, s. 467, **1984**
 41. Y. Miyagishi og S. Hayano, *J. Colloid Interface Sci.* 86, **1982**
 42. C. Treiner, *J. Colloid Interface Sci.* 93, s. 33, **1983**
 43. K. Hayase og S. Hayano, *J. Colloid Interface Sci.* 101, s. 336, **1984**
 44. H. Høiland, *Colloids and Surf.*, 183-185, 651-660, **2001**
 45. E. Vikingstad, *J. Colloid Interface*, 7, 1, **1979**
 46. E. Høgseth, *Rev. Sci. Inst.*, 71, 12, **2000**
 47. P. Picker, *J. Sol. Chem.*, 3, 377, **1974**
 48. *Operating Instructions for Digital Precision Density Measurement System for Liquids and Gases*, www.antonpaar.com
 49. V. A. Del Grosso og C. W. Mader, *J. Acoust. Soc. Am.*, 52, 5, 1442, **1972**
 50. D. J. McClements, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37, s.33-72, **1991**
 51. E. P. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am.*, 42, 1045, **1967**
 52. M. J. W. Povey, *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*, s.1-47, **1997**
 53. A. Aarflot, *Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi*, **2001**
-

-
54. W. D. Wilson, *J. Acoust. Soc. Am.*, 31, 1067, **1959**
 55. C.-T. Chen og F. J. Millero, *J. Acoust. Soc. Am.*, 60, 6, 1270, **1976**
 56. A. P. Sarzvazayan, *Annu. Rev. Biophys. Chem.*, 20, 321, **1991**
 57. P. W. Atkins, *Physical Chemistry, 6.ed.*, Oxford University, USA, **1998**
 58. J. C. R. Reis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 78, 1595, **1982**
 59. H. S. Harned og B. B. Owen, *Phys. Chem. Electrolytes Sol.*, Reinhold, New York, 3., sec. 8.7, **1958**
 60. H. Høiland i "*Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*", H. J. Hinz, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, s. 17-44, **1986**
 61. H. Høiland i "*Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*", H. J. Hinz, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, s. 129-145, **1986**
 62. C.-T. Chen, *J. Chem. Phys.*, 66(5), 2142, **1977**
 63. *Handbook of Chemistry and Physics, 63.ed.*, CRC Press Inc., USA, **1984**
 64. C. Mo, *Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi*, UiB, **1992**
 65. G. K. Bhattacharayya og R. A. Johnson, *Statistical concepts and Methods*, s.220-223, **1977**
 66. T. Puntervold, *Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi*, UiB, **2001**
 67. H. Høiland, *Doktorgradavhandling*, **1976**
 68. M. Tanaka, *J. Colloid Interface Sci.* 46,132, **1974**
 69. E. Vikingstad, *J. Colloid Interface Sci.*, 72, 75, **1979**
 70. R. De Lisi, *J. Solution Chem.*, 19, 97, **1990**
 71. T. Brun, *J. Colloid Inteface Sci.*, 60, 1, **1978**
 72. K. Fukada, *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 31-37, **1995**
 73. S. Backlund, *Acta Chem. Scand.*, A40, 241, **1986**

1 APPENDIKS I

Appendiks I inneholder data fra kalibreringsserier med destillert vann for tre nye celler ved 1 bar og 298,15K. Målinger er blitt foretatt med og uten trykkavlastning, og resultater er presentert i tabell A1.1 og A1.2. Resultatene er brukt videre i avsnitt 4.1.1, og er vist i form av boksplott. En illustrasjon av et boksplott-diagram med tilhørende deler er vist i figur A1. Nedenfor følger en kort forklaring for begrep relatert til denne type diagram.

Når alle data i et datasett er rangert fra lavest til høyest verdi, vil *25th percentil* eller 1. kvartil, betegne en verdi der 25% av alle observasjoner i datasettet befinner seg under denne verdien. I så fall vil 75% av observasjoner tilhøre den øvre delen av datasettet. Liknende forklaring gjelder for *50th* og *75th percentil*, eller 2. og 3. kvartil forholdsvis. Min, max, og mean står forholdsvis for minimum, maksimum og gjennomsnittsverdi for et datasett.



