

Работа 2.2.6 Определение энергии активации по температурной зависимости вязкости жидкости

Дмитриева Ирина, 597 группа

1 Цель работы:

1) измерение скорости падения шариков при разной температуре жидкости; 2) вычисление вязкости жидкости по закону Стокса и расчет энергии активации.

2 В работе используются:

стеклянный цилиндр с исследуемой жидкостью (глицерин); термостат; секундомер; горизонтальный компаратор; микроскоп; мелкие шарики (диаметром около 1 мм).

3 Теоретическая часть

По своим свойствам жидкости сходны как с газами, так и с твердыми телами. Подобно газам, жидкости принимают форму сосуда, в котором они находятся. Подобно твердым телам, они обладают сравнительно большой плотностью, с трудом поддаются сжатию.

Двойственный характер свойств жидкостей связан с особенностями движения их молекул. В газах молекулы движутся хаотично, в их расположении отсутствует порядок. В кристаллических твердых телах частицы колеблются около определенных положений равновесия — узлов кристаллической решетки. В жидкостях, как и в кристаллах, каждая молекула находится в потенциальной яме электрического поля, создаваемого окружающими молекулами. Молекулы колеблются со средней частотой, близкой к частоте колебаний атомов в кристаллических телах ($\sim 10^{12}$ Гц), и с амплитудой, определяемой размерами объема, предоставленного ей соседними молекулами. Глубина потенциальной ямы в жидкостях больше средней кинетической энергии колеблющейся молекулы, поэтому молекулы колеблются вокруг более или менее стабильных положений равновесия. Однако у жидкостей различие между этими двумя энергиями невелико, так что молекулы нередко выскакивают из «своей» потенциальной ямы и занимают место в другой.

В отличие от твердых тел, жидкости обладают «рыхлой» структурой. В них имеются свободные места — «дырки», благодаря чему молекулы могут перемещаться, покидая свое место и занимая одну из соседних дырок. Таким образом, молекулы медленно перемещаются внутри жидкости, пребывая часть времени около определенных мест равновесия и образуя картину меняющейся со временем пространственной решетки. На современном языке принято говорить, что в жидкости присутствует *ближний, но не дальний порядок*, расположение молекул упорядочено в небольших объемах, но порядок перестает замечаться при увеличении расстояния.

Как уже отмечалось, для того чтобы перейти в новое состояние, молекула должна преодолеть участки с большой потенциальной энергией, превышающей среднюю тепловую энергию молекул. Для этого тепловая энергия молекул должна — вследствие флуктуации — увеличиться на некоторую величину W , называемую *энергией активации*. Вследствие этого переходы молекул из одного положения равновесия в другое происходят сравнительно редко и тем реже, чем больше энергия активации.

Отмеченный характер движения молекул объясняет как медленность диффузии в жидкостях, так и большую (по сравнению с газами) их вязкость. В газах вязкость объясняется происходящим при тепловом движении молекул переносом количества направленного движения. В жидкостях такие переходы существенно замедлены. Количество молекул, имеющих

энергии больше W , в соответствии с формулой Больцмана экспоненциально зависит от W . Температурная зависимость вязкости жидкости выражается формулой (2.17):

$$\eta \sim Ae^{\frac{W}{kT}}. \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что вязкость жидкости при повышении температуры должна резко уменьшаться. Если отложить на графике логарифм вязкости $\ln \eta$ в зависимости от $\frac{1}{T}$, то согласно (1) должна получиться прямая линия, по угловому коэффициенту которой можно определить энергию активации молекулы W исследуемой жидкости. Экспериментальные исследования показывают, что в небольших температурных интервалах эта формула неплохо описывает изменение вязкости с температурой. При увеличении температурного интервала согласие получается плохим, что представляется вполне естественным, поскольку формула (1) выведена при очень грубых предположениях.

Для исследования температурной зависимости вязкости жидкости в данной работе используется метод Стокса, основанный на измерении скорости свободного падения шарика в жидкости. Суть его заключается в следующем.

