

Ćwiczenie nr 11

POMIAR LEPKOŚCI – WYZNACZANIE ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest nabycie podstawowych wiadomości i umiejętności związanych z pomiarami lepkości cieczy przy użyciu wiskozymetru kapilarnego, oraz obliczenie, średniej wiskozymetrycznej masy molowej polimeru.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicja lepkości.
2. Wzór Newtona.
3. Jednostki lepkości.
4. Przepływ cieczy przez kapilary – prawo Poisuille'a.
5. Wpływ temperatury i stężenia na lepkość.
6. Metody pomiaru lepkości cieczy.

Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1970.
3. J. Kroh, M. Łażniewski, *Chemia fizyczna*, PWN, 1967.
4. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1986.

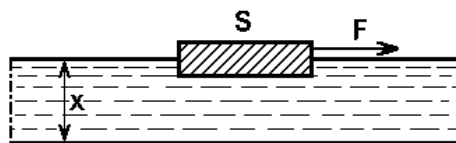
III. Część teoretyczna

Lepkość jest to właściwość substancji (we wszystkich stanach skupienia), która odzwierciedla opór ośrodka przeciw jego płynięciu pod działaniem sił zewnętrznych. Opór ten jest uwarunkowany oddziaływaniem sił międzycząsteczkowych w danej cieczy i ruchami cieplnymi. Przejawia się jako występowanie lepkości, zależnej od temperatury i prędkości odkształcania płynu.

Ilościowo lepkość jest określona przez współczynnik lepkości η (nazwany *lepkością dynamiczną*), występujący w prawie tarcia wewnętrznego Newtona.

„Siła tarcia wewnętrznego F jest proporcjonalna do powierzchni tarcia S i gradientu prędkości płynu dv/dx , w kierunku normalnym do kierunku ruchu, jest także wielkością charakterystyczną dla danego płynu”.

Na rys. 1 zilustrowano powyższą definicję.



Rys. 1. Model doświadczalny definicji lepkości dynamicznej.

W pewnym naczyniu znajduje się ciecz. Płytkę o powierzchni S pływa po powierzchni tej cieczy. Na płytkę działa z jednej strony siła F nadająca płytce ruch, a z drugiej strony siła oporu cieczy przeciwdziałająca temu ruchowi.

Siła zapewniająca płytce ruch jednostajny, musi być proporcjonalna do prędkości v powierzchni styku płytki z cieczą S i odwrotnie proporcjonalna do odległości od dna naczynia x . Zatem:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{v}{x} \quad (1)$$

gdzie: η – jest współczynnikiem proporcjonalności.

Między powierzchniami styku płytki z cieczą, dnem naczynia z cieczą oraz w obrębie samej cieczy działają siły międzycząsteczkowe. Dlatego też dolnej warstwie cieczy, przylegającej do dna naczynia, można przypisać zerową wartość prędkości, a warstwie górnej stykającej się z płytką - wartość v . Ciecz w tej warstewce porusza się wraz z płytką. Oczywiście – siły działające w warstewkach granicznych z powierzchnią ciała stałego są najczęściej większe od sił działających w głębi płynu.

Dla bardzo małych przyrostów otrzymamy:

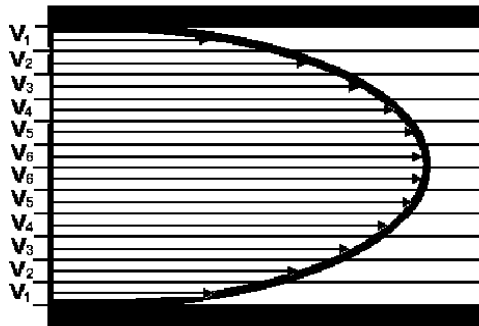
$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \quad (2)$$

gdzie: F – wartość siły wzajemnego oddziaływania stycznego dwóch płaskich elementów równoległych warstw płynu (naprężenia styczne); S – pole powierzchni tych elementów; $\partial v/\partial x$ – stosunek różnicy prędkości przepływu laminarnego elementów do dzielącej je odległości.

Prawo to jest słuszne dla przepływu laminarnego. Nie stosuje się do roztworów polimerów.

Jednostką lepkości dynamicznej η jest paskalosekunda (Pa s).

Często spotykanym rodzajem przepływu jest przepływ cieczy przez rurę. Przypadek ten przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Przepływ płynu przez rurę.

