

Felületi feszültség és viszkozitás mérése

I. Felületi feszültség mérése

1. Bevezetés

A felületi feszültség fázisok határfelületén fellépő jelenség, amely minden olyan anyag jellemzője, melynek részecskéi között az ütközés mellett más kölcsönhatás is fellép. Attól függően, hogy milyen fázisok érintkeznek egymással, megkülönböztetünk folyadék-gáz, folyadék-folyadék, szilárd-gáz és szilárd-folyadék határfelületeket és felületi feszültségeket. Habár a felületi feszültséggel kapcsolatos megfontolások általánosíthatók, a továbbiakban a folyadék-gáz határfelülettel kapcsolatos jelenségeket részletezzük. Könnyű belátni, hogy egy fázist alkotó részecskék között különbség tehető aszerint, hogy a fázis belsejében vagy a felületén helyezkednek el. A fázis belsejéhez képest ugyanis a felületen lévő részecskék aszimmetrikus erőterben vannak, ennél fogva energiájuk eltér a fázisban lévőkhöz képest. Ennek következménye, hogy felület létrehozása vagy megszüntetése munkával jár. A tiszta folyadékok egységnyi felületének létrehozásakor végzett munka izoterm reverzibilis körülmények között, azaz a felületi feszültsége tehát e felületnövekedéssel kapcsolatos szabadenergia változással (felületi szabadenergia többlet) egyenlő, mértékegysége J/m^2 vagy N/m ($Nm/m^2=N/m$).

Az elegyek és oldatok felületi feszültsége a tiszta oldószerétől eltér, mivel e rendszereket egynél többféle molekula alkotja, szükségszerűen tehát a különböző molekulák közti kölcsönhatás a tiszta oldószerétől eltérő lesz. Ennek következtében a felületi feszültség nőhet, vagy csökkenhet. Azokat az anyagokat, melyek a felületi feszültséget csökkentik felület- vagy kapilláráktív anyagoknak (mosószerek, tenzidek, alkoholok stb), azokat, melyek növelik, kapillár inaktív anyagoknak (cukrok, erős elektrolitok) nevezzük. A jelenség oka, hogy a határfelületi rétegben az oldott anyag koncentrációja eltér az oldat belsejéhez képest. A kapilláráktív anyagok felhalmozódnak a határfelületi rétegben. A határfelületi többlet koncentrációt Γ -val jelöljük. A felületi feszültség megváltozása és a határfelületi többletkoncentráció közti összefüggés -a Gibbs egyenlet alapján- a következő formában írható fel híg oldatokra, ahol az aktivitás és koncentráció (c) azonosnak tekinthető:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

ahol c az oldat tényleges koncentrációja.

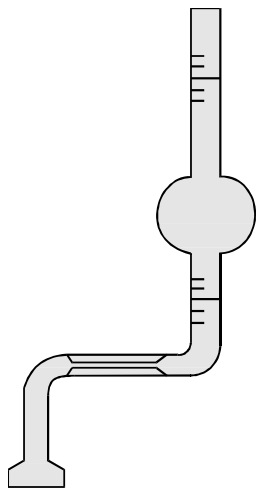
Amennyiben egy sorozatmérés eredményeként megállapítottuk a felületi feszültség (γ) koncentrációfüggését, a $\gamma = f(c)$ függvény differenciálásával $d\gamma/dc$, majd ebből pontról pontra Γ értéke kiszámítható, és így megkapjuk az oldott anyag felületi rétegre vonatkozó adszorpciós izotermáját. Az adszorpciós izoterma telítési szakaszából az oldott anyagnak a határfelületi rétegben elérhető maximális többletkoncentrációja megadható, és ebből akár egy molekula által elfoglalt hely területe is számítható.

2. A felületi feszültség mérésének módszerei

A felületi feszültség meghatározásának módszerei közvetlen (direkt) és relatív módszerekre oszthatók. A direkt mérések során a felületi feszültség értékét közvetlenül kapjuk a mérésből, míg a relatív eljárásoknál egy viszonyító anyaghoz képest mérjük a minta felületi feszültségét.

A közvetlen módszerek egyik elterjedt, de pontos munkát és gyakorlatot igénylő változata az un. Lénárd-féle eljárás. Ennél azt az erőt (F) mérjük közvetlenül, mely egy ismert l hosszúságú drótkeretnek vagy gyűrűnek a minta felszínéről történő leszakításához szükséges. A felületi feszültség -Segner-szerinti definíciója alapján- $\gamma=F/2l$ képlettel számítható.

