

Wyznaczanie termodynamicznych funkcji aktywacji lepkiego przepływu cieczy

ćwiczenie nr 17

opracowała dr A. Kacperska

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

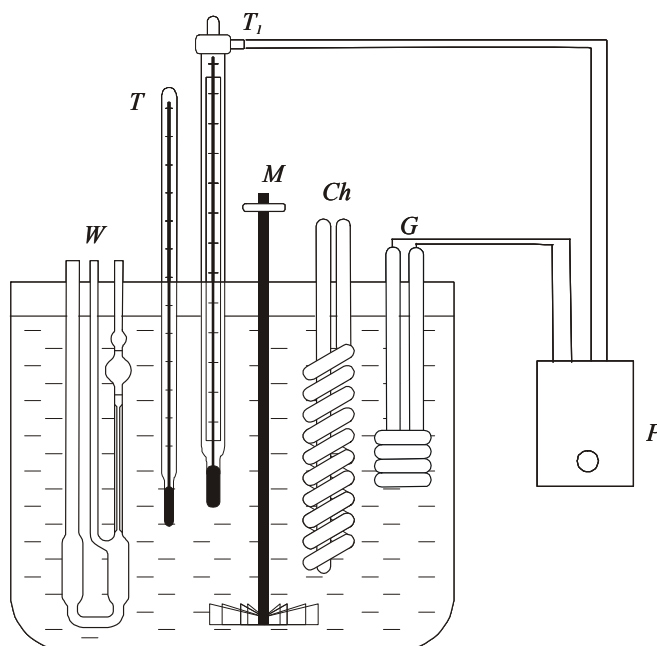
1. Rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych i ich charakterystyka.
2. Definicje lepkości dynamicznej i kinematycznej.
3. Prawa Poiseuille'a i Stokesa.
4. Metody wyznaczania lepkości cieczy.
5. Zależność lepkości od temperatury.
6. Teoria Eyringa lepkości cieczy.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. J. Woźnickiej i H. Piekarskiego, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005
1. Sobczyk L., Kiszka A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
2. Barrow G., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.
3. Sobczyk L., Kiszka A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1977.
4. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.

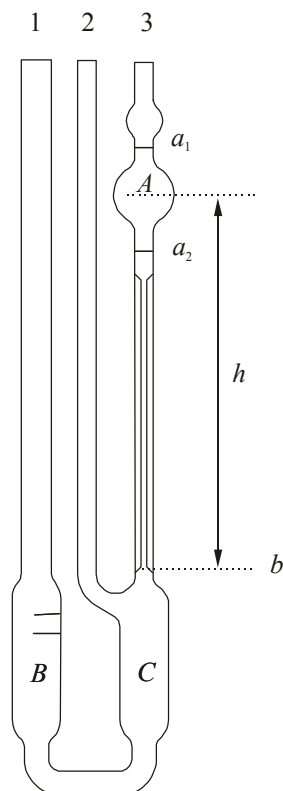
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie entalpii swobodnej ΔG_{lep}^* , entalpii ΔH_{lep}^* oraz entropii ΔS_{lep}^* aktywacji lepkiego przepływu alkoholu izopropylowego.

Układ pomiarowy



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego

Pomiary lepkości alkoholu izopropylowego wykonuje się przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde'a, dwóch układów termostatujących (I) i (II) oraz czasomierza. Układ pomiarowy składa się z termostatu cieczowego (akwarium wypełnione wodą destylowaną), w którym temperatura regulowana jest przy pomocy termoregulatora rtęciowego P (Rys. 2). Czujnikiem temperatury w układzie jest termometr kontaktowy T_k , który steruje układem przekaźnika rtęciowego P , zasilającym grzałkę G . Żądaną temperaturę pracy termostatu ustawia się na termometrze kontaktowym. Termometr T służy do pomiaru temperatury w termostacie. Dokładność termostatowania wynosi $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Chłodnica Ch zasilana wodą z kranu wspomaga układ termostatujący. Mieszadło M zapewnia równomierne wymieszanie wody w termostacie. Wiskozymetr W jest umieszczony w specjalnej oprawie, która zabezpiecza go przed uszkodzeniem. Pomiaru czasu przepływu cieczy dokonuje się przy pomocy czasomierza z dokładnością $\pm 0,01$ s.



