

## WYZNACZANIE OBJĘTOŚCI I PROMIENIA JEDNEJ CZĄSTECZKI METODĄ WISKOZYMETRYCZNA.

**Uwaga! Jest to tylko zarys teorii wymaganej w celu przeprowadzenia ćwiczenia. Materiał teoretyczny można odnaleźć w podanej bibliografii.**

Wiskozymetria jest działem reologii, która pozwala mierzyć lepkość cieczy, w tym roztworów. Wzór Einsteina (1) opisuje lepkość roztworu względem lepkości rozpuszczalnika, w którym rozpuszczone są cząsteczki substancji badanej o kształcie kulistym.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\Phi, \text{ gdzie:} \quad (1)$$

$\eta$  – lepkość roztworu,  $\eta_0$  – lepkość rozpuszczalnika,  $\Phi$  – współczynnik objętościowy roztworu.

Współczynnik objętościowy roztworu wyraża stosunek objętości ( $V_c$ ) cząsteczek substancji rozpuszczonej do całkowitej objętości roztworu ( $V_r$ ):

$$\Phi = \frac{V_c}{V_r}. \quad (2)$$

W przypadku roztworów często stosowanym parametrem jest lepkość właściwa ( $\eta_{wt}$ ).

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{wt} = 2,5\Phi \quad (3)$$

Metodą wiskozymetryczną można obliczyć objętość jednej cząsteczki substancji rozpuszczonej, wyrażając współczynnik  $\Phi$  przez odpowiednie stałe. Objętość  $V_c$  cząsteczek rozpuszczonych można przedstawić jako iloczyn liczby moli ( $n$ ) cząsteczek rozpuszczonych, liczby Avogadra ( $N_A$ ) i objętości ( $v$ ) jednej cząsteczki:

$$V_c = nN_A v. \quad (4)$$

Całkowita objętość roztworu może być wyrażona przez masę molową ( $M$ ) substancji rozpuszczonej, liczbę moli ( $n$ ) tej substancji oraz stężenia ( $c$ ) roztworu. Po przekształceniu poniższych definicyjnych wzorów na stężenie roztworu oraz liczbę moli substancji ( $m$  – masa substancji rozpuszczonej)

$$c = \frac{m}{V_r}, \quad n = \frac{m}{M}$$

otrzymuje się wyrażenie na objętość całego roztworu:

$$V_r = \frac{nM}{c} \quad (5)$$

Po podstawieniu wzorów (4) i (5) do wzoru (2) otrzymuje się wzór na współczynnik objętościowy roztworu:

$$\Phi = \frac{cN_A v}{M} \quad (6)$$

Wstawiając wzór (6) do wzoru (3) otrzymuje się:

$$\eta_{wt} = 2,5 \frac{cN_A v}{M} \quad (7)$$

Na podstawie wzoru (7) można zdefiniować lepkość graniczną ( $\eta_{gr}$ ), jako granicę ilorazu  $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wt}}{c}$ :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wt}}{c} = \eta_{gr} = 2,5 \frac{N_A}{M} v \quad (8)$$

Wartość lepkości granicznej wyznacza się, wykonując pomiary lepkości właściwej roztworów substancji badanej o różnym stężeniu. Z otrzymanych wyników sporządza się wykres zależności lepkości właściwej od stężenia roztworu i następnie ekstrapoluje otrzymany wykres zależności liniowej do stężenia zerowego ( $c \rightarrow 0$ ). Po wyznaczeniu wartości granicznej lepkości na podstawie wzoru (8) można obliczyć objętość ( $v$ ) jednej cząsteczki substancji badanej oraz jej promień  $r$ .