Bardzo cienka warstwa cieczy przylega do ścianki rury i pozostaje nieruchoma. Następna warstwa napotyka opór ze strony warstwy nieruchomej. Analogiczna sytuacja zachodzi między kolejnymi warstwami położonymi coraz to bliżej osi rury. Jak wynika z rysunku z największą prędkością poruszają się warstwy przyosiowe. Dla laminarnego przepływu cieczy przez poziomą rurkę obowiązuje prawo Poisuille'a:

$$Q = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad (3)$$

gdzie: Q – natężenie przepływu, l – długość rury, r – promień rury (kapilary), Δp – różnica ciśnień na końcach rury.

W miarę wzrostu temperatury lepkość maleje, gdyż powiększa się objętość cieczy i tym samym zwiększają się odległości pomiędzy cząsteczkami. Maleją również siły wzajemnych oddziaływań.

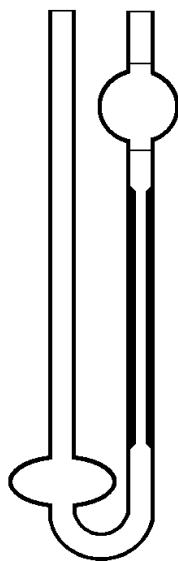
Zależność lepkości od temperatury wyraża wzór empiryczny:

$$\log(\eta) = \frac{A}{T} + B \quad (4)$$

gdzie: A oraz B są to wielkości stałe.

Lepkościomierz (*wiskozymetr*) jest to przyrząd do pomiaru lepkości płynu. Najbardziej rozpowszechnione lepkościomierze do cieczy, działają na zasadzie:

- pomiaru: spadku ciśnienia w kapilarze,
- pomiaru sił działających pomiędzy spadającą kulką a cieczą (metoda Stoksa, lepkościomierz Höplera),
- pomiaru sił działających pomiędzy wirującym cylindrem a cylindrem statycznym (reometry). Lepkość w tym przypadku jest wprost proporcjonalna do wartości momentu skręcającego powstającego w cylindrze statycznym, przy stałej prędkości kątowej cylindra wirującego.



Rys. 3. Lepkościomierz kapilarny Ostwalda.

Lepkość właściwa (*kinematyczna*) została określona przez stosunek:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

gdzie: ρ – jest gęstością substancji. Jednostką lepkości właściwej jest $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Lepkość względna jest to stosunek lepkości cieczy badanej do lepkości cieczy porównawczej o znanej lepkości (na przykład wody).

$$\eta_{wzgl.} = \frac{\eta_x}{\eta_0} \quad (\text{dla } T = \text{const.}) \quad (6)$$

gdzie: T – temperatura.

Lepkość cieczy zawiera się w przedziale od 0,001 do 0,0001 Pas, dla gazów jest rzędu 0,00001 Pas, dla ciał stałych jest bardzo duża.

Przy pomiarach lepkościomierzem kapilarnym Ostwalda (rys. 3) miarą lepkości jest czas przepływu określonej objętości cieczy przez odpowiednio skalibrowaną kapilarę. Znając lepkość cieczy porównawczej można wyznaczyć lepkość cieczy badanej:

$$\eta_{wzgl.} = \frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{\rho_x t_x}{\rho_0 t_0} \quad (7)$$

Zazwyczaj, dla roztworów rozcieńczonych przyjmuje się, że gęstości obu roztworów są równe $\rho_x = \rho_0$ i równanie (7) można zapisać w uproszczonej postaci:

$$\eta_{wzgl.} = \frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{t_x}{t_0} \quad (8)$$

gdzie: t_x i t_0 – są to czasy przepływu przez kapilarę wiskozymetru zawsze tej samej objętości cieczy badanej i wzorcowej.

Dla roztworów elektrolitów prostych, lepkość można obliczyć ze wzoru:

$$\eta = \eta_0 (1 + A\sqrt{c}) \quad (9)$$

gdzie: η_0 – lepkość rozpuszczalnika, A – stała, będąca funkcją ruchliwości i wartościowości obu rodzajów jonów, temperatury, stałej dielektrycznej i lepkości rozpuszczalnika.

W roztworach elektrolitów wyraźnie zaznacza się wpływ sił międzyjonowych na lepkość. Podczas przepływu roztworu elektrolitu przez poziomo ustawioną kapilarę, występuje gradient prędkości w kierunku pionowym. Wskutek tego jony poruszają się ze zmienną prędkością (patrz rys. 2) co wywołuje dodatkową deformację chmury jonowej, a przez to dodatkowe tarcie między poruszającymi się z różną prędkością warstewkami cieczy.