Tabell A 1.1 Illustrasjon av et boksplott-diagram med tilhørende deler.

Tabell A 1.2 Beregnet cellelengde, s , for tre celler med trykkavlastning ved atmosfæretrykk og 298,15K

	Celle 1 $s \cdot 10^{-2}$ (m)	Celle 2 $s \cdot 10^{-2}$ (m)	Celle 3 $s \cdot 10^{-2}$ (m)
25th percentil	5,593493	5,562307	5,554178
Min	5,593416	5,562270	5,554067
Mean	5,593529	5,562397	5,554307
50th percentil	5,593526	5,562432	5,554307
Max	5,593653	5,562489	5,554575
75th percentil	5,593568	5,562477	5,554468

Tabell A 1.3 Beregnet cellelengde, s , for tre celler uten trykkavlastning ved atmosfæretrykk og 298,15K

	Celle 1 $s \cdot 10^{-2}$ (m)	Celle 2 $s \cdot 10^{-2}$ (m)	Celle 3 $s \cdot 10^{-2}$ (m)
25th percentil	5,592892	5,562135	5,554121
Min	5,592820	5,562053	5,554100
Mean	5,593052	5,562230	5,554182
50th percentil	5,592951	5,562283	5,554201
Max	5,593162	5,562425	5,554253
75th percentil	5,593084	5,562301	5,554219

2 APPENDIKS II

Appendiks II inneholder data for lydshastighet (u), tetthet (ρ), adiabatkonstant (γ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), partielle molare volum (V_2), og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for SDS-løsninger ved 298,15K og høyt trykk. Det er også oppgitt stigningstall, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$, $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, som var brukt i utregninger av partielle molare størrelser.

Usikkerhet i stigningstall var beregnet ved hjelp av lineær regresjon for 95 % konfidensintervall. Siden usikkerheten i stigningstallet er ulik ved forskjellige trykkverdier, oppgis det derfor den største beregnede usikkerheten. Alle konsentrasjoner er gitt i mol/kg enhet med usikkerhetsmargin på $\pm 0,00001$ mol/kg. Usikkerheten i partielt molart volum V_2 , og partiell molar kompressibilitet er estimert til $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ og $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ henholdsvis.

Dette danner grunnlaget for utregninger foretatt i kapittel 4.

Tabell A 2.1 Lydshastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,04960m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1498,00	0,999062	1,0113	4,4605	249,8	98,2
200	1532,23	1,007840	1,0138	4,2263	248,0	81,5
400	1566,39	1,016300	1,0167	4,0103	246,4	69,8
600	1600,29	1,024423	1,0197	3,8117	245,0	61,4
800	1633,96	1,032234	1,0228	3,6286	243,8	55,4
1000	1667,33	1,039754	1,0260	3,4596	242,7	50,7
1200	1700,42	1,047003	1,0290	3,3032	241,6	46,9
1400	1733,22	1,053996	1,0319	3,1583	240,6	44,3
± 2	$\pm 0,04$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell A 2.2 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,07547m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1498,02	1,000043	1,0117	4,4560	249,3	97,8
200	1532,78	1,008821	1,0142	4,2192	247,5	81,0
400	1567,28	1,017276	1,0170	4,0019	245,9	69,2
600	1601,38	1,025392	1,0201	3,8030	244,6	60,8
800	1635,21	1,033194	1,0232	3,6197	243,4	54,8
1000	1668,73	1,040705	1,0264	3,4506	242,2	50,1
1200	1701,97	1,047944	1,0294	3,2943	241,2	46,3
1400	1734,86	1,054926	1,0323	3,1496	240,2	43,7
±2	±0,05	±0,000005	±0,0005	±0,0003	±0,4	±0,8

