

**ZYGMUNT ZAWISŁAWSKI**

# **FIZYKA**

**dla potrzeb Wydziału Geodezji i Kartografii**

**część III**

**Właściwości płynów**

**INSTYTUT FIZYKI POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**

**WARSZAWA 1984 r.**

**ZYGMUNT ZAWISŁAWSKI**

# **FIZYKA**

**dla potrzeb Wydziału Geodezji i Kartografii**

**część III**

**Właściwości płynów**

**INSTYTUT FIZYKI POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**

**WARSZAWA 1984 r.**



## Spis treści.

str.

1.	Ogólne właściwości cieczy.	1.
1.1.	Teoria stanu ciekłego.	3.
1.2.	Średni czas życia osiadłego.	6.
1.3.	Mechaniczne właściwości cieczy.	9.
1.4.	Fizyczne właściwości wody.	15.
2.	Zjawiska transportu.	18.
2.1.	Równanie transportu.	18.
2.2.1.	Dyfuzja gazów.	25.
2.2.2.	Dyfuzja w cieczach.	27.
2.2.3.	Dyfuzja w ciałach stałych.	30.
2.2.4.	Znaczenie i zastosowanie dyfuzji.	34.
2.3.	Zjawisko lepkości.	36.
2.4.	Lepkość gazów.	40.
2.5.	Lepkość cieczy.	43.
2.5.1.	Modele reologiczne.	48.
2.5.2.	Zależność lepkości cieczy od temperatury.	53.
2.5.3.	Zależność lepkości cieczy od ciśnienia.	58.
2.5.4.	Zależność lepkości cieczy od ich budowy chemicznej	59.
2.5.5.	Lepkość emulsji i zawiesin.	60.
2.5.6.	Lepkość farb.	62.
2.5.7.	Pomiar współczynnika lepkości.	63.
3.	Zjawiska powierzchniowe.	69.
3.1.	Siły cząsteczkowe i powierzchnia cieczy.	70.
3.2.	Energia powierzchniowa.	72.
3.3.	Zależności napięcia powierzchniowego od temperatury	79.
3.4.	Zwilżanie ciał stałych przez ciecz.	82.
3.5.	Adsorpcja i substancje powierzchniowo aktywne.	90.
3.6.	Rostwory koloidalne.	97.

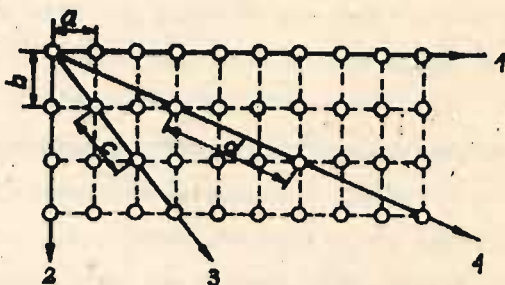
3.7.	Ciśnienie pod zakrzywioną powierzchnią.	99.
3.8.	Zjawiska włoskowatości.	103.
3.9.	Metody pomiaru napięcia powierzchniowego.	111.
3.9.1.	Metoda kropłowa	111.
3.9.2.	Metoda odrywania pierścienia /tensometryczna/.	113.
3.9.3.	Metoda kapilarnego wzniesienia.	114.
3.9.4.	Napięcie powierzchniowe ciał stałych	115.
3.10.	Znaczenie i wykorzystanie zjawisk napięcia powierzchniowego i włoskowatości.	116.
3.11.	Rostwory.	121.
3.12.	Ciśnienie osmotyczne.	126.
4.	Ciekłe kryształy.	129.
4.1.	Własności ciekłych kryształów.	132.
4.2.	Zastosowanie ciekłych kryształów.	134.