На всякое тело,двигающееся в вязкой жидкости, действует сила сопротивления. В общем случае величина этой силы зависит от многих факторов: от вязкости жидкости, от формы тела, от характера обтекания и т. д. Стоксом было получено строгое решение задачи о ламинарном обтекании шарика безграничной жидкостью. В этом случае сила сопротивления F определяется формулой:

$$F = 6\pi\eta r v \quad (2)$$

где η — вязкость жидкости, v — скорость шарика, r — его радиус.

Гидродинамический вывод формулы Стокса довольно сложен. Мы ограничимся поэтому анализом задачи с помощью теории размерностей. Прежде чем применять теорию размерностей, нужно на основании физических соображений и опыта установить, от каких параметров может зависеть сила сопротивления жидкости. В нашем случае, очевидно, такими параметрами являются η , v , r и плотность жидкости ρ . Искомый закон следует искать в виде степенного соотношения

$$F = A\eta^x r^y \rho_{\text{ж}}^z v^\alpha$$

где A — безразмерный множитель, а α , x , y и z — подлежащие определению показатели степени. Они определяются требованием совпадения размерностей левой и правой частей. Поскольку размерность выражения определяется степенями при длине, времени и массе, мы получаем три уравнения для нахождения четырех неизвестных α , x , y и z . Легко видеть, что поставленная таким образом задача однозначного решения не имеет. Опыт показывает, что при больших скоростях движения (точнее говоря, при больших числах Рейнольдса) сила сопротивления пропорциональна второй, а при малых скоростях (малых числах Рейнольдса) — первой степени скорости. При достаточно медленном движении, таким образом, $\alpha = 1$. Приравнявая показатели степени при массе, длине и времени в левой и в правой частях уравнения, получим: $1 = x + z$, $1 = -x + 1 + y - 3z$, $-2 = -x - 1$, откуда $x = 1$, $y = 1$, $z = 0$. Таким образом,

$$F = A\eta r v,$$

Безразмерный множитель A не может быть определен из соображений размерности; строгое решение задачи дает для этого множителя значение 6π .

При выводе формулы Стокса с помощью теории размерностей нам приходилось предполагать, что скорость движения «достаточно мала». Никакой численной оценки «малости» при этом не было и не могло быть получено. Вопрос о том, лежат ли наблюдаемые на опыте скорости в области применимости формулы Стокса, должен поэтому быть решен с помощью эксперимента. Если будет установлена применимость формулы, она может быть использована для определения вязкости жидкости.

Рассмотрим свободное падение шарика в вязкой жидкости. На шарик действуют три силы: сила тяжести, архимедова сила и сила вязкости, зависящая от скорости.

Найдем уравнение движения шарика в жидкости. По второму закону Ньютона:

$$Vg(\rho - \rho_{\text{ж}}) - 6\pi\eta r v = V\rho \frac{dv}{dt} \quad (3)$$

где V — объем шарика, ρ — его плотность, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения. Решая это уравнение, найдем

$$v(t) = v_{\text{уст}} - [v_{\text{уст}} - v(0)]e^{-t/T} \quad (4)$$

. В формуле (4) приняты обозначения: $v(0)$ — скорость шарика в момент начала его движения в жидкости,

$$v_{\text{уст}} = \frac{Vg(\rho - \rho_{\text{ж}})}{6\pi\eta r} = \frac{2}{9}gr^2 \frac{(\rho - \rho_{\text{ж}})}{\eta}, \tau = \frac{V\rho}{5\pi\eta r} = \frac{2}{9} \frac{r^2\rho}{\eta} \quad (5)$$

Как видно из (4), скорость шарика экспоненциально приближается к установившейся скорости $v_{\text{уст}}$. Установление скорости определяется величиной τ , имеющей размерность времени и называющейся *временем релаксации*. Если время падения в несколько раз больше времени релаксации, процесс установления скорости можно считать закончившимся.

