

Anna Jakubowska

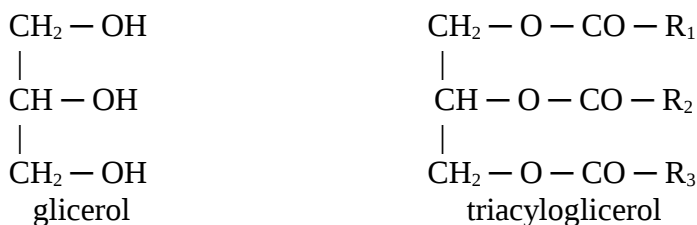
ĆWICZENIE 5

Wyznaczenie promienia hydrodynamicznego cząsteczki metodą wiskozymetryczną

Podstawowe pojęcia: triacyloglicerole, fosfolipidy, tłuszcze, gradient prędkości, lepkość dynamiczna, lepkość cieczy, przepływ laminarny, naprężenie ścinające, prędkość ścinania, reogramy cieczy, ciecze newtonowskie i nienewtonowskie, układy dylatacyjne, pseudoplastyczne i plastyczne, objętość hydrodynamiczna i promień hydrodynamiczny, lepkość względna, współczynnik załamania światła.

Wstęp

Triacyloglicerole są estrami cząsteczki glicerolu z trzema cząsteczkami kwasów tłuszczowych:



Triacyloglicerole są magazynowane w organizmie zwierząt jako tłuszcz zapasowy, stanowiąc źródło energii dla organizmu. Ponadto są składnikami strukturalnymi komórek, a zwłaszcza błony jądrowej i błon plazmatycznych.

Fosfolipidy są cząsteczkami *tłuszczów* złożonych zawierające cząsteczki kwasów tłuszczowych i glicerolu oraz reszty kwasu fosforowego. Stanowią bardzo ważny składnik błon biologicznych, w których tworzą dwu-warstwę lipidową. Część cząsteczki fosfolipidowej zawierająca kwasy tłuszczowe ma właściwości hydrofobowe i jest nierozpuszczalna w wodzie. Pozostała część, złożona z glicerolu, fosforanu i zasady azotowej (takiej jak cholina) jest zjonizowana i łatwo rozpuszczalna w wodzie. Taka budowa sprawia, że

cząsteczki fosfolipidów ulegają orientacji w błonach komórkowych, ustawiając się częścią polarną w jednym kierunku, a częścią niepolarną – w drugim.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie promienia hydrodynamicznego cząsteczki glicerolu, stanowiącej zasadniczy szkielet triacylogliceroli i fosfolipidów. Promień ten zostanie wyznaczony ze wzoru Einsteina na lepkość układu dyspersyjnego.

Teoria

Konsekwencją przyciągania międzycząsteczkowego w cieczach jest opór, jaki stawiają cząsteczki cieczy podczas jej ruchu. Siła, F , którą należy przyłożyć w celu zrównoważenia różnicy prędkości dwóch równoległych warstw cieczy o powierzchni S , oddalonych od siebie o odległość dy i przesuwających się w kierunku x , jest proporcjonalna do *gradientu prędkości*, du_x/dy , tych warstw. Zależność tę wyraża wzór Newtona:

$$F = \eta S \frac{du_x}{dy} \quad (1)$$

gdzie η – jest współczynnikiem *lepkości dynamicznej*.

Tarcie wewnętrzne, czyli *lepkość cieczy* występuje wówczas, gdy gradient prędkości cieczy jest różny od zera. Najprostszym przypadkiem występowania tarcia wewnętrznego w cieczy jest tzw. *przepływ laminarny* o stałym gradiencie prędkości prostopadłym do kierunku prędkości. Jest to taki przepływ, w którym prędkość u cieczy jest określona przez wyrażenia:

$$u = u_x = y \frac{du_x}{dy} \quad (2)$$

$$u_y = u_z = 0 \quad (3)$$

Równanie (1) można przekształcić do postaci:

$$F/S = \eta \frac{du_x}{dy} \quad (4)$$

gdzie F/S – *naprężenie ścinające*. Gradient prędkości, du_x/dy , jest w tym równaniu nazywany *prędkością ścinania*.