## 1. Ogólne właściwości cieczy.

Cieczami nazywa się ciała, które mają określoną objętość, ale nie wykazują sprężystości postaciowej, tzn. ich moduł sprężystości postaciowej jest równy zeru. Ciecze wyróżniają się silnym oddziaływaniem międzycząsteczkowym i w następstwie tego - małą ściśliwością. W zakresie wysokich temperatur, mało różniących się od temperatury krytycznej i niewielkich ciśnień ciecze mają takie same właściwości jak gazy, tak, że można je traktować jak gęste gazy rzeczywiste. Taki model prowadzi do wniosku, że w dowolnej chwili otoczenie każdej z molekuł cieczy jest inne, tzn. że nie można odtworzyć wybranego dowolnie małego obszaru cieczy przez jakiekolwiek przesunięcie /translację/ innego obszaru tej samej cieczy. Jest to właściwość charakterystyczna dla braku jakiegokolwiek uporządkowania, a przez to jest ona przeciwieństwem geometrycznych właściwości idealnego kryształu, w którym obowiązuje tzw. uporządkowanie dalekiego zasięgu. Polega ono na tym, że w dowolnym kierunku w danym ośrodku molekuły, atomy czy też jony tworzące ten ośrodek, rozłożone są w jednakowych odległościach. Odległości te są na ogół różne w różnych kierunkach/ rys.1.1./.

Badania nad rozpraszaniem promieni rentgenowskich, neutronów i elektronów wykazują, że ciecze mają charakterystyczną strukturę molekuł. Mianowicie najbliżsi sąsiedzi każdej molekuły cieczy wykazują, średnio biorąc, pewne określone uporządkowanie. Daje to podstawę do założenia, że chwilowe uporządkowanie molekuł w cieczy przypomina pewne uporządkowanie mikrokryształów substancji polikrystalicznej i że wobec tego istnieją w cieczy obszary lokalnego uporządkowania. Mamy więc w cieczy do czynienia z uporządkowaniem bliskiego zasięgu. Środki niektórych atomów w cieczy są przesunięte względem położenia, jakie zajmowałyby w strukturze uporządkowania dalekiego zasięgu w kryształach.

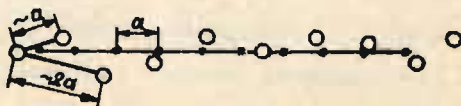




Rys.1.1. Uporządkowanie dalekiego zasięgu.

Odległości pomiędzy elementami a, b, c i d tworzącymi strukturę na danym kierunku 1, 2, 3 i 4 są jednakowe.

Jednak średnio odległość między środkami dwu sąsiednich atomów pozostaje stała i bliska jest odległości dwu atomów w przypadku uporządkowania dalekiego zasięgu / rys.2.1. /.



Rys.2.1. Uporządkowanie bliskiego zasięgu.

- - położenie atomów w sieci krystalicznej
- - położenie atomów w cieczy.

Wynika z tego, że gęstość kryształu i gęstość cieczy tej samej substancji w pobliżu temperatury krzepnięcia różnią się niewiele od siebie. Praktycznie większość ciał stałych przy topnieniu zmniejsza swoją objętość o około 10 %. Także inne wielkości odniesione do cieczy świadczą raczej o podobieństwie cieczy do ciał stałych niż do gazów. I tak np. przy topnieniu

ciała ciepło właściwe prawie nie ulega zmianie.

Ciepło parowania jest kilkadziesiąt razy większe od ciepła topnienia. Świadczy to, że przejście ze stanu krystalicznego w stan ciekły związane jest z dużo mniejszą zmianą we wzajemnym rozmieszczeniu molekuł niż przy przejściu ze stanu ciekłego w gazowy.

W obszarach wysokich temperatur i dużych objętości stanu ciekłego ciecz wykazuje znaczne podobieństwo do gazów.

Np. przy podwyższaniu temperatury zmniejsza się napięcie powierzchniowe i ciepło parowania cieczy, a także zbliżają się do siebie wartości gęstości cieczy i par. Tak różne właściwości cieczy powodują trudności w zbudowaniu teorii stanu ciekłego, do dzisiaj nie w pełni rozwiązanego.

### 1.1. Teoria stanu ciekłego.

Otoczenie każdej cząsteczki cieczy ciągle się zmienia i w każdej chwili jest różne dla różnych cząsteczek.