Измеряя на опыте установившуюся скорость падения шариков $v_{\text{уст}}$ и величины $r, \rho, \rho_{\text{ж}}$, можно определить вязкость жидкости по формуле, следующей из (5):

$$\eta = \frac{2}{9}gr^2 \frac{\rho - \rho_{\text{ж}}}{v_{\text{уст}}} \quad (6)$$

4 Экспериментальная установка

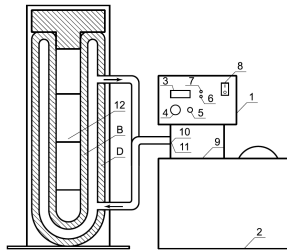


Рис. 1. Установка для определения коэффициента вязкости жидкости

- 1 — блок терморегулирования;
- 2 — ванна;
- 3 — индикаторное табло;
- 4 — ручка установки температуры;
- 5 — кнопка переключения режимов установки/контроля температуры;
- 6 — индикатор уровня жидкости;
- 7 — индикатор включения нагревателя;
- 8 — сетевой выключатель прибора;
- 9 — крышка;
- 10 — входной и выходной патрубки насоса;
- 11 — входной и выходной патрубки теплообменника (вода из водопровода)

5 Ход работы

1. Отобрали 18 шариков различного размера и с помощью микроскопа измерили их диаметры.

№	d, мм
1	0,72
2	0,92
3	0,66
4	0,78
5	0,80
6	0,84
7	0,68
8	0,80
9	0,86

Таблица 1: Сталь, $\rho_{\text{сталь}} = 7,8 \text{ г/см}^3$

№	d, мм
10	2,10
11	2,10
12	2,00
13	2,08
14	2,06
15	2,06
16	2,06
17	2,02
18	2,06

Таблица 2: Стекло, $\rho_{\text{стекло}} = 2,6 \text{ г/см}^3$

2. Измерили установившиеся скорости падения шариков и вычислили вязкость η по формуле (6). Измерения выполнили для 4 значений температуры в интервале от комнатной до 55 С. Для каждого значения температуры определили плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$ по графику $\rho_{\text{ж}}(T)$, приложенному к работе:

3. Для каждого из опытов вычислили значение числа Рейнольдса Re , оценили время релаксации τ (по формуле (5)) и путь релаксации S , который может быть найден посредством

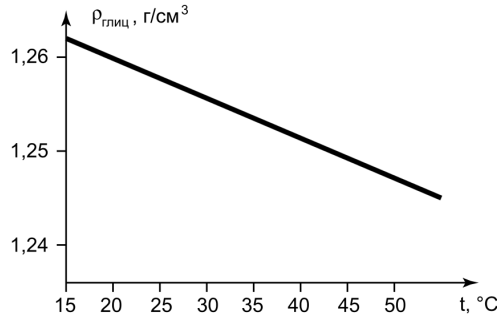


Рис. 3. Зависимость плотности глицерина от температуры

Т, К	296,35				308,35					318,25					328,15			
№ шарика	1	5	11	12	2	4	6	10	15	3	8	13	16	18	7	9	14	17
d, мм	0,72	0,80	2,10	2,06	0,92	0,78	0,84	2,10	2,06	0,66	0,80	2,00	2,06	2,06	0,68	0,86	2,08	2,02
ρ , г/см ³	7,8	7,8	2,6	2,6	7,8	7,8	7,8	2,6	2,6	7,8	7,8	2,6	2,6	2,6	7,8	7,8	2,6	2,6
$\rho_{ж}$, г/см ³	1,260				1,255					1,250					1,246			
r, 10 ⁻³	0,36	0,40	1,05	1,03	0,46	0,39	0,42	1,05	1,03	0,33	0,40	1,00	1,03	1,03	0,34	0,43	1,04	1,01
r ² , 10 ⁻⁶ м ²	0,130	0,160	1,103	1,061	0,212	0,152	0,176	1,103	1,061	0,109	0,160	1,00	1,061	1,061	0,116	0,185	1,082	1,020
t, с	18,44	14,59	13,02	13,09	9,8	11,01	9,19	7,69	7,44	8,41	5,27	4,84	4,5	4,71	4,03	3,22	2,72	2,61
v _{уст} , 10 ⁻² м/с	0,542	0,685	0,768	0,764	1,020	0,908	1,088	1,300	1,344	1,189	1,898	2,066	2,222	2,123	2,481	3,105	3,676	3,831
η , 10 ⁻³ Па*с	315	308	388	375	273	221	214	230	214	121	111	131	130	136	61	78	80	72
$\langle \eta \rangle$, 10 ⁻³ Па*с	346,757				230,681					126,097					73,365			
Re	0,008	0,011	0,026	0,026	0,022	0,020	0,027	0,074	0,081	0,040	0,085	0,196	0,220	0,201	0,170	0,211	0,593	0,663
τ , с	0,006	0,008	0,015	0,014	0,012	0,011	0,013	0,025	0,026	0,014	0,022	0,039	0,043	0,041	0,030	0,037	0,071	0,074
S, 10 ⁻⁵ м	1,289	2,060	4,208	4,163	4,562	3,614	5,188	12,02	12,84	6,190	15,76	30,02	34,96	31,92	26,94	42,20	95,42	103,6