Tabell A 2.3 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,10072m SDS-løsning ved forskjellig trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,74	1,000937	1,0120	4,4537	248,8	97,5
200	1532,81	1,009720	1,0146	4,2152	247,0	80,7
400	1567,69	1,018176	1,0174	3,9963	245,5	68,9
600	1602,17	1,026289	1,0204	3,7959	244,1	60,5
800	1636,23	1,034085	1,0236	3,6121	242,9	54,5
1000	1669,93	1,041588	1,0267	3,4428	241,8	49,8
1200	1703,26	1,048818	1,0298	3,2865	240,8	46,0
1400	1736,21	1,055793	1,0327	3,1421	239,8	43,5
±2	±0,04	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A 2.4 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,14997m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,45	1,002812	1,0128	4,4471	247,9	96,7
200	1533,69	1,011597	1,0153	4,2026	246,1	79,6
400	1569,31	1,020046	1,0181	3,9807	244,6	67,6
600	1604,28	1,028145	1,0212	3,7791	243,2	59,1
800	1638,72	1,035924	1,0243	3,5947	242,1	53,2
1000	1672,73	1,043408	1,0275	3,4253	241,0	48,4
1200	1706,37	1,050619	1,0305	3,2690	240,0	44,7
1400	1739,46	1,057572	1,0334	3,1251	239,0	42,2
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A 2.5 Stigningstall $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, ved ulike trykk for SDS-løsninger

p (bar)	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right) \cdot 10^{-6}$
1	3,825	-1,301
200	3,823	-2,315
400	3,803	-2,908
600	3,773	-3,233
800	3,736	-3,363
1000	3,695	-3,410
1200	3,653	-3,402
1400	3,611	-3,295
±2	±0,003	±0,004

3 APPENDIKS III

Appendiks III inneholder data for lyd hastighet (u), tetthet (ρ), adiabatkonstant (γ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), partielle molare volum (V_2), og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for systemet 1-heksanol i 0,04960m SDS-løsning ved 298,15K og høyt trykk. Usikkerhet i stigningstall var beregnet ved hjelp av lineær regresjon for 95 % konfidensintervall. Siden usikkerheten i stigningstallet er ulik ved forskjellige trykkverdier, oppgis det derfor den største beregnede usikkerheten. Alle konsentrasjoner er gitt i mol/kg enhet med usikkerhetsmargin på $\pm 0,00001$ mol/kg. Usikkerheten i partielt molart volum V_2 , og partiell molar kompressibilitet er estimert til $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ og $0,8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ henholdsvis. Dette danner grunnlaget for utregninger foretatt i kapittel 4.

Tabell A3.1 Lyd hastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,03593m 1-heksanol løst opp i 0,04960m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,97	0,998393	1,0115	4,4636	122,0	57,1
200	1532,39	1,007172	1,0140	4,2279	120,9	47,7
400	1566,74	1,015631	1,0169	4,0109	119,8	41,0
600	1600,82	1,023751	1,0199	3,8111	118,9	36,8
800	1634,54	1,031558	1,0230	3,6282	118,0	33,6
1000	1667,96	1,039074	1,0262	3,4590	117,2	31,8
1200	1701,02	1,046319	1,0292	3,3026	116,4	30,5
1400	1733,49	1,053309	1,0321	3,1578	115,6	29,7
± 2	$\pm 0,04$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell A3.2 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,05119m

1-heksanol løst opp i 0,04960m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1498,15	0,998063	1,0116	4,4643	122,1	57,2
200	1532,70	1,006840	1,0141	4,2268	120,9	47,7
400	1567,17	1,015298	1,0169	4,0096	119,9	41,0
600	1601,29	1,023420	1,0200	3,8099	119,0	36,8
800	1635,05	1,031235	1,0231	3,6265	118,1	33,6
1000	1668,49	1,038767	1,0263	3,4573	117,3	31,8
1200	1701,54	1,046037	1,0293	3,3009	116,5	30,5
1400	1734,02	1,053065	1,0322	3,1562	115,6	29,7
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A3.3 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,06557m