Wobec tego można je rozpatrywać jedynie statycznie tzn. badać uśrednioną po czasie liczbę cząsteczek znajdujących się w najbliższym lub dalszym otoczeniu każdej z cząsteczek cieczy.

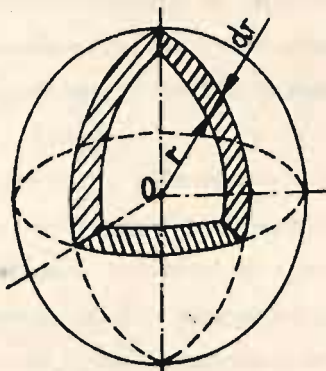
Probabilistyczny związek między wzajemnym położeniem molekuł można opisać ilościowo za pomocą tzw. binarnej funkcji rozkładu  $F_2(r_1, r_2)$  która w ogólności zależy od sześciu współrzędnych rozpatrywanej pary molekuł. Gdy ciecz jest złożona z jednakowych atomów i znajduje się w stanie spoczynku, funkcja  $F_2$  zależy tylko od odległości  $r = r_2 - r_1$  między atomami:  $F_2(r_1, r_2) = G(r)$  i nazywa się radialną funkcją rozkładu.

Funkcję  $G(r)$  określa się za pomocą danych rentgeno- lub neutronograficznych.

Ważny pod uwagę nieskończenie cienką warstwę sferyczną o grubości



dr zawarta między sferą o promieniu  $r$  i sferą o promieniu  $r+dr$  / rys. 3.1. /.



Rys.3.1. Cienka warstwa sferyczna o grubości  $dr$  i promieniu  $r + dr$ .

Zakładając, że liczba atomów przypadających na jednostkę objętości cieczy wynosi  $n_0$ , to liczba atomów w objętości rozważanej warstwy wyniesie:

$$dN = 4\pi r^2 n_0 G(r) dr$$

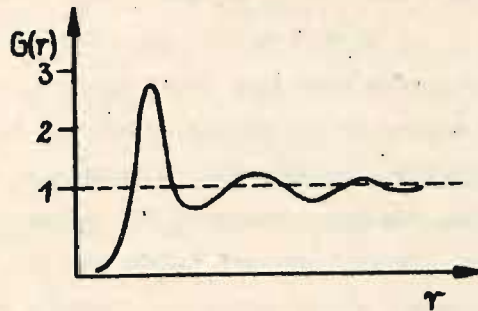
gdzie:  $4\pi r^2 dr$  - jest objętością warstwy sferycznej.

W zakresie temperatur niezbyt odległych od temperatur krystalizacji funkcja  $G(r)$  wykazuje kilka dość ostrych maksimów, zazwyczaj nie więcej niż trzech, których położenia odpowiadają średnim odległościom pierwszych, drugich itd. sąsiadów.

Gdy  $r \rightarrow 0$  to  $G(r) \rightarrow 0$ , gdy  $r \rightarrow \infty$  to  $G(r) \rightarrow 1$ , co oznacza brak uporządkowania dalekiego zasięgu w cieczy / rys.4.1. /.

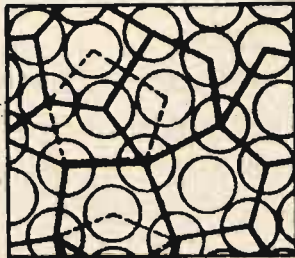
Znalezienie funkcji  $G(r)$  jest zadaniem bardzo złożonym / dzięki niej można powiązać jej funkcję z innymi wielkościami opisującymi właściwości stanu ciekłego jak lepkość, samodifuzję i inne / i udaje się je rozwiązać w niektórych przypadkach cieczy prostych np. dla skroplonego argonu.

Typową cieczą nieprostą jest woda.



Rys.4.1. Kształt radialnej funkcji rozkładu.

Kilka lat temu sformułowana została hipoteza, że w cieczach spotyka się tzw. pięciokrotną oś symetrii. Oznacza to, że na płaszczyźnie każda cząsteczka ma średnio wokół siebie pięć najbliższych cząsteczek sąsiednich, a w ułożeniu przestrzennym około jedenastu. Z takiego ułożenia wynika szereg interesujących własności / rys.5.1. /.