Stąd też, w przypadku wodnych roztworów elektrolitów, stwierdzono kwadratową zależność lepkości od molalności (m) roztworu.

$$\eta = a \cdot m^2 + b \quad (10)$$

gdzie: a i b – stałe.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- wiskozymetr Ostwalda z płaszczem wodnym,
- ultratermostat,
- kolbki miarowe o poj. 25 cm^3 ,
- pipety 1, 5, 10, 25 cm^3 ,
- cylindry szklane 10, 25 cm^3 ,
- zlewki o poj. 100, 250 cm^3 ,
- lejek,
- sekundomierz.

2. Odczynniki:

- roztwór polimetakrylanu metylu (PMMA) w chloroformie $c = 6\text{ g/dm}^3$,
- chloroform cz.d.a.

B. Przygotowanie roztworów roboczych

Z roztworu podstawowego PMMA o stężeniu 6 g/dm^3 sporządzić roztwory robocze w kolbkach o pojemności 25 cm^3 o stężeniach: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 g/100 cm^3 przez rozcieńczanie chloroformem.

C. Przygotowanie termostatu do pomiarów

- włączyć zasilanie termostatu 10 minut przed rozpoczęciem pomiarów (po sporządzeniu roztworów!),
- ustawić umiarkowany przepływ wody chłodzącej,
- sprawdzić zadaną temperaturę na termometrze kontrolnym (30°C).

D. Wykonanie pomiarów

- przed wykonaniem pomiarów należy przemyć wiskozymetr chloroformem;
- do wiskozymetru wlewamy przez lejek 8 cm^3 badanego roztworu;
- czekamy ok. 5 min. aby ciecz ogrzała się do właściwej temperatury;
- przy pomocy gumowej gruszki podnosimy ciecz w kapilarze powyżej górnego zbiornika;
- mierzymy czas swobodnego przepływu cieczy pomiędzy górną a dolną kreską nad kapilarą (każdy pomiar wykonujemy trzykrotnie).
- jako pierwszą ciecz stosujemy czysty rozpuszczalnik (chloroform), a następnie roztwory polimetakrylanu metylu od najmniejszego do największego stężenia.

- przed każdym pomiarem (zmiana stężenia roztworu) należy przemywać wiskozymetr badanym roztworem,
- po zakończeniu pomiarów wiskozymetr dwukrotnie przepłukać chloroformem, a następnie pozostawić w nim taką ilość chloroformu, aby kapilara była nim napełniona,
- roztwory po pomiarze lepkości oraz chloroform po płukaniu wiskozymetru wylać do butelek z napisem **ZLEWKI** znajdujących się pod dygestorium.

E. Opracowanie wyników

W tabeli 1 wpisujemy wyniki pomiarów.

Tabela 1.

	Stężenie PMMA w g/100 cm ³						Nr pom.
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
Czas wypływu, <i>t</i> [s]							I
							II
							III
Średnia [s]							

Przyjmując następujące oznaczenia:

η – lepkość roztworu,

η_0 – lepkość rozpuszczalnika,

t_0 – czas wypływu rozpuszczalnika,

t – czas wypływu roztworu roboczego,

c – stężenie polimetakrylanu metylu w chloroformie w g/100 cm³

Dla każdego z badanych roztworów obliczamy kolejno:

lepkość względną, $\eta_{wzgl.}$:

$$\eta_{wzgl.} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (11)$$

lepkość właściwą, $\eta_{wt.}$:

$$\eta_{wt.} = \eta_{wzgl.} - 1 \quad (12)$$

lepkość zredukowaną, $\eta_{zred.}$:

$$\eta_{zred.} = \frac{\eta_{wt.}}{c} \quad (13)$$

Wyniki obliczeń zamieszczamy w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki obliczeń

lepkość	stężenie PMMA g/100cm ³				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
η_{wzgl}					
η_{wt}					
η_{zred}					

Wykreślamy doświadczalną zależność:

$$\eta_{zred.} = \frac{\eta_{wt.}}{c} = f(c) \quad (14)$$

i obliczamy w sposób graficzny graniczną liczbę lepkości $[\eta]$, która jest równa:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wt.}}{c} \quad (15)$$

Obliczamy średnią masę molową (\bar{M}) polimetakrylanu metylu korzystając ze wzoru:

$$[\eta] = K \cdot (\bar{M})^\alpha \quad (16)$$

przyjmując, że dla tego układu w temperaturze 30°C α i K wynoszą: $\alpha = 0.8$ i $K = 0.49 \cdot 10^{-4}$.

Obliczamy ilość merów, P , w cząsteczce polimetakrylanu metylu zakładając, że każdy mer ma jednakowy ciężar:

$$P = \frac{\bar{M}}{100} \quad (17)$$