Wykresy zależności naprężenia ścinającego od prędkości ścinania nazywane są *reogramami cieczy*. W zależności od przebiegu reogramów rozróżnia się *ciecze*

newtonowskie (czyste rozpuszczalniki i niektóre rozcieńczone roztwory) i *nienewtonowskie* (głównie układy dyspersyjne – koloidy i zawiesiny). Reogram cieczy newtonowskiej, czyli idealnie lepkiej, jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Wówczas miarą lepkości jest współczynnik kierunkowy tej prostej, a zatem lepkość jest tu niezależna od prędkości ścinania. W cieczach nienewtonowskich ze wzrostem prędkości ścinania występują zmiany lepkości, które wyrażają się odchyleniem reogramu w kierunku osi rzędnych (*układy dylatacyjne*) lub osi odciętych (*układy pseudoplastyczne*). Do układów nienewtonowskich są również zaliczane *ciała plastyczne*, które mają tzw. granicę płynności. Reogramy takich układów nie przechodzą przez początek układu współrzędnych.

Najprostszym modelem, stosowanym do jakościowego opisu zjawiska tarcia wewnętrznego w roztworach, jest rozcieńczony roztwór kulistych, sztywnych (tj. nie ulegających deformacji) i nie oddziałujących na siebie wzajemnie cząstek w rozpuszczalniku o danej lepkości. Taki roztwór jest cieczą newtonowską. W przepływie laminarnym, określonym przez zależności (2) i (3), różne fragmenty danej cząstki w roztworze znajdują się w poruszających się z różną prędkością warstwach cieczy. Toteż siły tarcia pomiędzy rozpuszczalnikiem a cząstką rozpuszczoną powodują nie tylko ruch postępowy cząstki, ale również jej ruch obrotowy. Z drugiej strony cząstka zakłóca przepływ rozpuszczalnika. Zmiana prędkości punktów ośrodka przy przejściu od cząstki do rozpuszczalnika nie odbywa się gwałtownie na styku cząstki z rozpuszczalnikiem, lecz zachodzi stopniowo w pewnej warstwie cieczy otaczającej cząstkę.

Na podstawie powyższego modelu oraz w oparciu o prawa hydrodynamiki, w 1906 roku Einstein wyprowadził wzór dla układów dyspersyjnych:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\Phi) \quad (5)$$

gdzie η i η_0 oznaczają lepkość, odpowiednio, rozcieńczonego roztworu i czystego rozpuszczalnika, a Φ – jest stosunkiem sumarycznej objętości cząstek rozpuszczonych do całkowitej objętości roztworu. Korzystając z prostych przekształceń, Φ można wyrazić jako:

$$\Phi = N_A c v \quad (6)$$

gdzie N_A jest liczbą Avogadra, c – stężeniem molowym roztworu, a v jest *objętością hydrodynamiczną* jednej cząsteczki, czyli objętością cząsteczki z uwzględnieniem warstwy hydratacyjnej.

Odstępstwa od wzoru Einsteina (5), obserwowane są w przypadku roztworów cząstek asymetrycznych lub giętkich (ulegających deformacji), jak również w przypadku roztworów stężonych, w których nie można zaniedbać wzajemnych oddziaływań cząstek rozproszonych. W tych przypadkach korzysta

się z równań, będących modyfikacjami wzoru Einsteina (wprowadzanie dodatkowych członów i poprawek do równania (5)). Odpowiednio zmodyfikowana postać wzoru Einsteina dobrze opisuje lepkość roztworów *białek* globularnych. Dzięki wtórnemu składaniu się łańcucha polipeptydowego i tworzeniu budowy trzeciorzędowej białko globularne można traktować jako stosunkowo symetryczną makrocząsteczkę. Hydrodynamiczne zachowanie się takich cząsteczek opisuje się modelem sztywnych lub częściowo przepuszczalnych elipsoid obrotowych.

