



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.

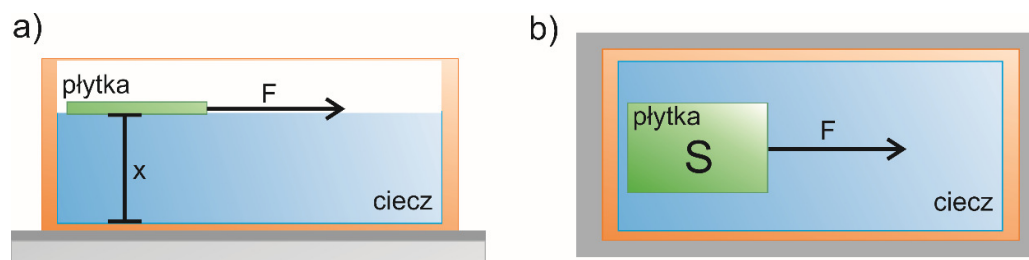
III. Część teoretyczna

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, oznaczany małą grecką literą eta - 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”.

W pewnym naczyniu znajduje się ciecz (rys. 1). 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.



Rys. 1. Model doświadczalny definicji lepkości dynamicznej, widok układu od boku (a) oraz widok z góry (b). „Płytkę” w definicji wskazuje na fakt, że jest to obiekt dwuwymiarowy (dwa wymiary tworzą powierzchnię S), zaś trzeci wymiar jest zaniedbywalny.

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 warstwie porusza się wraz z płytką. Oczywiście – siły działające



w warstewkach graniczących z powierzchnią ciała stałego są najczęściej większe od sił działających w głębi płynu.

Dla bardzo małych przyrostów otrzymamy:

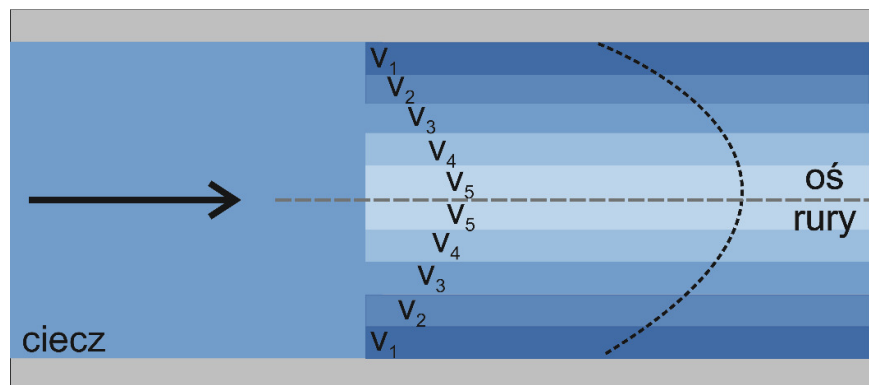
$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \quad (2)$$

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 laminarny płynu przez rurę. V – szybkość przepływu danej warstwy cieczy przez rurę: $V_5 > V_4 > V_3 > V_2 > V_1$. Na skutek wzajemnego oddziaływania warstw cieczy wewnątrz rury powstaje symetryczny gradient szybkości przepływu. Wydzielenie poszczególnych warstw w strumieniu cieczy ma charakter czysto teoretyczny, ale obserwacja, że ciecz w rurze płynie najszybciej blisko osi jest prawdziwa i zgodna z doświadczeniem.

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:

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

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.

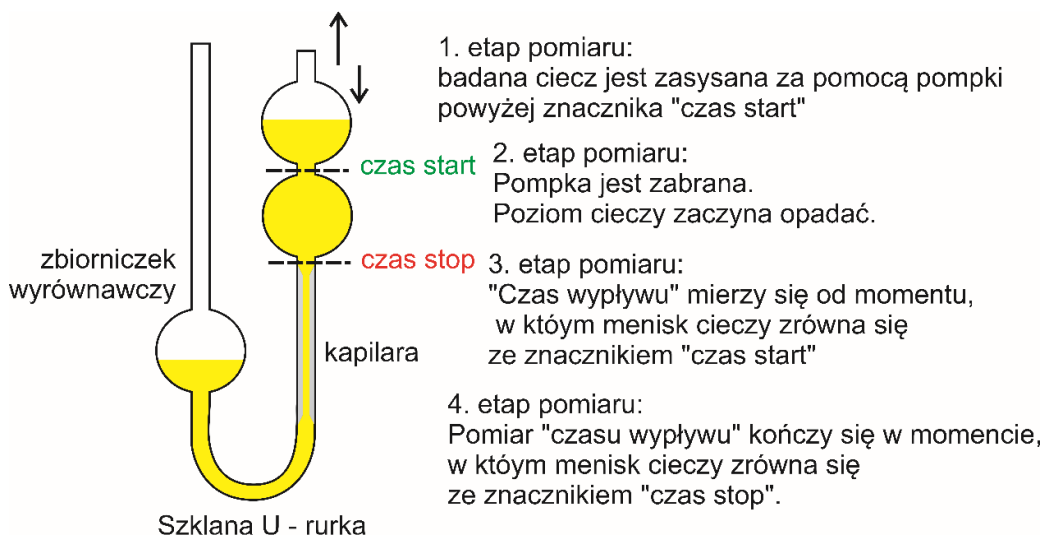
Zależność lepkości od temperatury wyraża wzór empiryczny:

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

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 i zasada przeprowadzania pomiaru do wyznaczenia lepkości.



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

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

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

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

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

gdzie: T – temperatura.