Rys.5.1. Pięciokrotna oś symetrii.

1. W takim ułożeniu oczekiwać możemy tylko uporządkowanie bliskiego zasięgu. Uporządkowanie dalekiego zasięgu nie może mieć tutaj miejsca, ponieważ płaszczyzną możemy pokryć siatką składającą się z równobocznych trójkątów, sześciokątów i kwadratów, ale nie pięciokątów. Również przestrzeń nie możemy wypełnić wielościanami, których podstawy byłyby pięciokątami równobocznymi.
2. Pięciokąty charakteryzujące ułożenie cząsteczek w cieczach mają boki różniące się trochę między sobą długościami, tak że odległości między cząstkami dla jednych krawędzi są trochę większe, dla drugich trochę mniejsze.
3. Wielościany takie nie mogą utworzyć prawidłowej sieci krystalicznej. Tworzą one zwarte twory przestrzenne, których gęstość może być nawet większa od gęstości kryształu / pseudo - jadra - Bernal / . Między tymi jądrami powinny powstawać duże otwory, czyli dziury / Frenkel / . Istnienie tych dziur kompensuje nadmierną gęstość jader i prowadzi do tego, że gęstość cieczy jest zwykle mniejsza od gęstości kryształów.
4. Pseudojadra nie są tworami dostatecznie stabilnymi. Dzięki dużej liczbie dziur cząsteczki mogą łatwo przechodzić od jednego jadra do drugiego, tworząc przy tym wielościany różnego kształtu. W rezultacie ciecz w przeciwieństwie do kryształów nie ma jednej określonej struktury, ale dużą liczbę ekwiwalentnych podobnych do siebie struktur odpowiadających jednej wartości układu.

#### 1.2. Średni czas życia osiadłego.

Cząsteczka cieczy drga wokół chwilowego położenia równowagi przez pewien okres czasu / czas życia osiadłego / . Po tym przekakuje ona na miejsce dziury i przylacza się do innego pseudo-

jadra. Procesy te są procesami przypadkowymi tzn. że różne cząsteczki przechodzą z jednego stanu w drugi w ciągu różnych przedziałów czasu. Dla ogromnej liczby cząsteczek można wprowadzić pojęcie średniego czasu życia osiadłego  $\tau$ , tzn. czasu w ciągu którego nie zmienia się struktura konfiguracji pseudojąder charakterystyczna dla uporządkowania bliskiego zasięgu.

Średni czas życia osiadłego jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa przejścia cząsteczki na miejsce dziury i dziury na miejsce cząsteczki.

Aby cząsteczka oderwała się od pseudojadra, musi ona mieć energię kinetyczną przewyższającą pracę, jaką należy wykonać w celu pokonania molekularnych sił przyciągania. Energia ta nazywa się energią aktywacji  $\Delta E$ . Im większa jest energia aktywacji, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki.

Na wykresie można sobie wyobrazić molekułę znajdującą się w „studni” uformowanej przez krzywą zależności energii potencjalnej  $E_{pot}$  od odległości  $r$ .

Wraz ze wzrostem temperatury cieczy prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki wzrasta. Temperatura charakteryzuje średnią energię kinetyczną cząsteczek, jednakże zawsze znajduje się pewna liczba cząsteczek / zgodnie z rozkładem Maxwella /, których energia kinetyczna jest większa od energii średniej. Przy wzroście temperatury procent takich szybkich cząsteczek wzrasta, a zatem wzrasta również procent cząsteczek, których energia jest większa od energii aktywacji. Wzrasta tym samym prawdopodobieństwo przejścia. Im wyższa jest bariera energetyczna  $\Delta E$ , tym dłużej musi czekać molekuła na możliwość jej przeskoczenia, a więc tym dłuższy jest czas życia osiadłego molekuly i tym mniejsza częstość przeskoków.



