

Ćwiczenie I: WPLYW STĘŻENIA I TEMPERATURY NA LEPKOŚĆ ROZTWORÓW

opracowanie: Bogusław Mazurkiewicz

Wprowadzenie

Podczas przemieszczania się cząsteczek gazu i cieczy względem siebie – przepływu występuje opór hamujący ruch określany mianem tarcia wewnętrznego i definiowany jako lepkość. W celu utrzymania pewnej stałej różnicy prędkości dV niezbędne jest pokonanie sił przyciągania międzycząsteczkowego siłą styczną F daną równaniem:

$$F = \eta A \frac{dV}{dx} \quad (1)$$

gdzie: F – siła działająca między dwiema równoległymi warstwami o powierzchni A pozostającymi w odległości dx dla cieczy o lepkości η .

Rozwiązując to równanie względem lepkości i przyjmując określone jednostki otrzymamy jednostkę lepkości dynamicznej puaz [P], który równy jest sile potrzebnej do nadania różnicy prędkości $1 \text{ cm} \cdot \text{sek}^{-1}$ dwóch warstw cieczy o powierzchni 1 cm^2 oddalonych od siebie o 1 cm . Jednostką lepkości w układzie SI jest $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pojęciami pochodnymi od lepkości dynamicznej są płynność φ , która jest odwrotnością lepkości dynamicznej η .

$$\varphi = \frac{1}{\eta}$$

Lepkość kinematyczna ν definiowana jako stosunek lepkości dynamicznej η do gęstości cieczy d :

$$\nu = \frac{\eta}{d} \quad [\text{P}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1 \text{St}]$$

gdzie: P – puaz, St – stokes (czyt. sztolks).

Analizę przepływu, który najczęściej odbywa się przez rurę kołową przeprowadził Poiseuille (czyt. puazon) formułując zależność siły F od parametrów przepływu. W tym przypadku siła F jest dana równaniem:

$$F = \eta 2\pi r l \frac{dV}{dr} \quad (2)$$

gdzie: r – promień rury, l – długość odcinka rury, V – szybkość przepływu.

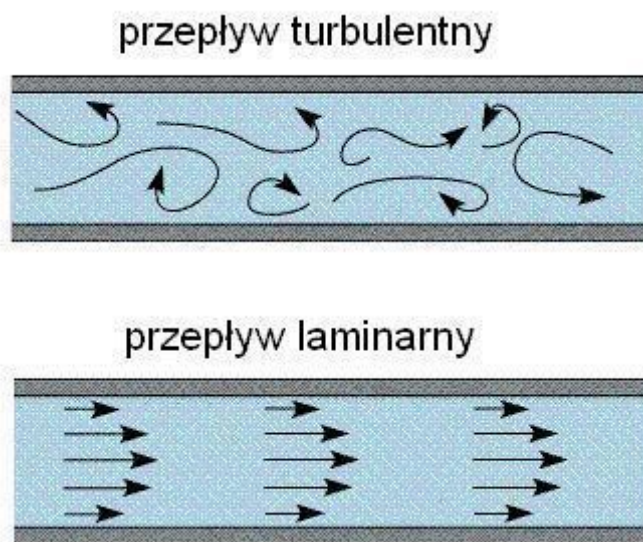
Prędkość strumienia cieczy w przekroju rury nie jest jednakowa, jest największa w osi rury i maleje do zera przy ścianie. Można zatem przestrzennie traktować ruch cieczy jako ruch współosiowych rurek

o promieniu $r < R$, który przedstawiono na płaszczyźnie rysunkiem 1a.