A felületi feszültség mérésére a gyakorlatban -egyszerűségük és kellő pontosságuk miatt- kiterjedten használnak relatív módszereket, melyek közül a sztalagmométeres eljárást ismertetjük. A módszer elve, hogy ismert térfogatú mintát egy polírozott üvegorongba fűrt kapillárison át lassan leceseigni hagyunk. Egy csepp éppen akkor szakad el a korongtól, mikor a gravitációs erő és a felületi feszültség egyenlővé válik. A cseppeket megszámlálva a folyadék térfogatának és sűrűségének, valamint a korong sugarának ismeretében egy csepp tömege, majd ebből a felületi feszültség számítható. A módszerhez a készüléket az ismert felületi feszültségű tiszta oldószer cseppszámát meghatározva kalibrálni kell. Ily módon nem lesz szükségünk a korong átmérőjére a számításához (másképp híg oldatok esetében a minta és az oldószer kifolyása a sztalagmométerből egyforma). A gyakorlatokhoz használt Traube-féle sztalagmométer az 3.1. ábrán látható.



3.1. ábra Traube-féle sztalagmométer

A vizsgálandó folyadékot felszívjuk a készülékbe, majd megszámloljuk, hogy hány cseppet alkot a két fő osztás közt kifolyva. Az előbbieket alapján

$$2r\pi\gamma = \frac{V\rho g}{n}$$

ahol V a folyadék térfogata, ρ a sűrűsége, r a korong sugara és n a cseppszám. Egy vizes oldat felületi feszültségét a

$$\gamma = \frac{\gamma_v \rho n_v}{\rho_v n}$$

képlettel határozhatjuk meg, ahol v -indexszel a víz, index nélkül a minta paramétereit jelöltük.

3. A gyakorlatok leírása

A) Feladat:

I. Készítse el hígítással a gyakorlatvezető által kiadott alkohol törzsoldatból (20 v/v%) a következő kalibrációs sorozatot: 50-50 cm³ 2, 5, 10, 15, 25, 50, 75 v/v%.

Határozza meg a Traube-féle sztalagmométer készülék állandóját (cseppszámát) bidesztillált víz segítségével.

Mérje meg a kalibrációs oldatok valamint a törzsoldat cseppszámát és készítse el a felületi feszültség - koncentráció diagramot. (Az oldatok sűrűségét Mohr-Westphal mérleggel határozza meg.)

Határozza meg a kiadott ismeretlen koncentrációjú oldat cseppszámát, majd a kalibrációs görbe segítségével a koncentrációját.

II. Mérje meg és hasonlítsa össze az azonos koncentrációjú (5 v/v%), de különböző hosszúságú alkilancú alkoholból készült oldatok felületi feszültségét.

II. Mérje meg elektrolitok (NaCl, NH₄Cl) valamint nemelektrolitok (szőlőcukor, karbamid) 1 mol dm⁻³ koncentrációjú oldatainak a felületi feszültségre gyakorolt hatását.

Megjegyzések:

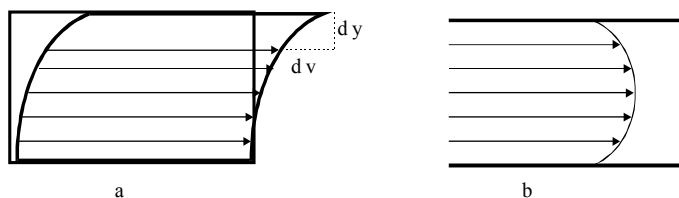
1. Az oldatok felületi feszültségét 3-3 mérés átlagából képezze!
2. A méréseket a kisebbtől a nagyobb koncentrációk felé haladva végezze! A sztalagmométert mossa át az új oldat kis részletével.
3. Különböző anyagok mérésekor a készüléket mossa át kétszer desztillált vízzel, majd egyszer az új anyag oldatával. Ezt az oldatot öntse ki, és a mérést a mérendő újabb részletével végezze!
4. A víz felületi feszültsége t °C-on: $72.9 - 0.155 \cdot (t-18) \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$

II. Viszkozimetria

1. Bevezetés

A reológia a folyás és áramlás törvényszerűségeivel foglalkozó tudományág. Az egyszerű viszkózus áramlás mellett a különféle anyagok folyási és mechanikai- deformációs tulajdonságait is vizsgálja. Reológiai szempontból az anyagokat többféleképpen csoportosíthatjuk. Itt csak az ideálisan viszkózus (un. newtoni) folyadékokkal foglalkozunk.