Rys. 2. Wiskozymetr Ubbelohde'a

Powszechnie stosowanym przyrządem do pomiarów lepkości cieczy jest wiskozymetr Ubbelohde'a (Rys. 2). Jest on zbudowany z trzech rurek połączonych ze sobą w zbiorniku C. Szeroka rurka (1) kończy się na dole zbiorniczkiem B, na którym zaznaczone są dwie kreski określające poziom, do jakiego należy wlewać ciecz do wiskozymetru. Rurka (3) ma wtopioną kapilarę, nad którą znajduje się zbiorniczek A z zaznaczonymi poziomami a_1 i a_2 . Aby zmierzyć czas przepływu cieczy w wiskozymetrze, należy napełnić go badaną cieczą tak, aby poziom cieczy w zbiorniku B mieścił się między zaznaczonymi kreskami. Następnie, należy zatkać palcem rurkę (2) i gruszką gumową podłączoną do rurki (3) zassać ciecz powyżej poziomu a_1 . Odłączyć gruszkę i odkryć rurkę (2). Po odjęciu palca z rurki (2) ciecz oderwie się na poziomie b , co zapewnia jednakową wysokość słupa cieczy h w każdym pomiarze, niezależną od objętości cieczy wlanej do wiskozymetru. Zatem, rurka (2) połączona ze zbiornikiem C, powoduje utrzymanie stałego ciśnienia hydrostatycznego cieczy w wiskozymetrze. Mierzy się czas przepływu objętości cieczy zawartej pomiędzy poziomami a_1 i a_2 .

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

alkohol izopropylowy, lejek Schotta G1, krystalizator, gruszka gumowa.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Pomiary lepkości izopropanolu w wiskozymetrze Ubbelohde'a należy wykonać w temperaturach: 25°C, 30°C, 35°C, 40°C i 45°C.

1. Włączyć obydwa termostaty. W termostacie (I) nastawić na termometrze kontaktowym temperaturę 45°C, a w drugim (II) 40°C.
2. Napęlnić wiskozymetr badaną cieczą (koniecznie przez lejek Schotta).
3. Umieścić wiskozymetr w pierwszym termostacie (45°C) na około 10 minut. Czas termostatowania liczy się od momentu ustalenia temperatury w termostacie.
4. Odczytać temperaturę pomiaru t_p z dokładnością $\pm 0,1^\circ\text{C}$.
5. Czas przepływu cieczy między poziomami a_1 i a_2 w wiskozymetrze (Rys.2.) zmierzyć trzykrotnie. Powtarzalność uzyskanych wartości czasu powinna mieścić się w granicach ± 1 s. Jeżeli wahania czasów są większe, należy skontrolować stałość temperatury.
6. Przenieść wiskozymetr do drugiego termostatu (40°C) i termostatować badaną ciecz około 10 minut.
7. W pierwszym termostacie przestawić termometr kontaktowy na temperaturę 35°C.
8. Zmierzyć czas przepływu cieczy w wiskozymetrze (II) trzykrotnie. Odczytać temperaturę t_p z dokładnością $\pm 0,1^\circ\text{C}$.
9. Czynności wymienione w punktach 5–8 powtarzać do momentu wykonania pomiarów w temperaturach 35°C, 30°C i 25°C.
10. Po zakończeniu pomiarów w temperaturze 25°C, wylać ciecz z wiskozymetru i umieścić go w stojaku, odwracając dnem do góry **bez dodatkowego mycia wodą**.
11. Odczytać z wiskozymetru stałą kapilary K [$\text{cP cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$], a następnie przeliczyć ją na [$\text{P cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$].

Tabela wyników pomiarów

Temperatura pomiaru t_p [°C]	Czas przepływu cieczy t [s]				K [cP cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹]	K [P cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹]
	Pomiar I	Pomiar II	Pomiar III	Wartość średnia		

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

I. Wyznaczanie entalpii swobodnej aktywacji lepkiego przepływu ΔG_{lep}^* badanej cieczy

1. Wyznaczyć gęstość izopropanolu w temperaturach pomiaru t_p (w skali Celsjusza) korzystając z poniższego równania:

$$\rho = (0,7990 - 0,0007t_p - 3 \cdot 10^{-6}t_p^2) \quad [\text{g cm}^{-3}] \quad (1)$$

2. Obliczyć lepkość alkoholu izopropylowego η [P] w każdej temperaturze z równania:

$$\eta = K\rho t \quad (2)$$

gdzie: K - wartość stałej kapilary [$\text{P cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$], t - średni czas przepływu cieczy oraz ρ - gęstość izopropanolu wyznaczona ze wzoru (1).

