

BADANIE ZALEŻNOŚCI LEPKOŚCI CIECZY OD TEMPERATURY

Zagadnienia: Definicja lepkości. Rodzaje lepkości. Lepkość gazów i cieczy. Zależność lepkości od temperatury. Metody pomiaru lepkości. Oddziaływania międzycząsteczkowe van der Waalsa. Wiązanie wodorowe.

W wyniku działania sił międzycząsteczkowych, podczas ruchu poszczególnych warstw cieczy względem siebie występuje tarcie wewnętrzne zwane lepkością. Jeżeli dwie warstwy cieczy odległe od siebie o dx wykazują stałą różnicę prędkości dv , to siła styczna, potrzebna do pokonania tarcia wewnętrznego w myśl wzoru Newtona równa się:

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

gdzie A – pole powierzchni ulegającej przesuwaniu, η – współczynnik lepkości zwany lepkością dynamiczną. Z zależności tej można wyprowadzić wzór na jednostkę lepkości: jeżeli siłę F wyrazić w newtonach N, odległość warstw dx w metrach m, a powierzchnię A w m^2 , oraz prędkość dv w m/s, otrzymuje się jednostkę lepkości w układzie SI: $\frac{N \cdot s}{m^2}$ (1 puaz = $0,1 \frac{N \cdot s}{m^2}$).

Obok lepkości dynamicznej rozróżnia się również lepkość kinematyczną, która równa jest stosunkowi lepkości dynamicznej, η , do gęstości cieczy, ρ . Jednostką lepkości kinematycznej cieczy w układzie SI jest m^2/s (1 stokes = $10^{-4} m^2/s$). Lepkość cieczy można także wyrazić w stosunku do lepkości innej cieczy uważanej za wzorcową, jest to tzw. lepkość względna. Rolę cieczy wzorcowej odgrywa zwykle woda, której lepkość w temp. 293,15 K wynosi $10^{-3} N \cdot s/m^2$. Odwrotność lepkości nosi nazwę płynności:

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

Ciecze, których lepkość jest w danej temperaturze stała, niezależna od wielkości gradientu prędkości, $\frac{dv}{dx}$ noszą nazwę cieczy newtonowskich.

Odchylenia od własności newtonowskich wykazują układy koloidowe i roztwory polimerów, w których występują duże cząsteczki. Ciecze te zalicza się do cieczy nienewtonowskich, a ich lepkość nazywa się „lepkością strukturalną”. Najczęściej przyczyną zmian lepkości ze zmianą gradientu prędkości jest występowanie wewnętrznych struktur. Lepkość cieczy na ogół zmienia się znacznie wraz z temperaturą. W miarę wzrostu temperatury, w wyniku zwiększania się energii kinetycznej cząsteczek, zmniejszają się siły przyciągania działające między cząsteczkami, efektem czego jest zmniejszanie się tarcia wewnętrznego. Gazy zachowują się odwrotnie: wraz ze wzrostem temperatury ich lepkość wzrasta, gdyż wzrasta liczba zderzeń między cząsteczkami.

Zależność lepkości cieczy od temperatury wyrazić można w postaci empirycznego wzoru podanego przez Arrheniusa–Gutzmanna:

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad (3)$$

gdzie A , B są stałymi dla danej cieczy, T – temperatura. Równanie to dobrze opisuje zachowanie się cieczy niepolarnych; dla cieczy polarnych stwierdza się dość znaczne odstępstwa.

Do analogicznego wzoru, jak (3) prowadzą również teoretyczne rozważania nad lepkością cieczy. Ponieważ przepływ cieczy jest procesem kinetycznym można rozważać mechanizm przemieszczania się cząsteczek cieczy. Każda cząsteczka cieczy zajmuje pewne położenie równowagi i nie może przejść do innego położenia równowagi dopóty, dopóki nie uzyska określonej energii, zwanej energią aktywacji lepkości. Cząsteczki, które mają energię większą od tej wartości, mogą się poruszać między cząsteczkami sąsiednimi. Liczba tych cząsteczek jest określona wzorem Maxwella–Boltzmanna. Przy założeniu takiego mechanizmu temperaturową zależność lepkości wyraża wzór:

$$\eta \approx e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

gdzie E_a – energia aktywacji lepkości. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi wartości energii aktywacji lepkości winny być zbliżone do wartości ciepła parowania cieczy. Wyznaczone doświadczalnie wartości liczbowe E_a stanowią jednak od 1/4 do 1/3 wartości ciepła parowania cieczy.

