

# 16B Ruch cząsteczek w cieczach

## ► Dlaczego należy się zapoznać z tym materiałem

Wiele reakcji chemicznych zachodzi w cieczach, dlatego pełniejsze zrozumienie ich przebiegu wymaga wiedzy, jak cząsteczki i jony poruszają się w takim środowisku.

## ► Jaka jest myśl przewodnia?

Jony osiągają graniczną prędkość migracji, kiedy działająca na nie siła pola elektrycznego zostanie zrównoważona siłą oporu związaną z lepkością rozpuszczalnika.

## ► Co już należy wiedzieć?

Dyskusja dotycząca lepkości cieczy rozpoczyna się od definicji współczynnika lepkości wprowadzonej w podrozdziale 16A. W niektórych obliczeniach wykorzystywane są informacje z zakresu elektrostatyki, które zostały wprowadzone w *Niezbędniku chemika* 29.

Ruch jonów i cząsteczek w cieczach ma istotny wpływ na ich właściwości. Można go badać różnymi metodami. Na przykład pomiary lepkości makroskopowej i jej zależności od temperatury mogą posłużyć do opracowania modeli ruchu cząsteczek. Na poziomie mikroskopowym pomiary czasu relaksacji metodą spektroskopii NMR (podrozdział 12C) i EPR mogą dostarczyć informacji o rotacji cząsteczek. Wykazały one, że duże cząsteczki w lepkich cieczach rotują w serii małych kroków (około 5° na krok), podczas gdy małe cząsteczki w mniej lepkich cieczach obracają się skokowo o około 1 radiana (57°) na każdy krok. Inną ważną metodą jest **nieelastyczne rozpraszanie neutronów**. Metoda ta opiera się na tym, że energia, którą zyskują lub tracą neutrony podczas przejścia przez próbkę, związana jest z ruchem jej cząsteczek.

## 16B.1 Wyniki doświadczeń

Istnieją dwie „klasyczne” metody badania ruchu cząsteczek w cieczach. Jedną z nich jest pomiar lepkości i jej zależności od temperatury. Druga pozwala na wyciąganie wniosków dotyczących szczegółów ruchu cząsteczek na podstawie migracji jonów w rozpuszczalniku pod wpływem pola elektrycznego.

## (a) Lepkość cieczy

W podrozdziale 16A wprowadziliśmy pojęcie współczynnika lepkości,  $\eta$  (eta), zdefiniowanego jako stała proporcjonalności między strumieniem składowej  $x$  pędu i gradientem prędkości w cieczy:

$$J_z(\text{składowa } x \text{ pędu}) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (16B.1)$$

Jednostką współczynnika lepkości w układzie SI jest kilogram na metr na sekundę ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), lecz można go wyrażać również w jednostkach równoważnych, takich jak paskalosekundy (Pa s). Nadal szeroko stosowane są jednostki nienależące do układu SI – puazy (P) i centypuazy (cP), przy czym  $1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ Pa s}$ , a  $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$ . Wartości współczynników lepkości wybranych cieczy przedstawiono w tab. 16B.1.

Cząsteczka przemieszczająca się w cieczy, w przeciwieństwie do cząsteczki gazu, musi mieć pewną minimalną energię („energię aktywacji”,  $E_a$ , zgodnie z terminologią stosowaną w podrozdziale 17D), umożliwiającą jej opuszczenie sąsiednich cząsteczek. Zgodnie z rozkładem Boltzmanna prawdopodobieństwo, że cząsteczka ma co najmniej energię  $E_a$ , jest proporcjonalne do wyrażenia  $e^{-E_a/(RT)}$ , co oznacza, że ruchliwość cząsteczek w cieczach powinna wykazywać taki sam rodzaj zależności od temperatury. W miarę wzrostu temperatury cząsteczki stają się coraz bardziej ruchliwe, dlatego współczynnik lepkości maleje. Ze względu na to, że współczynnik lepkości jest odwrotnie proporcjonalny do ruchliwości cząsteczek, należy oczekiwać, że temperaturowa zależność współczynnika lepkości będzie miała postać:

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/(RT)} \quad \text{zależność lepkości cieczy od temperatury} \quad (16B.2)$$

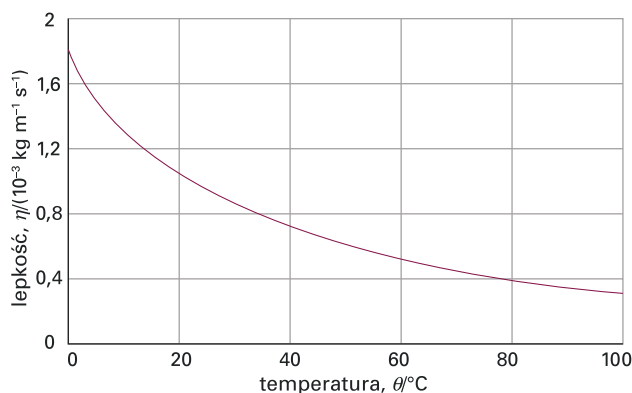
Zauważmy, że znak wykładnika jest dodatni. Typowa energia aktywacji lepkości jest porównywalna ze średnią energią

Tabela 16B.1 Współczynniki lepkości cieczy w temp. 298 K\*

	$\eta / (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$
Benzen	0,601
Pentan	0,224
Rtęć	1,55
Woda <sup>‡</sup>	0,891

\* Więcej danych podano w *Uzupełnieniach*.