Pomiaru lepkości właściwej roztworu wykonuje się w wiskozymetrze Ostwalda. Czas ( $t$ ) laminarnego przepływu objętości ( $V$ ) cieczy przez poprzeczny przekrój rurki włosowatej o promieniu  $r$  i długości  $l$  pod wpływem różnicy ciśnień  $\Delta p$  można obliczyć z prawa Poiseuille'a:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8l\eta} t \quad (9)$$

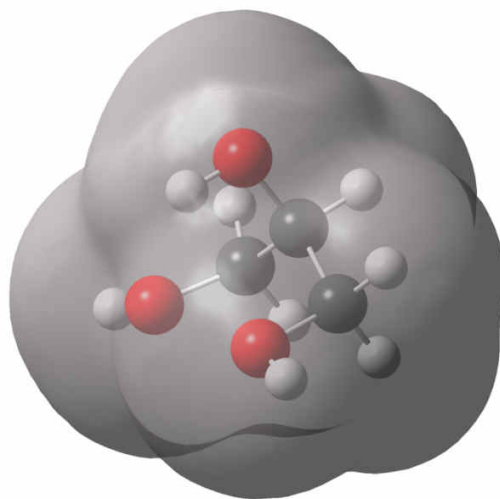
gdzie  $\Delta p = \rho gh$  jest ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy o gęstości  $\rho$  i wysokości  $h$ . Lepkość ( $\eta$ ) dla roztworu i lepkość ( $\eta_0$ ) dla rozpuszczalnika można zapisać wykorzystując wzór (9):

$$\eta = K \rho t, \quad \eta_0 = K \rho_0 t_0 \quad (10)$$

gdzie  $K$  oznacza stałą wynikającą ze stałych wartości parametrów aparaturowych:  $l$ ,  $h$ ,  $V$ ,  $r$ . Z powyższych zależności otrzymuje się wyrażenie na względną lepkość roztworu badanej substancji:

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \frac{\rho}{\rho_0} \quad (11)$$

Gdzie  $\rho$  oznacza gęstość roztworu i  $\rho_0$  oznacza gęstość rozpuszczalnika.



*Rys. Geometria cząsteczki glicerolu w środowisku wodnym.*

Rysunek przedstawia geometrię cząsteczki glicerolu w środowisku wodnym obliczoną przy pomocy pakietu obliczeniowego GAUSSIAN 09, przy zastosowaniu metody IEFPCM/DFT/6-311++G(d,p). Szary przezroczysty kontur ogranicza obliczone „rzeczywiste” rozmiary cząsteczki, które są skorelowane z promieniami Van der Waalsa dla poszczególnych atomów i gęstością elektronową  $\leq 0,001 \frac{\text{elektron}}{\text{bohr}^3}$ . Obliczona objętość molowa  $V_M$  dla glicerolu jest równa

$V_M = 76,762 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ . Z wartości  $V_M$  oblicza się wartość objętości  $v$  jednej cząsteczki, która jest równa  $v = 127,47 \text{ \AA}^3$ .

### **Wymagane wiadomości teoretyczne**

1. Rodzaje przepływu cieczy: laminarny, turbulentny – liczba Reynoldsa.
2. Omówić pojęcie tarcia wewnętrznego podczas przepływu cieczy.
3. Prawo Newtona: omówić wzór wiążący siłę  $F$  przyłożoną do powierzchni  $S$  równoległej do kierunku przepływu cieczy oraz gradient prędkości. Współczynnik lepkości dynamicznej.
4. Które ciecze nazywamy cieczami newtonowskimi, a które cieczami nienewtonowskimi?
5. Omówić prawo Poisseuille’a przepływu cieczy przez naczynie cylindryczne.
6. Omówić wzór Einsteina opisujący lepkość roztworu rzeczywistego względem lepkości rozpuszczalnika, w którym rozpuszczone są cząsteczki substancji badanej, z założenia o kształcie kulistym.
7. Podać definicję lepkości względnej, lepkości właściwej i granicznej liczby lepkościowej (lepkości granicznej).
8. Omówić metodę wyznaczania granicznej liczby lepkościowej.
9. Omówić metodę wyznaczania objętości i promienia cząsteczki glicerolu z wykorzystaniem wiskozymetru Ostwalda i prawa Poisseuille’a.

### **Literatura**

1. G. M. Barrow, „Chemia fizyczna”, 1978.
2. M. Bryszewska, W. Leyko, „Biofizyka dla biologów”, PWN, 1997.
3. T. Dryński, „Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki”, PWN, 1978.
4. L. Sobczyk, A. Kisza, „Chemia fizyczna dla przyrodników”, PWN, 1975.
5. B. Kędzia, „Materiały do ćwiczeń z biofizyki i fizyki”, PZWL, Warszawa 1982.