Część praktyczna

Metoda

Z połączenia równań (5) i (6) otrzymuje się poniższą zależność, z której można obliczyć *promień hydrodynamiczny*, r , kulistej makrocząsteczki:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 6,3 \times 10^{24} r^3 c \quad (7)$$

Lepkość względna, η/η_0 , danego roztworu makrocząsteczek wyznacza się w ćwiczeniu poprzez pomiar czasu przepływu tego roztworu przez kapilarę, znajdującą się w viskozymetrze Ubbelohde'a. W tej metodzie pomiaru lepkości punktem wyjścia jest wzór Poiseuille'a:

$$\eta = \frac{\pi R^4 p t}{8 V L} \quad (8)$$

gdzie R oznacza promień kapilary, p – ciśnienie hydrostatyczne badanej cieczy, t – czas przepływu cieczy przez kapilarę, V – objętość przepływającej cieczy, L – długość kapilary.

Dla cieczy wzorcowej o znanej lepkości, η_w :

$$\eta_w = \frac{\pi R^4 p_w t_w}{8 V_w L} \quad (9)$$

Jeżeli objętość cieczy badanej jest równa objętości cieczy wzorcowej ($V = V_w$), to po podzieleniu stronami równań (8) i (9) otrzymuje się zależność:

$$\eta/\eta_w = \frac{p t}{p_w t_w} \quad (10)$$

Obie cieczy przepływają przez kapilarę pod wpływem własnego ciężaru, w związku z tym ciśnienia hydrostatyczne można zastąpić gęstościami cieczy:

$$\eta/\eta_w = \frac{dt}{d_w t_w} \quad (11)$$

W ćwiczeniu wyznacza się efektywny promień hydrodynamiczny cząsteczki glicerolu. Cieczą wzorcową jest czysty rozpuszczalnik (woda), zatem $\eta_w = \eta_0$.

Odczynniki i aparatura

- stężony roztwór wodny glicerolu
- viskozymetr Ubbelohde'a
- ultratermostat
- stoper
- waga analityczna
- refraktometr Abbego
- 6 kolbek miarowych o pojemności 25 cm³
- 1 zlewka o pojemności 25 cm³
- tryskawka

Wykonanie ćwiczenia

1. Przy pomocy refraktometru zmierzyć *współczynnik załamania światła (n)* wyjściowego stężonego roztworu wodnego glicerolu. Przed pomiarem powierzchnie obu pryzmatów refraktometru należy dokładnie wyczyścić kawałkiem bibuły zwilżonej acetonem i wysuszyć. Pomiar należy przeprowadzić 6-7 razy, odczytując współczynnik załamania światła z dokładnością do czterech miejsc po przecinku.

2. W kolbkach miarowych o pojemności 25 cm³ przygotować metodą wagową, w sposób podany niżej, sześć rozcieńczonych w wodzie roztworów glicerolu.

Czystą i suchą małą zlewkę napełnić do połowy stężonym roztworem glicerolu. Na wadze analitycznej zważyć pierwszą z kolbek, po wytarowaniu wagi włączyć zlewki do kolbki stężony roztwór glicerolu w ilości odpowiadającej masie około 3,9 gramów, zanotować z dokładnością do trzech miejsc po przecinku masę wlanego do kolbki roztworu. W ten sam sposób postępując, odważyć: do drugiej kolbki około 3,25 gramów, do trzeciej kolbki około 2,6 gramów, do czwartej kolbki około 1,95 gramów, do piątej kolbki około 1,3 gramów, a do szóstej kolbki około 0,7 gramów stężonego roztworu glicerolu. Każdorazowo notować z dokładnością do trzech miejsc po przecinku masę wlanego do danej kolbki roztworu. Jak wynika z tego opisu, daną ilość stężonego roztworu glicerolu odważa się bezpośrednio w poszczególnych kolbkach miarowych, a nie w

zlewce, czy też innych naczyńkach wagowych. Należy też zwrócić uwagę, aby w czasie ważenia zewnętrzne ścianki kolbek były zawsze suche.

Na koniec, zawartość kolbek miarowych uzupełnia się do kreski wodą destylowaną i dokładnie wytrząsa.

3. Podłączony do wiskozymetru Ubbelohde'a ultratermostat nastawić na temperaturę 25°C. Całe wnętrze wiskozymetru napełnić wodą destylowaną, po czym usunąć ją przy pomocy pompki wodnej. Czynność powtórzyć kilkakrotnie.