Ha két párhuzamos, egymástól ' y ' távolságra levő, ' A ' felületű lemez között ideálisan folyó fluid fázis helyezkedik el és az egyik lemezt a másikhoz képest a lemez síkjával párhuzamosan v_x sebességgel elmozdítjuk, akkor a súrlódó erők legyőzésére állandó munkát kell végezni, hogy a v_x sebességet fenntarthatassuk (lásd 6.1.a ábra).



6.1. ábra A viszkozitás értelmezéséhez

a) Newtoni folyadék folyása b) Lamináris áramlás kapillárisban

A munkavégzést előidéző F súrlódó erő arányos az elmozduló felület nagyságával és a v_x sebesség és a két felület y távolságának hányadosával, melyet az ún. Newton-egyenlet fejez ki:

$$F = -\eta A \frac{dv_x}{dy} \quad (6.1)$$

ahol η arányossági tényező a belső súrlódási együttható, a két lemez közét kitöltő közeg ún. dinamikai viszkozitása. Az előjel azért negatív, mert a súrlódó erő a folyadék sebességvektorával ellenkező irányú. A belső súrlódás tehát az az erő, amely két egységnyi területű rétegnek egymáshoz képest egységnyi sebességgel történő elmozdításához szükséges. A lemezek felületén a közeg nyugalomban van, így a súrlódás a közeg egyes rétegei között lép fel, minden réteg a szomszédos rétegen súrlódik. Az η együttható mértékegysége a $\text{Pa} \cdot \text{s}$. Régebben használatos egysége a poise volt (P), $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P}$. Kinematikai viszkozitásnak nevezzük a dinamikai viszkozitás és a közeg sűrűségének hányadosát: $\nu = \eta/\rho$, ahol ρ a sűrűség, ν mértékegysége m^2/s .

A folyadékok kapillárisokban történő áramlásának képét az 6.1.b ábra mutatja. Mivel a kapilláris két oldalán a tapadó rétegek sebessége 0, a kapilláris közepén lesz az áramlási sebesség maximális. Lamináris (réteges) áramlások esetén a közeg mozgása egymással párhuzamos - gyakran különböző sebességgel haladó - rétegek mozgásának tekinthető, a rétegek nem keverednek egymással. A Newton egyenletből -kétszeri integrálással- levezethető az ún Hagen-Poiseuille törvény, mely kör keresztmetszetű, r sugarú, l hosszúságú csőszakaszban Δp nyomáskülönbség hatására t idő alatt elmozduló folyadék térfogatát (V) adja meg:

$$V = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8l} \quad (6.2)$$

Newtoni folyadékoknál tehát lineáris az összefüggés az áramlás sebessége és a hidrosztatikai nyomás között.

Híg oldatok viszkozitását rendszerint az ugyanolyan hőmérsékletű tiszta oldószer viszkozitására szoktuk vonatkoztatni. Ezt a viszonyszámot az oldat relatív viszkozitásának nevezzük: $\eta_r = \eta/\eta^0$, ahol η az oldat, η^0 a tiszta oldószer viszkozitása. Oldatok viszkozitásának jellemzésére az ún. fajlagos (vagy specifikus) viszkozitást is használjuk. Ez az oldat és az oldószer viszkozitásának különbsége a tiszta oldószer viszkozitására vonatkoztatva:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = \eta_r - 1.$$

Mint a képletből is látható, a fajlagos és relatív viszkozitás értékek dimenzió nélküli számok.