Таблица 3: Измерения и результаты вычислений

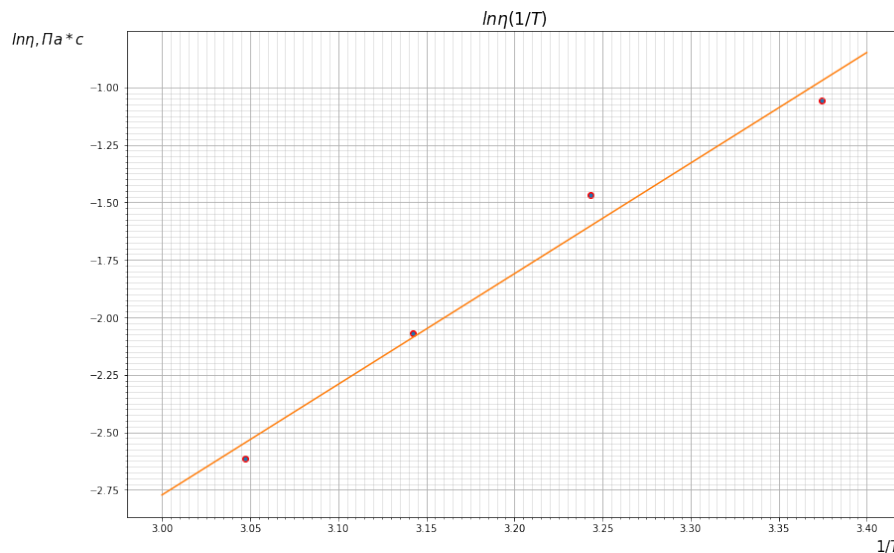
интегрирования (4). Полагая для простоты $v(0) = 0$ (что обычно выполняется с достаточной точностью), получим

$$S = v_{уст} \tau \left(\frac{t}{\tau} - 1 + e^{-t/\tau} \right). \quad (7)$$

При выводе формулы Стокса предполагалось, что обтекание шарика жидкостью имеет ламинарный характер. Как известно, характер обтекания определяется значением числа Рейнольдса $Re = vr\rho_{ж}/\eta$. Обтекание является ламинарным лишь при не очень больших значениях $Re (< 10)$. Следовательно, как видно по расчетам, в каждом эксперименте формула Стокса применима.

4. Построили график зависимости $\ln \bar{\eta}$ от $1/T$.

$\ln \bar{\eta}$, Па*с	-1,059	-1,467	-2,071	-2,612
$1/T, \frac{1}{K} * 10^{-3}$	3,374	3,243	3,142	3,047



Из (1) получаем выражения для энергии активации молекулы исследуемой жидкости:

$$W = k \frac{d(\ln \eta)}{d(1/T)}.$$

С помощью метода МНК вычислили: $\frac{d(\ln \eta)}{d(1/T)} = (4,809 \pm 0,364) * 10^3$.

Найдем энергию активацию глицерина и погрешности для нее:

$$W = k \frac{d(\ln \eta)}{d(1/T)} = 1,38 * 10^{-23} * 10^3 * (4,809 \pm 0,364) = (6,636 \pm 0,502) * 10^{-20} \text{ Дж}$$

Вывод: измерили скорости падения шариков при разной температуре глицерина, для каждого эксперимента вычислили значение вязкости глицерина; получили зависимость $\ln \bar{\eta}$ от $1/T$, с помощью которой вычислили значение энергии активации глицерина; в пределах погрешности полученное значение не сходится со справочным ($8,341 * 10^{-20}$ Дж), однако же достаточно близко к нему (как минимум, имеет тот же порядок); возможно, полученное значение не сошлось со справочным, потому что при проведении эксперимента мы не достаточно выжидали, чтобы успело установиться термическое равновесие системы.