4. Zmierzyć czas (t) przepływu badanych roztworów przez kapilarę, znajdującą się w wiskozymetrze, w następujący sposób. W dolnej części jednego z ramion wiskozymetru znajdują się dwie poziome kreski markujące: lepkościomierz należy napełnić taką ilością wody destylowanej, aby jej poziom znajdował się między tymi kreskami. Termostatować wodę od 5-ciu do 10-ciu minut. Za pomocą strzykawki naciągnąć wodę do górnego zbiorniczka wiskozymetru znacznie powyżej górnej kreski markującej. Zmierzyć czas (t_0) przepływu wody od kreski markującej górnej do dolnej. Pomiar powtórzyć 4-ro lub 5-ciokrotnie. Wyniki zmierzonych czasów powinny być powtarzalne.

W analogiczny sposób wykonać pomiary dla przygotowanych 6-ciu roztworów glicerolu, w kolejności rosnących stężeń. Należy pamiętać o termostatowaniu każdej badanej cieczy po jej wlaniu do wiskozymetru.

5. Wyniki pomiarów umieścić w tabeli 1.

Tabela 1

| c [mol/dm ³] | t [s] | t_{sr} [s] | t_{sr}/t_0 | d/d_0 | η/η_0 |
|----------------------------|---------|--------------|--------------|---------|---------------|
| 0,00 | | | | | |
| | | | | | |

Obliczenia

1. Obliczyć wartość średnią współczynnika załamania światła (n_{sr}) wyjściowego stężonego roztworu wodnego glicerolu. Na podstawie tabeli 2 określić wagowe stężenie procentowe tego roztworu. Obliczyć stężenia molowe, c , 6-ciu przygotowanych roztworów glicerolu, dla których zostały wykonane pomiary lepkości.

Tabela 2. Współczynnik załamania światła (n) wodnych roztworów glicerolu

(Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa, 1974)

| % wag | n | % wag | n | % wag | n | % wag | n |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 71 | 1,4294 | 76 | 1,4368 | 81 | 1,4445 | 86 | 1,4524 |
| 72 | 1,4309 | 77 | 1,4383 | 82 | 1,4461 | 87 | 1,4539 |
| 73 | 1,4324 | 78 | 1,4398 | 83 | 1,4477 | 88 | 1,4554 |

| | | | | | | | |
|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| 74 | 1,4339 | 79 | 1,4414 | 84 | 1,4493 | 89 | 1,4569 |
| 75 | 1,4353 | 80 | 1,4420 | 85 | 1,4509 | 90 | 1,4584 |

2. Dla każdej z badanych cieczy (również dla wody destylowanej) obliczyć wartość średnią, t_{sr} , z czasów t (tabela 1), następnie z równania (11) obliczyć η/η_0 . Dla wodnych roztworów glicerolu można założyć, że $d/d_0 = 1 + 0,021c$.

3. Wykreślić zależność η/η_0 od c . Stosując metodę najmniejszych kwadratów wyznaczyć z równania (7) promień hydrodynamiczny cząsteczki glicerolu.

Dyskusja

1. Z objętości molowej glicerolu obliczyć promień jego cząsteczki. Obliczoną wartość porównać z wartością promienia wyznaczoną w ćwiczeniu. Zinterpretować wynik tego porównania.

2. Udowodnić równanie (6), a równanie (7) – wyprowadzić.

Literatura cytowana

[1] A. Scheludko, *Chemia koloidów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1969, rozdz. III.7 i 8.

[2] L. Stryer, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.

Literatura uzupełniająca

[3] H. Morawetz, *Fizykochemia roztworów makrocząsteczek*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1970, rozdz. VI C.

[4] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1986, rozdz. 2.5.2 i 5.4.8.

[5] *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1997, Ćw. 10 – pomiar lepkości cieczy za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a.