A tiszta folyadékok belső súrlódása a folyadékok lyukelmélete alapján értelmezhető: A folyadékok csak kis mértékben nyomhatók össze a gázokhoz képest, azonban mindig tartalmaznak lyukakat. A lyukkal szomszédos molekulák hőmozgásuk következtében beléphetnek a meglévő lyukakba, eredeti helyükön egyidejűleg új lyuk képződik. A lyukakba történő belépés energiája a szomszédos részecskékkal kialakított kölcsönhatástól, valamint a lyukképződés energiájától függ. Ezt együttesen a viszkózus folyás aktiválási energiájának nevezzük. A viszkozitást számos paraméter befolyásolja: így pl. a nyomás, az anyagi minőség, elegyek esetében pedig a koncentráció is. A fentiek alapján azonban könnyen belátható, hogy a folyadékok viszkozitásának hőmérsékletfüggésére a következő kifejezés lesz közelítőleg érvényes:

$$\eta = A e^{b/RT} \quad (6.3)$$

ahol T - a folyadék hőmérséklete, b - a lyukképződéssel és átmenettel kapcsolatos aktiválási energia, míg A - anyagi minőségtől függő állandó.

Ideálisan viselkedő folyadékelegyek viszkozitása az elegy egyes komponensei móltörtjének megfelelő arányban gyakorlatilag additív módon tevődik össze a tiszta komponensek viszkozitásaiból (η_1, η_2, \dots), azaz érvényes, hogy

$$\eta_h = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 + \dots = \sum x_i \eta_i. \quad (6.4)$$

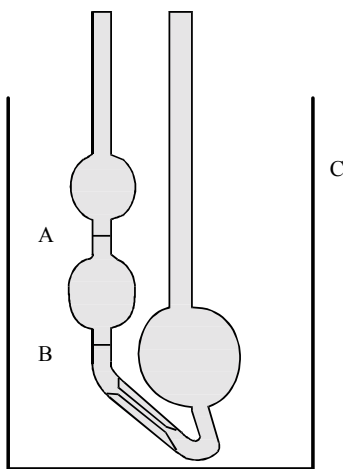
Reális viselkedésű elegyekben, pl. elektrolitok és nemelektrolitok vizes oldataiban az összefüggés rendszerint nem érvényes. Elektrolitok híg oldatban növelik vagy kissé csökkentik, tömény vizes oldatban erősen növelik a viszkozitást. Ennek az az oka, hogy az elektrolitok szolvatációjuk révén egyrészt átalakítják a víz szerkezetét, másrészt az ionnal

együtt mozgó szolvátburok mérete miatt a tiszta oldószerhez képest más méretű lyukakba tud az ion belépni. Ezért a lyukképződés energetikája elektrolitok jelenlétében megváltozik. A vízben oldott nemelektrolitok (szintén a víz szerkezet megbontása miatt) általában növelik a viszkozitást.

2. A viszkozitás mérésének eszközei

Az Ostwald-féle viszkoziméter

A viszkozitás mérés egyik módszere a Hagen-Poiseuille-törvényen alapszik. A módszer alkalmazásához leggyakrabban Ostwald-féle viszkozimétert használunk (6.2 ábra). A C folyadékfördőben elhelyezett Ostwald-féle viszkoziméternél az adott V térfogatú folyadékot a készülék kapilláris szárú ágában levő gömbbe az A jel fölé szívjuk, majd mérjük azt a t időt, amely alatt a V térfogatú folyadék szintje az ismert r sugarú, l hosszúságú kapillárison a $\Delta p = \rho V g h$ közepes nyomáskülönbség hatására az A jeltől a gömb alatti B jelig süllyed (6.2. ábra).



6.2. ábra Az Ostwald-féle viszkoziméter felépítése. A és B karcolatok a kifolyási idő méréséhez, C temperáló edény

A (2) egyenletből pedig az adatok alapján az adott folyadék viszkozitása elméletileg kiszámítható. Mivel azonban az abszolút méréshez a készülék méreteinek pontos ismerete

szükséges, ezt a viszkozimétert elsősorban összehasonlító mérésekre használják: az ismert η_1 és a meghatározandó η_2 viszkozitású ρ_1 , ill. ρ_2 sűrűségű folyadékokkal végzett mérésekre vonatkozó egyenletekből

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad (6.5)$$

A viszkozitás erős hőmérsékleti függése miatt folyadékfördő alkalmazásával biztosítjuk, hogy a mérésnél a folyadék hőmérséklete állandó legyen.