1-heksanol løst opp i 0,04960m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1498,28	0,997803	1,0116	4,4649	122,2	57,2
200	1533,02	1,006578	1,0142	4,2261	121,0	47,7
400	1567,63	1,015029	1,0170	4,0082	120,0	41,0
600	1601,85	1,023141	1,0200	3,8080	119,0	36,8
800	1635,66	1,030939	1,0232	3,6250	118,2	33,6
1000	1669,12	1,038446	1,0263	3,4558	117,3	31,8
1200	1702,01	1,045682	1,0294	3,2995	116,5	30,5
1400	1734,63	1,052664	1,0323	3,1549	115,7	29,7
±2	±0,04	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A3.4 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,07226m

1-heksanol løst opp i 0,04960m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1498,38	0,997643	1,0117	4,4650	122,2	57,2
200	1533,18	1,006416	1,0142	4,2253	121,0	47,7
400	1567,81	1,014867	1,0171	4,0070	120,0	41,0
600	1602,06	1,022977	1,0201	3,8064	119,1	36,8
800	1635,91	1,030772	1,0232	3,6236	118,2	33,6
1000	1669,37	1,038277	1,0264	3,4545	117,4	31,8
1200	1702,45	1,045510	1,0294	3,2983	116,6	30,5
1400	1734,88	1,052491	1,0323	3,1538	115,7	29,7
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A 3.5 Stigningstall $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, ved ulike trykk for 1-heksanol i 0,04960m

SDS-løsning

p (bar)	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$
1	-1,955	0,262
200	-1,961	-0,341
400	-1,974	-0,711
600	-1,992	-0,870
800	-2,011	-0,943
1000	-2,029	-0,905
1200	-2,043	-0,824
1400	-2,053	-0,719
±2	±0,003	±0,004

4 APPENDIKS IV

Appendiks IV inneholder data for lydshastighet (u), tetthet (ρ), adiabatkonstant (γ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), partielle molare volum (V_2), og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for systemet 1-heksanol i 0,07547m SDS-løsning ved 298,15K og høyt trykk. Usikkerhet i stigningstall var beregnet ved hjelp av lineær regresjon for 95 % konfidensintervall. Siden usikkerheten i stigningstallet er ulik ved forskjellige trykkverdier, oppgis det derfor den største beregnede usikkerheten. Alle konsentrasjoner er gitt i mol/kg enhet med usikkerhetsmargin på $\pm 0,00001$ mol/kg. Usikkerheten i partielt molart volum V_2 , og partiell molar kompressibilitet er estimert til $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ og $0,8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ henholdsvis. Dette danner grunnlaget for utregninger foretatt i kapittel 4.

Tabell A4.1 Lydshastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,03824m 1-heksanol solubilisert i 0,075472m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,62	0,999287	1,0119	4,4618	121,5	63,5
200	1532,90	1,008069	1,0144	4,2216	120,3	52,8
400	1567,90	1,016522	1,0173	4,0017	119,4	45,3
600	1602,38	1,024631	1,0203	3,8010	118,3	39,6
800	1636,36	1,032424	1,0234	3,6173	117,5	35,6
1000	1670,03	1,039926	1,0266	3,4479	116,7	33,2
1200	1703,27	1,047154	1,0296	3,2917	116,0	31,8
1400	1736,13	1,054128	1,0325	3,1473	115,4	31,1
± 2	$\pm 0,05$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell A4.2 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,05020m

1-heksanol solubilisert i 0,075472m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,60	0,999085	1,0119	4,4628	121,6	63,6
200	1533,03	1,007867	1,0145	4,2218	120,3	52,9
400	1568,13	1,016318	1,0173	4,0013	119,4	45,3
600	1602,70	1,024425	1,0203	3,8003	118,3	39,6
800	1636,73	1,032215	1,0235	3,6164	117,5	35,6
1000	1670,43	1,039713	1,0266	3,4469	116,8	33,2
1200	1703,67	1,046939	1,0297	3,2908	116,1	31,8
1400	1736,51	1,053910	1,0326	3,1466	115,4	31,1
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A4.3 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,06683m