Prędkość przepływu V w odległości r dla rury o promieniu R przy ciśnieniu p na odcinku o długości l i lepkości cieczy η podaje równanie:

$$V = \frac{P}{4\eta l}(R^2 - r^2) \quad (3)$$

Równanie powyższe można stosować przy pewnych ograniczeniach. Mianowicie jak stwierdzono doświadczalnie równanie (3) opisuje poprawnie przepływ przez rury o małej średnicy i przy małej szybkości przepływu wówczas gdy rozkład prędkości jest rozkładem zgodnym z pokazanym na rysunku 1a. Przepływ ten nosi nazwę przepływu laminarnego lub lepkiego. Przy dużej średnicy rury i znacznych prędkościach zachodzi przepływ burzliwy (turbulentny) przedstawiony schematycznie w postaci wirów na rys. 1b. W tym przypadku nie występuje gradient prędkości opisany równaniem (3).



Rys. 1 Przepływ cieczy przez rurę: przepływ burzliwy – turbulentny, przepływ laminarny czyli lepki.

Charakter przepływu określa się zazwyczaj w sposób empiryczny posługując się bezwymiarową wielkością tzw. **liczbą Reynoldsa** zdefiniowaną wzorem:

$$Re = \frac{DVd}{\eta} \quad (4)$$

gdzie: D – średnica rury, V – średnia prędkość cieczy w rurze, d – gęstość cieczy, η – lepkość cieczy.

Jak stwierdzono doświadczalnie gdy liczba Reynoldsa jest mniejsza od 2300, przepływ jest przepływem laminarnym, zaś dla wartości większych niż 4000 burzliwym. Przepływ charakteryzowany liczbą Reynoldsa pomiędzy tymi wartościami jest trudny do określenia.

Równanie (3) odnosi się do tak zwanych cieczy newtonowskich, czyli takich, których lepkość nie zależy od gradientu prędkości. Odstępstwa od tej prawidłowości wykazują ciecze o lepkości strukturalnej (m.in. koloidy) wynikającej z tworzenia słabych struktur wewnętrznych. Oddziaływanie mechaniczne przy przepływie cieczy niszczy te struktury, co wiąże się ze spadkiem lepkości cieczy nie newtonowskich.

Pomiar współczynnika lepkości można wykonać kilkoma metodami dającymi się sklasyfikować w dwie grupy. Jedną z nich stanowią metody oparte na prawie Poiseuille'a i pomiary szybkości przepływu cieczy przez rurkę kapilarną. Drugą grupą są metody oparte na prawie Stokesa – pomiary szybkości opadania kulki w badanej cieczy.

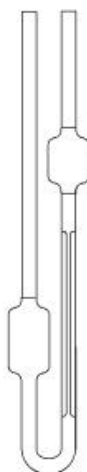
Zasada działania wiskozymetrów kapilarnych opiera się na prawie Poiseuille'a, według którego objętość cieczy V przepływająca w czasie t przez kapilarę o promieniu r i długości l pod wpływem różnicy ciśnień Δp wynosi:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l} \quad (5)$$

Przykładem wiskozymetru kapilarnego jest wiskozymetr Ostwalda (rys.2), w którym ciecz przepływa przez kapilarę pod wpływem różnicy ciśnień hydrostatycznych w obu ramionach U-rurki, czyli:

$$\Delta p = (h_1 - h_2) d g \quad (6)$$

gdzie: $(h_1 - h_2)$ - różnica poziomów cieczy w obu ramionach, d - gęstość cieczy,
 g – przyspieszenie ziemskie.



Rys. 2. Wiskozymetr kapilarny Ostwalda.