Jeśli oznaczymy przez  $x$  stosunek energii aktywacji  $\Delta E$  do średniej energii kinetycznej cząsteczki ( $E_{kin.} \approx kT$ ) :

$$x = \frac{\Delta E}{E_{kin.}} \approx \frac{\Delta E}{kT}$$

to prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki na miejsce dziury będzie jakąś funkcją  $W$  tego stosunku :

$$W = f\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = f(x)$$

Można udowodnić, że funkcja  $f(x)$  ma postać typu :

$$f(x) = a^{-ax}$$

Podstawa potęgi  $a > 1$  może być wybrana w sposób całkowicie dowolny. Zwykle jako podstawę potęgi wybiera się podstawę logarytmów naturalnych tzn.  $a = e$ , a wtedy współczynnik  $\alpha = 1$ .

A zatem prawdopodobieństwo „przejścia” cząsteczki w miejsce dziury wyraża się wzorem :

$$W = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

W niskich temperaturach wykładnik potęgi co do wartości bezwzględnej jest bardzo duży tzn.  $e^{-\infty} \rightarrow 0$ , a więc prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki będzie bliskie zeru.

W wysokich temperaturach wykładnik potęgi dąży do zera, a prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki dąży do jedności ( $e^0 = 1$ ).

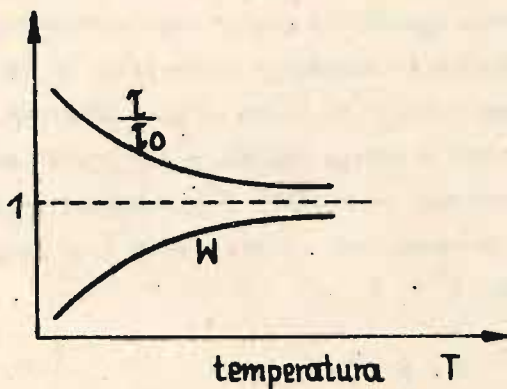
Średni czas życia osiadłego cząsteczki jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa jej przejścia, tzn.  $\tau \approx \frac{1}{W}$ , a zatem :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.1.a)$$

gdzie :  $\tau_0$  - czas życia osiadłego przy  $\Delta E = 0$  / lub przy nieskończeniu dużym wzroście temperatury  $T$  /.



Wykres zależności prawdopodobieństwa przejścia i średniego czasu życia osiadłego od temperatury przedstawiono na rys.6.1..



Rys.6.1. Zależność prawdopodobieństwa przejścia  $W$  i średniego czasu życia osiadłego  $\tau$  od temperatury  $T$ .

Z rysunku tego wynika, że wraz ze wzrostem temperatury średni czas życia osiadłego bardzo szybko maleje, podczas gdy rośnie prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki na miejsce dziur.

### 1.3. Mechaniczne właściwości cieczy.

W ciałach sztywnych, mających budowę krystaliczną, gdzie cząsteczki są rozłożone w sposób uporządkowany, każda cząsteczka doznaje działania od wszystkich sąsiednich cząsteczek. Swoją równowagę zawdzięcza temu, że wypadkowa tych sił równa się zeru. Odkształcenie ciała sztywnego pod wpływem sił zewnętrznych polega na przemieszczaniu się cząsteczek tego ciała z pierwotnego położenia równowagi w inne. Temu przemieszczaniu się przeciwdziałają siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami. Jeśli przesunięcie cząsteczek jest niezbyt duże, to po ustaniu działania siły zewnętrznej, siły wewnętrzne przy-

wracają cząsteczkom położenie pierwotne.

Odształcenie takie nazywamy sprężystym. Jeśli siła zewnętrzna jest duża i przesuwa cząsteczki tak znacznie, że siły wewnętrzne działające między cząsteczkami nie są zdolne do przywrócenia im położenia pierwotnego po ustaniu działania siły zewnętrznej, to odkształcenie nazywamy plastycznym.

Zgodnie z prawem Hooke'a, w przypadku czysto sprężystego odkształcenia, naprężenia  $\sigma$  wytworzone w ciele są proporcjonalne do wywołanego odkształcenia  $\epsilon$ , co można zapisać w postaci :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1.1.)$$

gdzie :  $E$  - moduł sprężystości podłużnej.