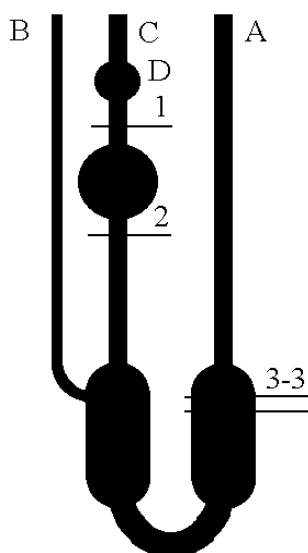
Zagadnienia dodatkowe

Pomiar współczynnika załamania światła – zasada działania refraktometrów. Metody pomiaru lepkości. Lepkość roztworów makrocząsteczek.

Pomiary lepkości przy pomocy wiskozymetru Ubbelohde'a

Pomiary lepkości przeprowadzamy w temperaturze 20°C. Pomiedzy pomiarami przepłukujemy wiskozymetr następnym roztworem.

Do ramienia A wiskozymetru wprowadzamy badaną ciecz tak, aby jej poziom ustalił się pomiędzy kreskami 3-3 na ramieniu A wiskozymetru. Następnie za pomocą pompki wodnej zaciągamy ciecz aż do zbiorniczka D (zatykając jednocześnie wylot ramienia B). Odłączamy pompkę wodną i obserwujemy opadanie menisku. W momencie, gdy mija on kreskę 1 włączamy stoper. Wyłączamy stoper w chwili, gdy menisk mija kreskę 2.

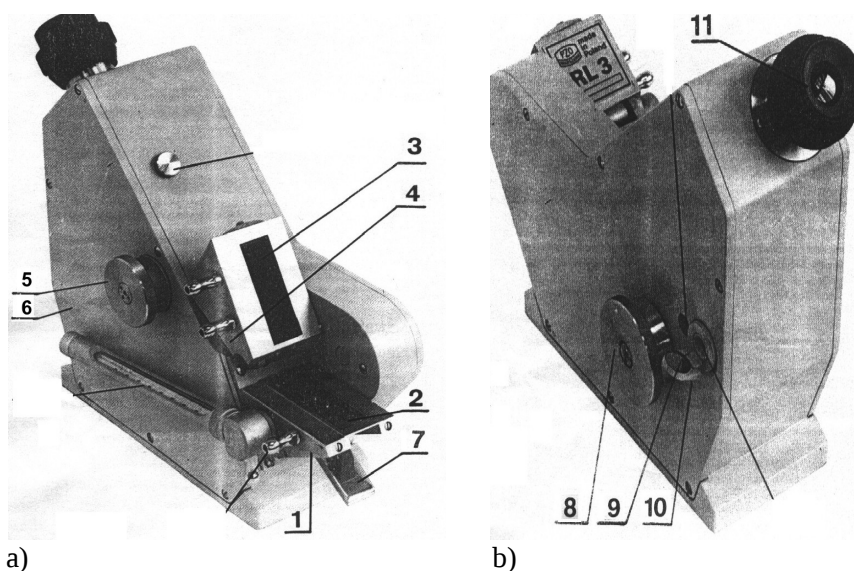


Rys. 2. Wiskozymetr Ubbelohde'a

Po zakończeniu pomiarów usuwamy roztwór z wiskozymetru za pomocą pompki wodnej, kilkukrotnie płuczemy wiskozymetr wodą destylowaną i pozostawiamy napełniony wodą.

Pomiar współczynnika załamania światła przy pomocy refraktometru

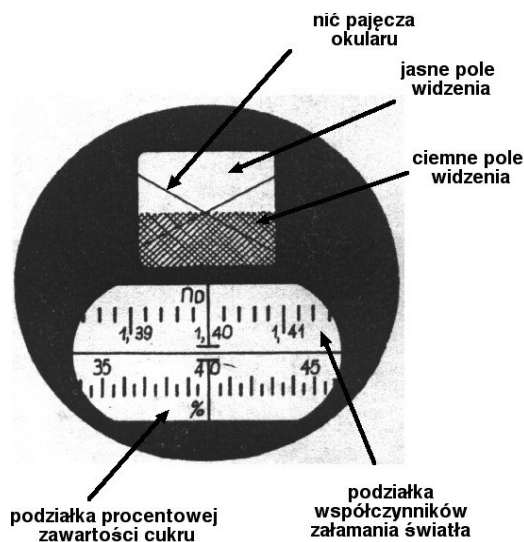
Współczynnik załamania światła mierzymy przy pomocy refraktometru laboratoryjnego RL3. Budowę refraktometru RL3 przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Refraktometr laboratoryjny RL3 a) widok od strony pryzmatu pomiarowego
b) widok od strony okularu

