

WYZNACZANIE OBJĘTOŚCI I PROMIENIA JEDNEJ CZĄSTECZKI METODA 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.

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

η – lepkość roztworu, η_0 – lepkość rozpuszczalnika, Φ – 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 (η_{wt}).

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

Metodą wiskozymetryczną można obliczyć objętość jednej cząsteczki substancji rozpuszczonej, wyrażając współczynnik Φ 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 (η_{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 Δp można obliczyć z prawa Poiseuille'a:

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

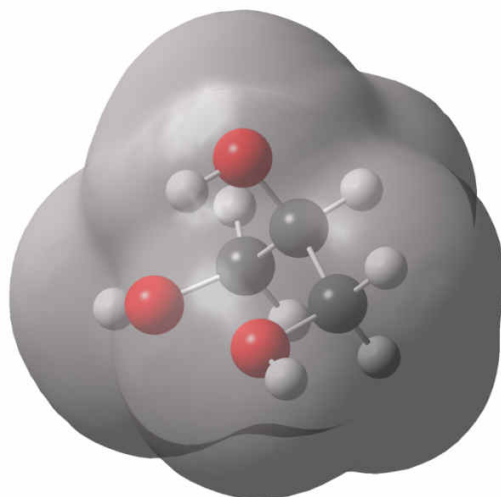
gdzie $\Delta p = \rho gh$ jest ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy o gęstości ρ i wysokości h . Lepkość (η) dla roztworu i lepkość (η_0) dla rozpuszczalnika można zapisać wykorzystując wzór (9):

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

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 ρ oznacza gęstość roztworu i ρ_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.