1-heksanol solubilisert i 0,075472m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,58	0,998762	1,0120	4,4643	121,7	63,6
200	1533,20	1,007543	1,0146	4,2222	120,4	52,9
400	1568,46	1,015993	1,0174	4,0009	119,5	45,3
600	1603,14	1,024096	1,0204	3,7994	118,4	39,6
800	1637,25	1,031883	1,0236	3,6153	117,6	35,6
1000	1670,99	1,039376	1,0267	3,4457	116,9	33,2
1200	1704,23	1,046598	1,0298	3,2898	116,2	31,8
1400	1737,03	1,053565	1,0327	3,1457	115,5	31,1
±2	±0,04	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A4.4 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,07206m

1-heksanol solubilisert i 0,075472m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,57	0,998653	1,0121	4,4649	121,7	63,7
200	1533,26	1,007434	1,0146	4,2223	120,4	52,9
400	1568,56	1,015883	1,0174	4,0009	119,5	45,3
600	1603,28	1,023986	1,0205	3,7992	118,4	39,6
800	1637,42	1,031771	1,0236	3,6149	117,6	35,6
1000	1671,16	1,039263	1,0268	3,4454	116,9	33,2
1200	1704,40	1,046484	1,0298	3,2895	116,2	31,8
1400	1737,20	1,053449	1,0327	3,1455	115,5	31,1
±2	±0,05	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A 4.5 Stigningstall $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, ved ulike trykk for 1-heksanol i 0,075472m

SDS-løsning

p (bar)	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right) \cdot 10^{-6}$
1	-1,881	0,925
200	-1,880	0,207
400	-1,894	-0,253
600	-1,916	-0,551
800	-1,941	-0,704
1000	-1,964	-0,730
1200	-1,985	-0,668
1400	-2,005	-0,543
±2	±0,003	±0,004

5 APPENDIKS V

Appendiks V inneholder data for lydshastighet (u), tetthet (ρ), adiabatkonstant (γ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), partielle molare volum (V_2), og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for systemet 1-heksanol i 0,10072m SDS-løsning ved 298,15K og høyt trykk. Usikkerhet i stigningstall var beregnet ved hjelp av lineær regresjon for 95 % konfidensintervall. Siden usikkerheten i stigningstallet er ulik ved forskjellige trykkverdier, oppgis det derfor den største beregnede usikkerheten. Alle konsentrasjoner er gitt i mol/kg enhet med usikkerhetsmargin på $\pm 0,00001$ mol/kg. Usikkerheten i partielt molart volum V_2 , og partiell molar kompressibilitet er estimert til $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ og $0,8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ henholdsvis. Dette danner grunnlaget for utregninger foretatt i kapittel 4.

Tabell A5.1 Lydshastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,03214m 1-heksanol solubilisert i 0,10072m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,49	1,000363	1,0122	4,4577	121,2	66,8
200	1532,94	1,009149	1,0147	4,2169	120,0	55,1
400	1567,88	1,017604	1,0176	3,9976	118,9	45,9
600	1602,63	1,025715	1,0206	3,7958	117,9	41,5
800	1636,47	1,033508	1,0237	3,6130	117,1	36,0
1000	1670,38	1,041010	1,0269	3,4428	116,3	33,3
1200	1703,45	1,048239	1,0300	3,2876	115,5	31,7
1400	1735,93	1,055214	1,0328	3,1448	114,8	30,6
± 2	$\pm 0,04$	$\pm 0,000007$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell A5.2 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,05141m

1-heksanol solubilisert i 0,10072m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,32	0,999982	1,0123	4,4604	121,3	66,9
200	1533,02	1,008769	1,0148	4,2181	120,1	55,1
400	1568,17	1,017223	1,0177	3,9976	119,0	45,9
600	1603,05	1,025331	1,0207	3,7953	118,0	41,6
800	1637,00	1,033121	1,0238	3,6120	117,2	36,0
1000	1670,96	1,040617	1,0270	3,4417	116,4	33,3
1200	1704,03	1,047842	1,0301	3,2866	115,6	31,7
1400	1736,49	1,054814	1,0329	3,1440	114,8	30,6
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A5.3 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,06503m