Podstawowym elementem przyrządu jest pryzmat refraktometryczny w obudowie (1) z poziomo ustawioną płaszczyzną pomiarową (2). Nad pryzmatem refraktometrycznym znajduje się pryzmat górny (3) służący do oświetlenia substancji mierzonych w świetle przechodzącym, umieszczony w zawiasowo zamocowanej obudowie (4). Do oświetlenia substancji przy pomiarach w świetle odbitym służy zwierciadło (7). Podczas pomiaru wiązka promieni z naturalnego lub sztucznego źródła światła skierowana zostaje do pryzmatu refraktometrycznego przez zwierciadło (7) i okienko oświetlające w pryzmacie (3). Po załamaniu na płaszczyźnie pomiarowej promień światła przedostaje się do wnętrza kadłuba refraktometru (6), gdzie po przejściu przez pryzmat kierujący trafia do zespołu pryzmatów Amiciego. Obrót pryzmatów Amiciego, uzyskiwany za pomocą pokrętła (5), powoduje rozszczepienie światła białego. Po przejściu przez zespół pryzmatów Amiciego wiązka promieni pada na obiektyw i zostaje zogniskowana w górnym okienku pola widzenia okularu (11).

Rys. 2 przedstawia widok pola widzenia w okularze refraktometru (11). W górnym okienku widoczny jest podział pola widzenia na część jasną (oświetloną) i ciemną, przechodzące przez punkt skrzyżowania nici pajęczych okularu. W dolnym okienku okularu widoczna jest podziałka współczynników załamania światła (korzystamy z niej w naszym ćwiczeniu) i podziałka procentowej zawartości cukru (przyrząd ten jest stosowany również w przemyśle cukierniczym, farmaceutycznym i innych). Pole widzenia jest oświetlone światłem skierowanym przez płaskie zwierciadło (9), zamocowane w obrotowo-przechyłnej oprawie (10). Obrót pokrętki (8) powoduje równoległe przesuwanie się linii granicznej w górnym polu widzenia w okularze oraz podziałki współczynników załamania w dolnym polu widzenia.



Rys. 2. Widok pola widzenia w okularze refraktometru

Wykonanie pomiarów

Do oświetlenia refraktometru stosujemy naturalne lub sztuczne (lampka) białe światło rozproszone. W celu wykonania pomiaru należy:

1. Odslonić osłonę okienka oświetlającego pryzmat (3) i odchylić do oporu obudowę z górnym pryzmatem (3), a następnie delikatnie za pomocą bibułki nasączonej eterem lub innym rozpuszczalnikiem organicznym oczyścić powierzchnię pomiarową (2) i powierzchnię pryzmatu (3).
2. Na powierzchnię pomiarową (2) nanieść kilka kropeł badanej substancji, tak aby po zamknięciu pryzmatów cała powierzchnia pomiarowa została pokryta cieczą. Opuścić górny pryzmat (3) i docisnąć do powierzchni pomiarowej (2).

3. Okienko oświetlające górnego pryzmatu (3) należy skierować w kierunku intensywnego źródła światła i jednocześnie odpowiednio odchylić zwierciadło (9).
4. Za pomocą pokręteł (5) i (8) uzyskać ostre, wyraźne rozgraniczenie jasnego i ciemnego tła w polu widzenia okularu. Następnie pokręteł (8) doprowadzamy do przecięcia linii podziału pola widzenia z punktem skrzyżowania nici pajęczych (w górnym okienku). Pionowa linia w dolnym okienku okularu wskazuje wynik pomiaru na podziałce współczynnika załamania światła.
5. *Po każdym przeprowadzonym pomiarze należy starannie oczyścić powierzchnie zewnętrzne pryzmatów bibułką nasączoną eterem lub innym rozpuszczalnikiem organicznym.*