Bezpośrednie wykorzystanie wzoru (5) jest mało wygodne z powodu konieczności wyznaczania licznych parametrów obarczonych błędem pomiarowym. W praktyce dla wyznaczenia lepkości mierzy się czas przepływu przez kapilarę objętości cieczy zawartej pomiędzy poziomami **a** i **b**. Jeżeli czas ten wynosi dla cieczy wzorcowej o znanej lepkości t_0 , a dla cieczy badanej t_x , to ponieważ $V_0 = V_x$, z równań (5) i (6) otrzymamy:

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{p_x \cdot t_x}{p_0 \cdot t_0} = \frac{d_x \cdot t_x}{d_0 \cdot t_0} \quad (7)$$

czyli:

$$\eta_x = \eta_0 \cdot \frac{d_x \cdot t_x}{d_0 \cdot t_0} \quad (8)$$

Aby różnica poziomów ($h_1 - h_2$) była w obu przypadkach taka sama, wiskozymetr Ostwalda należy zawsze napełniać taką samą objętością cieczy. Tę niedogodność wyeliminowano w zmodyfikowanej konstrukcji wiskozymetru Ostwalda - wiskozymetru UBBELOHDE (ubeloda), którym posługujemy się w ćwiczeniu.



Rys. 3. Wiskozymetr kapilarny Ubbelohde.

Metoda pomiaru szybkości opadania kulki w cieczy została opracowana teoretycznie przez Stokesa, który wyprowadził wzór na siłę, z jaką lepki ośrodek o gęstości d przeciwdziała ruchowi kulki o promieniu r , gęstości d_k i prędkości V . Siła ta wynosi $6\pi\eta rV$ i gdy zrównoważy pozorny ciężar kulki (siła ciężkości pomniejszona o siłę wyporu) wynoszący:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot (d_k - d) \cdot g$$

– kulka opada ruchem jednostajnym ze stałą szybkością V_0 . Porównanie obu sił:

$$6\pi \eta r V_0 = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot (d_k - d) \cdot g$$

(9)

prowadzi do wzoru na lepkość cieczy:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{V_0} \cdot (d_k - d) \cdot g$$

(10)

Do pomiaru lepkości metodą opartą na prawie Stokesa służy wiskozymetr Höpplera (rys. 4). W wiskozymetrze tym mierzy się czas, w którym kulka przebywa taką samą drogę (a) między zaznaczonymi kreskami w cieczy wzorcowej (t_0) i w cieczy badanej (t_x). W zależności od gęstości i lepkości cieczy dobiera się kulki szklane lub metalowe o takiej objętości i gęstości, aby szybkość opadania dało się łatwo zmierzyć. Ponieważ:

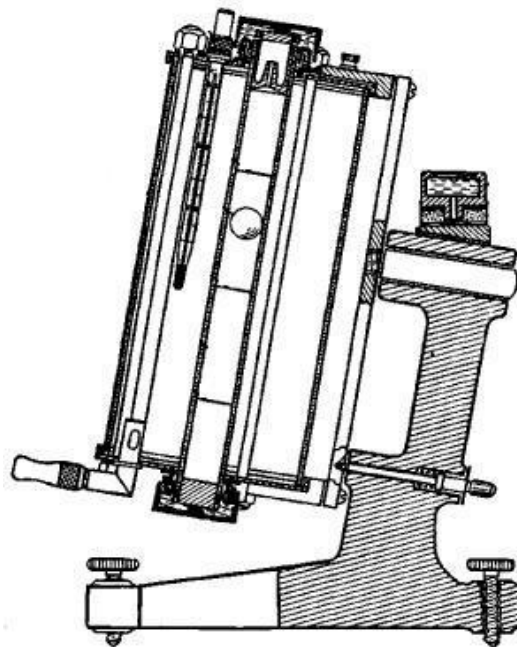
$$V_0 = \frac{a}{t}$$

z równania (10) otrzymamy:

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{(d_k - d_x) \cdot t_x}{(d_k - d_0) \cdot t_0} \quad (11)$$

czyli

$$\eta_x = \eta_0 \cdot \left[\frac{(d_k - d_x) \cdot t_x}{(d_k - d_0) \cdot t_0} \right] \quad (12)$$



Rys. 4. Wiskozymetr Höpplera.