Należy jeszcze dodać, że roztwory ciał stałych w ciekłych rozpuszczalnikach wykazują lepkość większą od lepkości rozpuszczalnika.

Dla wielu substancji, m. in. dla wodnych roztworów elektrolitów, lepkość roztworu zależy od stężenia według relacji:

$$\eta = zb^2 + y \quad (5)$$

gdzie z i y są stałymi, zależnymi od rodzaju i składu roztworu oraz temperatury, b jest molalnością. Płynność takich roztworów jest liniową funkcją objętości właściwej.

Istnieje kilka metod pomiaru lepkości cieczy. W naszym ćwiczeniu zostanie wykorzystana metoda oparta na pomiarze prędkości opadania kulki o odpowiednich rozmiarach i znanej gęstości w rurze wypełnionej badaną cieczą. Rozważmy zatem ruch sztywnej kulki w ośrodku lepkim. Na kulkę znajdującą się w cieczy działa siła ciężkości, Q , pomniejszona zgodnie z prawem Archimedesesa o siłę wyporu, P :

$$Q - P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_k - \rho_c) g \quad (6)$$

gdzie r – promień kulki, ρ_k – gęstość kulki, ρ_c – gęstość cieczy, g – przyspieszenie ziemskie.

Początkowo kulka opada ruchem przyspieszonym, jednak w miarę wzrostu prędkości jej opadania rośnie również siła tarcia wewnętrznego (skierowana przeciwnie do kierunku ruchu kulki), która w końcu równoważy siłę $Q - P$. Gdy taka równowaga sił zostanie osiągnięta, kulka opada ze stałą prędkością. Według prawa Stokesa siła tarcia wewnętrznego, S , wyrażona jest wzorem:

$$S = 6\pi\eta rv \quad (7)$$

gdzie r – promień kulki, v – prędkość opadania kulki, η – lepkość cieczy. Wobec tego, gdy $S = Q - P$ można zapisać:

$$6\pi\eta rv = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_k - \rho_c) g \quad (8)$$

stąd można wyliczyć lepkość:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_k - \rho_c) g}{v} \quad (9)$$

lub:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_k - \rho_c) g t}{l} \quad (10)$$

gdzie l – droga opadania kulki, t – czas potrzebny do przebycia tej drogi. Wzór ten jest ściśle spełniony przy powolnym spadku kulki w nieskończonej objętości cieczy. W związku z tym należy uwzględnić poprawki (przeważnie doświadczalne), uwzględniające wpływ skończonej długości drogi opadania kulki. Metody oparte na pomiarze prędkości opadania kulki stosuje się głównie do badania zmian lepkości. Stosowane wówczas równanie ma postać:

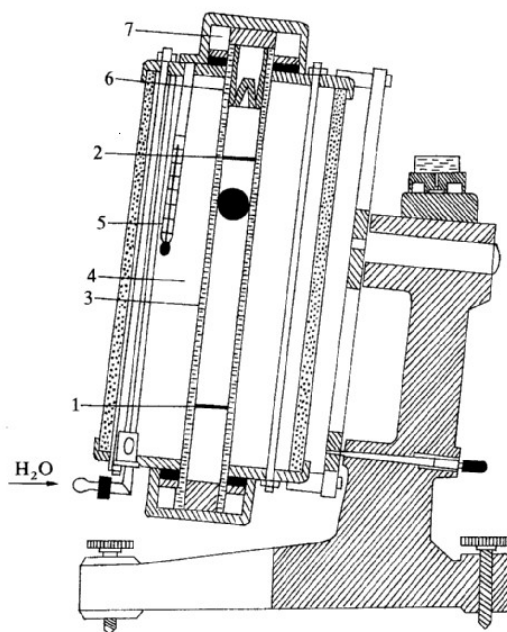
$$\eta = K(\rho_k - \rho_c)t \quad (11)$$

gdzie K – stała kulki.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie zależności lepkości cieczy od temperatury i wyznaczenie dla tej cieczy stałych A i B z równania (3).