1-heksanol solubilisert i 0,10072m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,28	0,999713	1,0124	4,4619	121,4	67,0
200	1533,15	1,008499	1,0149	4,2185	120,1	55,2
400	1568,48	1,016950	1,0178	3,9971	119,0	45,9
600	1603,45	1,025053	1,0208	3,7944	118,1	41,6
800	1637,48	1,032839	1,0239	3,6109	117,2	36,0
1000	1671,47	1,040330	1,0271	3,4406	116,4	33,3
1200	1704,56	1,047550	1,0301	3,2855	115,7	31,7
1400	1737,01	1,054514	1,0330	3,1430	114,9	30,6
±2	±0,04	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A5.4 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,07758m

1-heksanol solubilisert i 0,10072m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,19	0,999462	1,0124	4,4636	121,5	67,0
200	1533,25	1,008249	1,0150	4,2190	120,2	55,2
400	1568,71	1,016700	1,0178	3,9969	119,1	45,9
600	1603,77	1,024802	1,0208	3,7938	118,1	41,6
800	1637,86	1,032585	1,0240	3,6101	117,3	36,0
1000	1671,88	1,040075	1,0271	3,4397	116,5	33,3
1200	1704,98	1,047292	1,0302	3,2847	115,7	31,7
1400	1737,43	1,054257	1,0331	3,1422	115,0	30,6
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A 5.5 Stigningstall $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, ved ulike trykk for 1-heksanol i 0,10072m

SDS-løsning

p (bar)	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right) \cdot 10^{-6}$
1	-1,9052	1,2712
200	-1,8999	0,4501
400	-1,9065	-0,1673
600	-1,9206	-0,3299
800	-1,9384	-0,6508
1000	-1,9569	-0,6981
1200	-1,9742	-0,6556
1400	-1,9887	-0,5735
±2	±0,0003	±0,0002

6 APPENDIKS VI

Appendiks VI inneholder data for lydshastighet (u), tetthet (ρ), adiabatkonstant (γ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), partielle molare volum (V_2), og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for systemet 1-heksanol i 0,14997m SDS-løsning ved 298,15K og høyt trykk. Usikkerhet i stigningstall var beregnet ved hjelp av lineær regresjon for 95 % konfidensintervall. Siden usikkerheten i stigningstallet er ulik ved forskjellige trykkverdier, oppgis det derfor den største beregnede usikkerheten. Alle konsentrasjoner er gitt i mol/kg enhet med usikkerhetsmargin på $\pm 0,00001$ mol/kg. Usikkerheten i partielt molart volum V_2 , og partiell molar kompressibilitet er estimert til $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ og $0,8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ henholdsvis. Dette danner grunnlaget for utregninger foretatt i kapittel 4.

Tabell A6.1 Lydshastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,03794m 1-heksanol solubilisert i 0,14997m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,35	1,002026	1,0128	4,4512	122,5	72,6
200	1533,35	1,010814	1,0153	4,2077	121,1	59,5
400	1569,15	1,019265	1,0182	3,9846	119,9	50,7
600	1604,35	1,027365	1,0212	3,7816	118,8	43,5
800	1638,96	1,035144	1,0243	3,5964	117,8	39,1
1000	1673,01	1,042626	1,0275	3,4267	116,8	35,7
1200	1706,42	1,049835	1,0306	3,2712	116,0	33,7
1400	1739,58	1,056787	1,0334	3,1270	115,2	33,0
± 2	$\pm 0,04$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$

Tabell A6.2 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,05104m

1-heksanol solubilisert i 0,14997m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1497,15	1,001765	1,0130	4,4535	122,6	72,7
200	1533,35	1,010557	1,0156	4,2088	121,2	59,5
400	1569,27	1,019009	1,0184	3,9850	119,9	50,7
600	1604,60	1,027109	1,0214	3,7814	118,8	43,5
800	1639,27	1,034887	1,0246	3,5959	117,8	39,1
1000	1673,37	1,042368	1,0277	3,4261	116,9	35,7
1200	1706,80	1,049575	1,0308	3,2706	116,0	33,7
1400	1739,92	1,056526	1,0337	3,1265	115,2	33,0
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A6.3 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,06920m

1-heksanol solubilisert i 0,14997m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1496,88	1,001391	1,0131	4,4568	122,7	72,8
200	1533,34	1,010185	1,0156	4,2104	121,3	59,6
400	1569,45	1,018636	1,0185	3,9855	120,0	50,8
600	1604,93	1,026735	1,0215	3,7812	118,9	43,6
800	1639,70	1,034509	1,0247	3,5953	117,9	39,2
1000	1673,85	1,041987	1,0278	3,4253	117,0	35,7
1200	1707,31	1,049190	1,0309	3,2698	116,1	33,7
1400	1740,38	1,056138	1,0338	3,1260	115,3	33,0
±2	±0,04	±0,000005	±0,0005	±0,0002	±0,4	±0,8

Tabell A6.4 Lydhastighet (u), tetthet (ρ), isentropisk kompressibilitet (κ_s), adiabatkonstant (γ), partielle molare volum (V_2) og partielle molare kompressibiliteter (K_2) for 0,07771m

1-heksanol solubilisert i 0,14997m SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	u (m·s ⁻¹)	ρ (g·cm ⁻³)	γ	$\kappa_s \cdot 10^5$ (bar ⁻¹)	V_2 (cm ³ ·mol ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹)
1	1496,75	1,001214	1,0136	4,4584	122,7	72,9
200	1533,34	1,010013	1,0161	4,2111	121,3	59,6
400	1569,53	1,018468	1,0190	3,9858	120,1	50,8
600	1605,10	1,026569	1,0220	3,7810	118,9	43,6
800	1639,69	1,034346	1,0251	3,5959	117,9	39,2
1000	1674,10	1,041827	1,0283	3,4249	117,0	35,7
1200	1707,31	1,049033	1,0314	3,2703	116,2	33,7
1400	1740,61	1,055983	1,0342	3,1256	115,3	33,0
±2	±0,07	±0,000005	±0,0005	±0,0004	±0,4	±0,8

Tabell A 6.5 Stigningstall $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$, ved ulike trykk for 1-heksanol i 0,14997m

SDS-løsning ved forskjellige trykkverdier

p (bar)	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right) \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right) \cdot 10^{-6}$
1	-2,0526	-2,0526
200	-2,0372	-2,0372
400	-2,0298	-2,0298
600	-2,0291	-2,0291
800	-2,0332	-2,0332
1000	-2,0403	-2,0403
1200	-2,0482	-2,0482
1400	-2,0546	-2,0546
±2	±0,0006	±0,0004

7 APPENDIKS VII

Appendiks VII inneholder litteraturverdier for vann.

Tabell A 7.1 Litteraturverdier for tetthet (ρ), lyd hastighet (u), og adiabatkonstant (γ) for vann ved ulike trykk og 298,15K hentet fra Chen og Millero (ref. 63)

p (bar)	ρ (g·cm ⁻³)	u (m·s ⁻¹)	γ
1	1496,69	0,99704800	1,01056000
100	1513,42	1,00146744	1,01178128
200	1530,22	1,00583942	1,01309794
300	1547,00	1,01012211	1,01448655
400	1563,76	1,01431866	1,01593555
500	1580,52	1,01843206	1,01743336
600	1597,26	1,02246519	1,01896845
700	1613,96	1,02642079	1,02052923
800	1630,62	1,03030146	1,02210416
900	1647,23	1,03410967	1,02368167
1000	1663,78	1,03784777	1,02525020
1200	1696,73	1,04512227	1,02831408
1400	1729,39	1,05214096	1,03120330

Tabell A 7.2 Litteraturverdier for tetthet (ρ), lyd hastighet (u), spesifikk varmekapasitet (σ) og ekspansibilitet (α) for vann ved 298,15K og 323,15K (ref. 64)

T (K)	ρ (g·cm ⁻³)	u (m·s ⁻¹)	σ (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (K ⁻¹)
298,15	0,997048	1496,687	4,1796	257,21
323,15	0,988039	1542,551		457,59