<sup>‡</sup> Ponieważ  $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , współczynnik lepkości wody jest równy 0,891 cP.



**Rys. 16B.1** Zależność lepkości wody od temperatury. Ze wzrostem temperatury większa liczba cząsteczek jest w stanie pokonać oddziaływania międzycząsteczkowe i w konsekwencji ciecz staje się bardziej płynna (mniej lepka)

potencjalną oddziaływań międzycząsteczkowych. Z równania (16B.2) wynika, że lepkość powinna szybko maleć ze wzrostem temperatury. Taka zależność została potwierdzona doświadczalnie, przynajmniej w odpowiednio wąskim zakresie temperatury (rys. 16B.1). Oddziaływania między cząsteczkami cieczy określają, co prawda, wielkość energii aktywacji,  $E_a$ , jednakże jej obliczenie jest niezmiernie trudne i zagadnienie to w znacznym stopniu pozostaje nierozwiązane.

### Krótkie wyjaśnienie 16B.1

Współczynniki lepkości wody w temperaturach 25°C i 50°C wynoszą odpowiednio 0,891 mPa s i 0,547 mPa s. Z równania (16B.2) wynika, że energia aktywacji związana z migracją cząsteczek w roztworze wynosi

$$\frac{\eta(T_2)}{\eta(T_1)} = e^{(E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{R \ln\{\eta(T_2)/\eta(T_1)\}}{1/T_2 - 1/T_1} \\ &= \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln\{(0,547 \text{ mPa s})/(0,891 \text{ mPa s})\}}{1/(323 \text{ K}) - 1/(298 \text{ K})} \\ &= 1,56 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

czyli 15,6 kJ mol<sup>-1</sup>. Wartość ta jest porównywalna z energią wiązania wodorowego.

Jednym z problemów związanych z interpretacją pomiarów lepkości jest zależność gęstości cieczy od temperatury, która wpływa na temperaturowe zmiany lepkości. Temperaturowa zależność lepkości cieczy w stałej objętości, czyli w warunkach, w których gęstość jest stała, jest znacznie słabsza niż pod stałym ciśnieniem. W niskiej temperaturze lepkość wody maleje ze wzrostem ciśnienia, co jest związane

z tym, że aby cząsteczki mogły migrować, muszą ulec zerwaniu wiązania wodorowe.

### (b) Roztwory elektrolitów

Gdy między dwiema elektrodami zanurzonymi w roztworze zawierającym jony występuje różnica potencjałów, następuje przepływ prądu spowodowany migracją jonów w roztworze. Podstawową wielkością charakteryzującą roztwór jonów jest jego oporność elektryczna,  $R$ , wyrażona w omach,  $\Omega$  ( $1 \Omega = 1 \text{ C}^{-1} \text{ V s}$ ). Często wygodniej jest posługiwać się **przewodnością** (przewodnictwem, konduktancją)  $G$ , która jest odwrotnością oporności:  $G = 1/R$ , wyrażoną w  $\Omega^{-1}$ . Odwrotność oma w układzie SI nazywana była wcześniej „mho”, lecz obecnie stosuje się nazwę simens, S, ( $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1} = 1 \text{ C V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>1</sup>. Z kolei natężenie prądu elektrycznego jest wyrażone w amperach, A, przy czym  $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$ , co oznacza, że  $1 \text{ S} = 1 \text{ A V}^{-1}$ .

Przewodność próbki jest proporcjonalna do jej pola przekroju poprzecznego,  $A$ , i odwrotnie proporcjonalna do jej długości,  $l$ . Możemy zatem napisać

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad \text{przewodność właściwa [definicja]} \quad (16B.3)$$

gdzie  $\kappa$  (kappa) jest **przewodnością właściwą** (przewodnictwem właściwym, konduktywnością). Ponieważ przewodność wyrażamy w simensach, a wymiary w metrach, jednostką przewodności właściwej,  $\kappa$ , jest simens na metr ( $\text{S m}^{-1}$ ). Przewodność właściwa jest właściwością materiału, natomiast przewodność zależy zarówno od materiału, jak i od jego wymiarów. Przewodność właściwa roztworu zależy od stężenia zawartych w nim nośników ładunku, wobec czego wprowadza się pojęcie **przewodności molowej** (konduktywności molowej),  $\Lambda_m$ , zdefiniowanej wzorem

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \text{przewodność molowa [definicja]} \quad (16B.4)$$

w którym  $c$  jest stężeniem molowym elektrolitu. Jednostką przewodności molowej w układzie SI jest  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Typowe wartości przewodności molowej są rzędu  $10 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$ ).

Jak stwierdzono doświadczalnie, wartości przewodności molowej zmieniają się ze stężeniem elektrolitu. Jednym z powodów takiej zależności jest to, że liczba jonów w roztworze może nie być proporcjonalna do nominalnego stężenia elektrolitu. Na przykład stężenie jonów w roztworze słabego elektrolitu zależy od stopnia dysocjacji, dlatego zależność ich stężenia w roztworze od całkowitego stężenia elektrolitu jest dość skomplikowana, np. dwukrotne zwiększenie stężenia elektrolitu nie powoduje podwojenia

<sup>1</sup> Nazwa „mho” pochodzi od „ohm” pisanego od tyłu. Symbolem tej jednostki był odwrócony symbol ohma  $\oslash$  (przyp. tłum.).