Należy zmierzyć lepkość badanej cieczy w zakresie temperatur od 293 K do 323 K co 5 K. Pomiary lepkości wykonuje się za pomocą lepkościomierza Höpplera (rys. 1) mierząc czas opadania kulki między kreskami 1 i 2. Lepkość cieczy w danej temperaturze wylicza się ze wzoru (11).



Rys. 1. Lepkościomierz Höpplera

Wewnętrzna rura lepkościomierza Höpplera (3), nachylona pod kątem 80° do poziomu, umieszczona jest w płaszczu (4), do którego z ultratermostatu doprowadzona jest woda o żądanej temperaturze. Temperaturę odczytuje się na termometrze (5), umieszczonym w płaszczu wodnym. Zmian temperatury dokonuje się za pomocą termometru kontaktowego umieszczonego w termostacie. Do dokładnie wymytej i przepłukanej badaną cieczą rury (i) nalewa się ciecz przez górny otwór, następnie wrzuca się kulkę i wkłada nasadkę metalową. Należy przy tym uważać, aby nie wprowadzić pęcherzyków powietrza, które mogą być źródłem błędów. Następnie rurę należy zamknąć dokręcając nakrętkę (7) i odczekać 10 min w celu wyrównania się temperatur. Po jednorazowym napełnieniu lepkościomierza Höpplera można wielokrotnie mierzyć czas opadania kulki, obracając część pomiarową przyrządu wokół osi o 180° . W danej temperaturze należy wykonać pięć pomiarów. Do obliczenia lepkości gliceryny należy znać dodatkowo jej gęstość w temperaturach pomiaru. Ze względu na niewielką zmianę gęstości gliceryny w badanym zakresie temperatur (ca. 1%), można te zmiany zaniedbać i zastosować w obliczeniach gęstość gliceryny wyznaczoną na przykład tylko w temperaturze pokojowej równą $1,26 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Dokładniejsze wyniki otrzyma się, gdy wyznaczy się gęstość gliceryny w temperaturach pomiaru np. metodą piknometryczną. W tym celu wyznacza się najpierw objętość piknometru przez określenie masy wody, którą mieści piknometr. Następnie ze znajomości objętości piknometru oraz masy zawartej w niej gliceryny oblicza się jej gęstość.

Wyniki bezpośrednich odczytów czasu opadania kulki w danej temperaturze wpisujemy do tabeli:

temperatura $T \text{ [K]}$	czas opadania kulki $t \text{ [s]}$	średni czas opadania kulki $\bar{t} \text{ [s]}$

Następnie uwzględniając stałą kulki $K=5,322 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}^2$ i gęstość kulki $\rho_k=2,404 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ obliczamy lepkość gliceryny dla danej temperatury. Obliczone wartości lepkości wraz z wielkościami potrzebnymi do

wyznaczenia zależności $\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ umieszczamy w tabeli:

$T \text{ [K]}$	$\frac{1}{T} \text{ [K]}^{-1}$	$\eta \text{ [N s m}^{-2}\text{]}$	$\log \eta$

Następnie sporządzamy wykres $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Metodą najmniejszych kwadratów obliczamy wartości stałych A i B oraz ich błędy standardowe. Wykreślamy prostą regresji na wykresie. Otrzymany wykres pozwala jeszcze na obliczenie energii aktywacji lepkości. Należy w tym celu pomnożyć współczynnik A przez iloczyn wartości stałej gazowej i współczynnika 2,303.