A Höppler-féle viszkoziméter

Ha egy nyugalmomban lévő folyadékba egy, a közeg sűrűségénél nagyobb sűrűségű golyót ejtünk, rövid idő múlva a gömb alakú test mozgásának sebessége (v) a hatóerővel (F) egyenesen, a súrlódási ellenállással (R) pedig fordítottan arányos értéket vesz fel:

$$v = \frac{F}{R}$$

Erre az erőre vonatkozik az elméleti úton talált és kísérletileg igazolt Stokes-féle ellenállástörvény: Az η viszkozitású, nagy kiterjedésű folyadékban állandó v sebességgel mozgatott r sugarú golyóra a folyadék $R = 6\pi\eta r$ ellenállást fejt ki. Ha a ρ_g sűrűségű golyó a ρ_f sűrűségű folyadékban a gravitáció következtében szabadon esik, akkor az ezt előidéző erő:

$$F = g \frac{4\pi}{3} r^3 (\rho_g - \rho_f)$$

és a golyó esési sebessége

$$v = \frac{F}{R} = \frac{g \frac{4\pi}{3} r^3 (\rho_g - \rho_f)}{6\pi\eta r} = g \frac{2r^2}{9\eta} (\rho_g - \rho_f)$$

Ezen egyenlet alapján a golyó esési sebességének ugyanazon körülmények között történő mérése segítségével a mérendő folyadék sűrűségének és a golyó sűrűségének ismeretében a minta belső súrlódása kiszámítható. Ez a Höppler-típusú viszkozimetria alapelve. Az abszolút mérésekre alkalmas viszkoziméter mérési tartománya kb. 10^{-4} P-tól 10^4 P-ig terjed. Az elérhető 0,1 - 0,5 %-os pontosság kihasználása céljából a folyadéknak, ill. az ezt körülvevő folyadékfördőnek hőmérsékletét kb. $0,1^\circ\text{C}$ -on belül állandó értéken kell tartani.

A Höppler-féle viszkoziméter egy, a vizsgálandó folyadékkal töltött, pontosan kör keresztmetszetű csőből, valamint az ezt körülvevő termosztált köpenyből áll. A méréseket ismert méretű és sűrűségű üveg vagy fémgolyóval végzik, melynek két, a belső csőbe karcolt jel közti áthaladási idejét mérik.

3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során különböző vizes oldatok, elegyek viszkozitását mérjük a gyakorlatvezető által kijelölt Ostwald-féle viszkoziméterrel, mely egy nagyméretű főzőpohárban (lásd 6.2. ábra) van elhelyezve. A főzőpohárba a laboratórium hőmérsékletével egyező hőmérsékletű desztillált vizet teszünk, amely megakadályozza a viszkoziméter hőmérsékletének gyors változását.

Használja a felületi feszültség mérésnél elkészített oldatsort! Határozza meg a víz, az oldatok és a törzsoldat sűrűségét Mohr-Westphal mérleggel, a kapott eredményeket normálja a víz mért sűrűségére. Határozza meg a víz, valamint az oldatsorozat kifolyási idejét a hígabbtól a töményebb oldatok felé haladva a viszkoziméterrel. A desztillált vízzel történt átöblítés után az új oldat kis részletével is előzetesen öblítse át a készüléket! A kifolyási időt három párhuzamos mérés átlagából képezze. Ügyeljen arra, hogy a mérésekhez azonos térfogatú mintákat használjon, ugyanis eltérő térfogatoknál a hidrosztatikai nyomás is eltérő lesz, ami meghamisítja a mérést. Mérje meg a folyadékfűdő hőmérsékletét, és adja meg azt is jegyzőkönyvében. A mérési eredményekből szerkessze meg az η -c kalibrációs görbét. Mérje meg az ismeretlenként kapott oldat viszkozitását és sűrűségét, a kalibrációs görbéből határozza meg koncentrációját.

B. Mérje meg a kiadott, azonos koncentrációjú (5 v/v%), különböző hosszúságú alkilancot tartalmazó alkoholok viszkozitását (és sűrűségét) az adott hőmérsékleten, ábrázolja a kapott értékeket a szénlánc hosszának függvényében.

C. Tanulmányozza oldott elektrolitok (NaCl, NH₄Cl) valamint nemelektrolitok (szőlőcukor, karbamid) viszkozitásra gyakorolt hatását, az illető anyagok 1 mol dm⁻³ koncentrációjú oldatainak használatával.

A víz dinamikai viszkozitása

hőmérséklet, °C	viszkozitás, 10 ⁻³ Pa s
0	1,797
5	1,525
10	1,301
15	1,138
20	1,006
25	0,8938
30	0,7998
35	0,7229
40	0,6563
60	0,4735
80	0,3570
95	0,2993