Lepkość cieczy zawiera się w przedziale od 0,001 do 0,0001 Pa·s, dla gazów jest rzędu 0,00001 Pa·s, 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:

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

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

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

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 roztworu m .

$$\eta = am^2 + b \quad (10)$$

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 cm³,
- pipety o poj. 1, 5, 10, 25 cm³,
- cylindry szklane o poj. 10, 25 cm³,
- zlewki o poj. 100, 250 cm³,
- lejek,
- sekundomierz.

2. Odczynniki:

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

B. Przygotowanie roztworów roboczych

Z roztworu podstawowego PMMA o stężeniu $6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ sporządzić roztwory robocze w kolbkach o pojemności 25 cm³ o stężeniach: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 g/(100 cm³) przez rozcieńczanie chloroformem. Wykonując roztwory należy dołożyć wszelkiej staranności, żeby nie dopuścić do odparowania resztek roztworu PMMA w końcówce szklanej pipety, np. odstawiając nieumytą pipetę do statywu (PMMA zaklei wówczas pipetę i uniemożliwi z niej korzystanie). Przyrządy szklane wykorzystywane w doświadczeniu należy umyć niewielką ilością (ok. 15 ml) czystego chloroformu zaraz po zakończeniu korzystania z nich. Podczas pracy z roztworami chloroformu należy usunąć z przestrzeni roboczej wszelkie niepotrzebne przedmioty wykonane z tworzyw sztucznych (np. długopis, kalkulator, etc.), ponieważ chloroform jest dobrym rozpuszczalnikiem większości związków organicznych, i przypadkowe zalanie może spowodować zniszczenie tych przedmiotów.

Uwaga! Wdychanie par chloroformu przez dłuższy czas może prowadzić do podrażnienia górnych dróg oddechowych, bólu głowy, zawrotów lub nawet utraty przytomności. Prace z roztworami chloroformu należy wykonywać ze szczególną dbałością o to, żeby nie dochodziło do rozlewania cieczy oraz żeby zlewki zużytych roztworów niezwłocznie wylewać do zbiornika pod dygestorium.



C. Przygotowanie termostatu do pomiarów

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

D. Wykonanie pomiarów

1. Przed wykonaniem pomiarów należy przemyć wiskozymetr chloroformem (odmierzyć około 10 cm³ chloroformu i wlać do lepkościomierza).
2. Żeby mieć pewność, że kapilara zostanie przepłukana należy przy pomocy gumowej gruszki lub pompki do pipet kilkakrotnie podnieść poziom cieczy ponad kapilarę oraz pozwolić jej swobodnie opaść. **Należy uważać, żeby nie wprowadzić roztworu chloroformu do wnętrza gruszki lub pompki.**
3. Wylać chloroform z lepkościomierza poprzez zdemonstowanie przyrządu ze statywu i skierowanie jego końców do dużej zlewki (o poj. 500 cm³) – czynność tę należy wykonywać uważnie, żeby nie dopuścić ani do stłuczenia przyrządu ani do rozlewania chloroformu, odczekać aż wewnątrz wiskozymetru się całkowicie opróżni (obserwacja ta jest szczególnie ważna przy stężonych roztworach PMMA).
4. Do wiskozymetru wlewamy przez lejek 8 cm³ badanego roztworu.
5. Czekamy ok. 5 min., aby ciecz ogrzała się do właściwej temperatury.
6. Przy pomocy gumowej gruszki lub pompki do pipet podnosimy ciecz w kapilarze do ½ lub ¾ poziomu górnego zbiornika (rys. 3). Zwróć uwagę czy w dolnym zbiorniku (tym bezpośrednio nad kapilarą) nie ma pęcherzyków powietrza. Jeśli są, to należy pozwolić cieczi swobodnie opaść a następnie powoli podnieść jej menisk do wskazanego wyżej poziomu. **W trakcie tej czynności należy uważać, żeby nie wprowadzić roztworu chloroformu do wnętrza gruszki lub pompki.**
7. Zdejmujemy gruszkę lub pompkę z lepkościomierza i mierzymy czas swobodnego przepływu cieczy pomiędzy górną a dolną kreską nad kapilarą (każdy pomiar wykonujemy trzykrotnie).
8. Jako pierwszą ciecz stosujemy czysty rozpuszczalnik (chloroform), a następnie roztwory polimetakrylanu metylu od najmniejszego do największego stężenia.
9. Przed każdym pomiarem (zmiana stężenia roztworu) należy przemywać wiskozymetr badanym roztworem.
10. Po zakończeniu pomiarów wiskozymetr dwukrotnie przepłukać chloroformem, a następnie pozostawić w nim taką ilość chloroformu, aby poziom cieczy w lepkościomierzu był powyżej kapilary.
11. Roztwory po pomiarze lepkości oraz chloroform po płukaniu wiskozymetru wylać do zbiornika z napisem **ZLEWKI** znajdujących się pod dygestorium.



E. Opracowanie wyników

W tabeli 1 wpisujemy wyniki pomiarów.

Tabela 1. Dane eksperymentalne. t – czas wypływu badanej cieczy.

	Stężenie PMMA [g/(100 cm ³)]						Nr pom.
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
t [s]							I
							II
							III
Średnia							

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. Wyznaczenie lepkości względnej, właściwej i zredukowanej dla poszczególnych roztworów polimetakrylanu metylu (PMMA) w chloroformie.

lepkość	stężenie PMMA [g/(100 cm ³)]				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\eta_{wzgl.}$					
$\eta_{wt.}$					
$\eta_{zred.}$					



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:

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