3. Obliczyć objętość molową alkoholu izopropylowego V_m we wszystkich temperaturach na podstawie poniższej zależności, w której M jest masą molową izopropanolu:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

4. Obliczyć swobodną entalpię aktywacji lepkiego przepływu ΔG_{lep}^* w badanych temperaturach ze wzoru Eyringa, przekształconego do postaci:

$$\Delta G_{lep}^* = RT \ln \frac{\eta V_m}{h N_A} \quad (4)$$

gdzie: h – stała Plancka, N_A – liczba Avogadro, V_m – objętość molowa cieczy, ΔG_{lep}^* – molowa entalpia swobodna aktywacji lepkiego przepływu.

Uwaga: Wymiar ΔG_{lep}^* zależy wyłącznie od jednostek, w których wyrażona jest stała gazowa R . Wielkości występujące pod znakiem logarytmu można wyrażać zarówno w układzie jednostek CGS, jak i SI. Niezależnie od tego, który z układów jednostek jest zastosowany do obliczeń, pod znakiem logarytmu uzyskuje się wielkość bezwymiarową, której wartość również nie zależy od użytego układu jednostek. Ze względu na to, że do dziś zwyczajowo stosowaną w literaturze światowej jednostką lepkości jest Puaz [P], a więc jednostka układu CGS, dlatego też wygodnie jest wyrazić pozostałe wielkości, tj. objętość molową i stałą Plancka w jednostkach tego układu: V_m [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$], $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ erg s, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$. Jeżeli więc stałą gazową R wyrazi się w

jednostkach układu SI, czyli $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, wówczas ΔG_{lep}^* będzie miała wymiar $[\text{J mol}^{-1}]$.

II. Wyznaczanie entalpii aktywacji lepkiego przepływu ΔH_{lep}^* cieczy badanej

- Wykonać wykres zależności $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$.
- Na podstawie zlogarytmowanej postaci równania Arrheniusa:

$$\ln \eta = A' + \frac{\Delta E_{lep}^*}{RT} = A' + \frac{B}{T} \quad (5)$$

wyznaczyć metodą graficzną oraz metodą najmniejszych kwadratów współczynnik kierunkowy prostej B_{graf} i B_{num} .

- Obliczyć entalpię aktywacji lepkiego przepływu ΔH_{lep}^* wiedząc, że: $B = \frac{\Delta E_{lep}^*}{R}$ oraz $\Delta E_{lep}^* \approx \Delta H_{lep}^*$. Do obliczeń stosować współczynnik kierunkowy B_{num} .

III. Wyznaczanie entropii aktywacji lepkiego przepływu ΔS_{lep}^* cieczy badanej

- Entropię aktywacji lepkiego przepływu ΔS_{lep}^* we wszystkich temperaturach obliczyć z zależności:

$$\Delta G_{lep}^* = \Delta H_{lep}^* - T \Delta S_{lep}^* \quad (6)$$

- Wiedząc, że pochodna entalpii swobodnej względem temperatury jest ujemną wartością entropii, oblicz średnią wartość $\overline{\Delta S_{lep}^*}$ w badanym zakresie temperatur. W tym celu narysuj wykres $\Delta G_{lep}^* = f(T)$ i wyznacz metodą graficzną nachylenie tej funkcji zakładając jej prostoliniowość.
- Wyniki obliczeń zestawień w poniższej tabeli. Zinterpretować rezultaty badań.

Tabela wyników obliczeń

t_p [°C]	$T_p = T$ [K]	T^{-1} [K ⁻¹]	η [P]	$\ln \eta$	ρ [g cm ⁻³]	V_m [cm ³ mol ⁻¹]	ΔG_{lep}^* [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{lep}^* [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
B_{graf} [K]			B_{num} [K]			ΔH_{lep}^* [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta S_{lep}^*}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	