Jeśli będziemy dokonywać odkształcenia z określoną szybkością  $\frac{d\epsilon}{dt}$ , to stosownie do tego ulegną zwiększeniu także powstające w ciele naprężenia  $\sigma$  czyli :

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.1.)$$

W przypadku obecności odkształcenia plastycznego naprężenia częściowo rozprężają się / ulegają resorpcji / i dlatego wzrastają wolniej niż przy czysto sprężystym odkształceniu. Szybkość resorbowania naprężeń dla lepszego płynięcia jest proporcjonalna do samego naprężenia, dlatego też od prawej strony równania (2.1.) należy odjąć wyraz  $\frac{\sigma}{\tau}$ , gdzie:  $\tau$  jest współczynnikiem o wymiarze czasu.

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \cdot \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (3.1.)$$

W przypadku stałego odkształcenia, np. jeżeli rozciągnąć ciało do określonej wielkości i obserwować rozprężanie się powstającego naprężenia, tzn. gdy  $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ , równanie (3.1.) przekształci się w postać :

$$\dot{\sigma} + \tau \frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (4.1.)$$

skąd

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.1.)$$

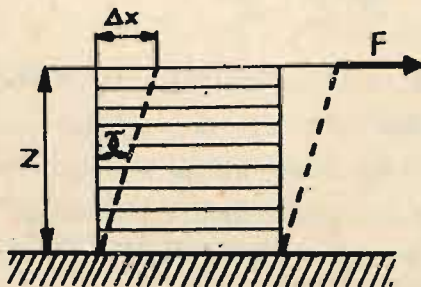
Dla  $t = 0$ , tj. w pierwszej chwili  $\sigma_0 = E \cdot \varepsilon$  skąd :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.1.)$$

Przy  $t = \tau$  mamy  $\sigma = \frac{1}{e} E \cdot \varepsilon$  tj.  $\tau$  - wyraża czas, w przeciągu którego naprężenie spada do  $1/e$  swej pierwotnej wartości. Wielkość ta nazywa się czasem relaksacji.

Duże znaczenie mają odkształcenia, podczas których zmienia się tylko kształt ciała, nie zmienia się natomiast jego objętość. Odkształcenie takie nazywa się ścinaniem / odkształceniem postaciowym /.

Ścinanie realizuje się najprościej przykładając do ciała siły nie prostopadłe, lecz styczne do jego powierzchni / rys.7.1. /.



Rys.7.1. Naprężenia ścinające.

W przesunięciu lub odkształceniu postaciowym wszędzie jego płaskie warstwy, równoległe do jakiejś płaszczyzny znacznej płaszczyzna przesunięcia, nie deformują się i zachowują swoje wymiary, przesuwaając się równoległe względem siebie. Przesunięcia dokonuje siła styczna  $F$  przyłożona równoległe do płaszczyzny przesunięcia. Dla niewielkiego przesunięcia mamy :

$$\gamma = \operatorname{tg} \gamma = \frac{\Delta x}{Z} \quad (7.1.)$$

gdzie :  $\Delta x$  - bezwzględne przesunięcie,

$\gamma$  - kat przesunięcia, zwany względnym przesunięciem  
wrażony w radianach.

Według prawa Hooke'a naprężenie styczne / ścinające / jest proporcjonalne do przesunięcia względnego :

$$\sigma_r = G \cdot \gamma \quad (8.1.)$$

gdzie :  $\sigma_r = \frac{F}{S}$  - naprężenie styczne,

$S$  - pole powierzchni górnej ścianki,

$G$  - moduł sprężystości postaciowej, zwany też  
modułem sztywności.

Rozpatrując odkształcenie dokonane z określoną szybkością  $\frac{d\sigma_r}{dt}$  mamy :

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (9.1.)$$

W tym wypadku również szybkość resorbowania naprężeń ścinających dla lepkiego płynnika jest proporcjonalna do samego naprężenia, stąd od prawej strony równania (9.1.) należy odjąć wraz  $\frac{\sigma_r}{\tau}$  /  $\tau$  - współczynnik o wymiarze czasu / :

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma_r}{\tau} \quad (10.1.)$$



skąd :

$$\sigma_r + \tau \cdot \frac{d\sigma_r}{dt} = G\tau \frac{d\sigma}{dt} \quad (11.1.)$$

Współczynnik proporcjonalności :

$$\eta = G \cdot \tau \quad (12.1.)$$

nazywa się współczynnikiem tarcia wewnętrznego lub lepkością  $\eta$ .