Przepływ ciecży jest procesem kinetycznym i można doszukać się analogii pomiędzy tworzeniem się produktów reakcji chemicznej, a przemieszczaniem cząsteczek w rurze. Przesunięcie cząsteczki w kierunku przepływu jest możliwe wówczas gdy cząsteczka osiągnie energię dostateczną do „prześciśnięcia się” pomiędzy cząsteczkami sąsiednimi do dalszego położenia w rurze. Energię tę można utożsamiać z energią aktywacji w procesie chemicznym i można przewidywać podobną postać zależności jak dla stałej szybkości reakcji.

Zmianę lepkości ze wzrostem temperatury podaje równanie Arrheniusa - Guzmána i ma ono postać funkcji wykładniczej:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (13)$$

gdzie : A, B – wielkości charakterystyczne dla danej ciecży.

Stosownie do prawa Maxwella–Boltzmanna można wprowadzić współczynnik Boltzmanna $e^{-\frac{E}{RT}}$. Obrazuje on ułamek całkowitej liczby cząsteczek, których energia molowa przekracza wartość **E**. **E** wyraża zatem energię molową konieczną do przewyciężenia sił międzycząsteczkowych hamujących przesuwanie się warstw przy przepływie ciecży – energię aktywacji przepływu lepkiego.

Po przekształceniach, równanie Arrheniusa – Guzmána ma postać:

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (14)$$

w którym wielkość **A** jest charakterystyczna dla danej ciecży i zależy od ciężaru cząsteczkowego oraz objętości molowej.

Wykonanie ćwiczenia:

Aparatura: wiskozymetr Ubbelohde, termostat, stoper, piknometr, szkło laboratoryjne

1. Ustawienie temperatury w termostacie.

Termostat napełnić wodą i włączyć klawiszem **O/I**. Temperaturę ustawić przez wciśnięcie przycisku „nastawianie” i regulację pokrętkami „temperatura” lewym pokrętkiem zgrubnie, prawym dokładnie. Po zwolnieniu przycisku wyświetlacz podaje temperaturę panującą w termostacie. Jeśli temperatura ustawiona jest wyższa od temperatury w termostacie, grzałka włączy się – sygnalizuje to lampka, która wyłączy się po osiągnięciu zadanej temperatury. Ogrzewanie można przyspieszyć stosując grzałkę dodatkową.

2. Pomiar czasu wypływu cieczy przez kapilarę wiskozymetru.

Spośród przygotowanych roztworów gliceryny o nie znanym stężeniu wybrać jeden roztwór. Napełnić zbiorniczek wiskozymetru do wysokości około 2/3 wlewając przez otwór **C** roztwór gliceryny za pomocą pipety. Po ogrzaniu gliceryny do temperatury panującej w termostacie przystąpić do pomiaru czasu wypływu. W tym celu zatkać palcem otwór **B** i za pomocą pompki, którą jest strzykawka lekarska, podnieść ciecz w rurce **A** do zbiorniczka wyrównawczego, który znajduje się powyżej zbiorniczka pomiarowego. Puścić palec – ciecz opadnie w przestrzeń poniżej kapilary. Wyjąć pompkę, strzykawkę z rurki **A** i mierzyć czas wypływu cieczy ze zbiorniczka pomiarowego. Objętość jest oznaczona czerwonymi kreskami górną i dolną. Pomiary przeprowadzić przy temperaturze 293, 303, 313, 323 i 333K. Dla każdej temperatury wykonać po trzy pomiary. Po zakończeniu pomiarów glicerynę zlać do tej samej butelki, a wiskozymetr przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną. Następnie wymienić wodę w termostacie na zimną i wykonać pomiary przepływu dla wody w analogiczny sposób jak dla gliceryny. Wyniki zapisać w tabeli 1.