W przypadku wysokich wartości lepkości  $\eta$  wraz  $\frac{\sigma_r}{\eta}$  jest mały i zachodzi wówczas tylko odkształcenie sprężyste.

Na odwrót, dla małych wartości  $\eta$  naprężenia powstające w ciele <sup>w tym wypadku</sup> zdążą ulec resorpcji i obserwuje się jedynie lekkie płynięcie próbki. Z równania (10.1.) wynika, że wykazywanie sprężystych albo plastycznych właściwości jest uzależnione nie od absolutnej wartości czasu relaksacji i lepkości, lecz tylko od stosunku pomiędzy szybkością odkształcenia  $\frac{d\sigma}{dt}$  i szybkością płynięcia plastycznego  $\frac{\sigma_r}{\eta}$ .

Przy długotrwanie działających naprężeniach można zauważyć odkształcenie plastyczne substancji o dużej lepkości.

Jednocześnie w przypadku gwałtownych obciążeń dynamicznych relaksacja nie zdąży rozwinąć się w dostrzegalny sposób, nawet w układach o małej lepkości i na zewnętrzne oddziaływanie substancje te reagują jak ciała sprężyste.

Równanie (10.1.) wyjaśnia znany z doświadczenia fakt, że nawet przy istnieniu odkształcenia plastycznego miejsce złamania zawsze daje obraz kruchego przełomu. Jeśli przy pewnej wartości lepkości szybkość odkształcenia nadana z zewnątrz jest taka, że  $\frac{d\sigma}{dt} > \frac{\sigma_r}{\eta}$ , to wytwarzające się w próbce naprężenia, nie zdążwszy się rozpuścić, ustawicznie się nagromadzają. Jeżeli przy tym, w czasie rozwijania się odkształcenia, naprężenia wewnątrz próbki zdążą powiększyć się do wielkości odpowiadającej mechanicznej wytrzymałości ciała  $\sigma_r$ , wówczas następuje kruche złamanie. Jeżeli natomiast naprężenia nie



wzrastają do wielkości  $\delta$ , to zachodzi tylko odkształcenie plastyczne. Dlatego smoła pod wpływem uderzenia łamie się kruch, nie ułatwiając odkształcenia plastycznego.

Natomiast przy powolnym oddziaływaniu obciążeń tzn. gdy  $\frac{d\tau}{dt} \ll \frac{\delta}{\eta}$  smoła zachowuje się jak lepka ciecz.

W temperaturach bliskich temperaturze topnienia ruch cieplny w cieczach sprowadza się w zasadzie do wahań cząsteczki dookoła pewnych średnich położeń równowagi w ciągu czasu  $\tau$ . Następnie jej położenie równowagi przemieszcza się na odległość równą / co do rzędu wielkości / średniej odległości  $\delta$  między sąsiednimi cząsteczkami i może być określona na podstawie gęstości cieczy :

$$\delta \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt{\frac{\mu}{N_A \cdot \rho}} \quad (13.1.)$$

gdzie :  $n_0$  - liczba molekuł w jednostce objętości,

$N_A$  - liczba Avogadra,

$\mu$  - masa cząsteczkowa cieczy,

$\rho$  - gęstość cieczy.

W ciągu czasu  $\tau$  cząsteczka przesunęła się średnio o odległość  $\delta$ , stąd średnia prędkość przesunięcia cząsteczek :

$$\bar{v} = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (14.1.)$$

Średnia prędkość ruchu cząsteczek w cieczy jest niewielka.

Np. dla wody w temperaturze pokojowej jest w przybliżeniu 20 razy mniejsza niż średnia prędkość cząsteczek pary wodnej w tej samej temperaturze.