3. Oznaczenie gęstości roztworu gliceryny

Oznaczenie wykonuje się za pomocą piknometru, którym jest naczynie szklane zamknięte doszlifowanym korkiem z kapilarą. W celu wyznaczenia gęstości cieczy należy zważyć na wadze analitycznej z dokładnością minimum 0,001 g piknometr suchy, napełniony wodą oraz roztworem gliceryny. Objętość piknometru wyznacza się na podstawie znajomości masy wody w piknometrze oraz gęstości wody przy temperaturze pokojowej. Masa suchego piknometru (nr 86) $m = 16,6600\text{g}$.

Opracowanie wyników

1. Określić stężenie roztworu gliceryny na podstawie gęstości wyznaczonej w pomiarach piknometrycznych i wykresu sporządzonego na podstawie danych z tabeli 2.
2. Obliczyć lepkość badanego roztworu gliceryny, korzystając z równania (8). Wartości η_0 podano w tabeli 3. Gęstość roztworu gliceryny dla temperatury 293 K została obliczona w punkcie 1. Obliczyć iloraz $\frac{dx}{do}$ dla temperatury 293 K. Iloraz ten należy przyjąć za wielkość stałą do obliczenia lepkości w wyższych temperaturach. Takie uproszczenie jest konieczne ze względu na brak możliwości pomiaru gęstości w wyższych temperaturach. Dane doświadczalne zapisać w tabeli 1.
3. Sprawdzić czy równanie Arrheniusa – Guzmána opisuje zależność lepkości roztworu gliceryny od temperatury. W tym celu przekształcić równanie (14) w postać logarytmiczną:

$$\log \eta = \log A + \frac{E}{2,3RT} \quad (15)$$

Następnie obliczone wartości $\log \eta$ i $1/T$ wstawić do tabeli 1 i sporządzić wykres w układzie współrzędnych $\log \eta = f(1/T)$. Jeśli uzyskano zależność liniową to można stwierdzić, że zależność lepkości od temperatury stosuje się do równania Arrheniusa – Guzman.

4. Obliczyć energię aktywacji przepływu lepkiego, rozwiązując równanie prostej według zależności (15).

Tabela 2. Zależność gęstości roztworu wodnego gliceryny od stężenia. Temperatura 20⁰C.

% wagowy gliceryny	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
gęstość roztworu [g/cm ³]	1,022	1,047	1,072	1,099	1,126	1,153	1,180	1,208	1,235	1,261

Tabela 3. Gęstość i lepkość wody

T [K]	d [g/cm ³]	η [cP]
293	0.99823	1.0050
298	0.99707	0.8937
303	0.99567	0.8007
308	0.99406	0.7225
313	0.99222	0.6560
318	0.99025	0.5988
323	0.98807	0.5494
328	0.98573	0.5064
333	0.98324	0.4688

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Lepkość – definicje i jednostki.
2. Warunki przepływu laminarnego i turbulentnego.
3. Metody pomiaru lepkości – zasady pomiaru.
4. Zależność lepkości od temperatury. Równanie Arrheniusa
5. Znaczenie lepkości w praktyce.

Literatura

- P.W. Atkins: Podstawy chemii fizycznej, PWN Warszawa 2001,
 G.M. Barrow: Chemia fizyczna, PWN Warszawa 1976,
 K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia fizyczna, PWN Warszawa 1980,
 R. Brdicka: Podstawy chemii fizycznej, PWN Warszawa 1970.

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

WPLYW STEZENIA I TEMPERATURY NA LEPKOSC ROZTWORÓW

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa:	Podpis prowadzącego:
	Zespół:	

Tablica 1. Wyniki pomiaru lepkości

Nr pomiaru	temp [°C]	T [K]	$\frac{1}{T}$	Czas wypływu t [sek]		Średni czas wypływu t [sek]		$\frac{\eta_{gl}}{\eta_{H_2O}}$	Lepkość η []	log η	Uwagi
				woda	gliceryna	woda	gliceryna				
1	20	293									
2											
3											
1	30										
2											
3											
1	40										
2											
3											
1	50										
2											
3											
1	60										
2											
3											

Analiza wyników: