

Z uwagi na to, że gęstość cieczy jest znacznie większa od gęstości pary, nie popełniając dużego błędu, można uprościć zależność (1.63). Otrzymamy wówczas

$$P = \frac{M \sigma^{1/4}}{\rho_c} = V_c^0 \sigma^{1/4}. \quad (1.64)$$

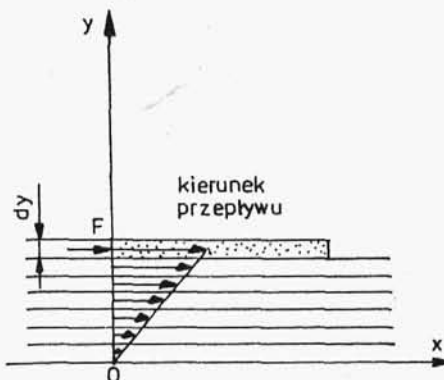
gdzie  $V_c^0$  - objętość molowa cieczy.

Okazało się, że parachora nie zależy od temperatury. Wartość liczbową parachory można obliczyć z udziałów atomów i wiązań. Parachora jest wielkością łatwą do wyznaczenia doświadczalnego. Porównując doświadczalne i obliczone wartości  $P$ , można często stwierdzić, jaki izomer związku organicznego występuje w badanym przypadku.

## 1.8. Lepkość

Wyobraźmy sobie przepływający w kierunku osi  $x$  płyn, składający się z bardzo wielu cienkich równoległych warstw. Przepływ odbywa się w ten sposób, że każda następna górna warstwa porusza się nieco prędzej niż warstwa leżąca bezpośrednio pod nią (rys.1.31), gdyż przyłożona do płytki siła  $F$  powoduje przyspieszenie ruchu warstw położonych niżej.

Niech grubość każdej warstwy będzie  $dy$ , a prędkość każdej warstwy w stosunku do leżącej pod nią większa o  $dv$ . Wówczas gradient prędkości jest równy  $dv/dy$ . Przyłożenie siły  $F$ , działającej w kierunku osi  $x$  i zwiększającej prędkość ruchu górnej warstwy, spowoduje przyspieszenie ruchu położonych niżej warstw, które warstwa górna pociągnie za



Rys. 1.31

sobą. Z kolei dolne warstwy będą oddziaływały hamująco na ruch warstwy górnej. Wielkość sił wzajemnego oddziaływania warstw jest proporcjonalna do wielkości pola  $A$  zetknięcia się dwóch warstw.

Opisane zjawisko występuje wskutek istnienia sił tarcia wewnętrznego (lepkości) pomiędzy warstwami płynu. Zostało ono przedstawione przez Newtona zależnością

$$F = -\mu A \frac{dv}{dy}, \quad (1.65)$$

gdzie:  $F$  - siła tarcia wewnętrznego [N],

$\mu$  - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s],

$A$  - powierzchnia  $A$  [m<sup>2</sup>],

$\frac{dv}{dy}$  - gradient prędkości [ $\frac{1}{s}$ ].

Liczbowo współczynnik  $\mu$  równy jest sile, z jaką trzeba działać na warstwę cieczy o powierzchni 1 m<sup>2</sup>, aby przesunąć ją względem drugiej takiej samej, odległej o 1 m, z prędkością o 1 m/s większą niż prędkość pierwsza.

Inaczej lepkość płynu newtonowskiego można zdefiniować jako stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania

$$\mu_e = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (1.66)$$

gdzie:  $\mu_e$  - tzw. lepkość pozorna,

$\tau = \frac{F}{A}$  - naprężenie ścinające,

$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$  - szybkość ścinania.

Płyny, dla których nie obowiązuje proporcjonalność wynikająca z równania (1.66), nazywamy płynami nienewtonowskimi (nieidealnie lepki). Są to różnego rodzaju układy dyspersyjne (rozproszone), jak: zawiesiny, pasty, roztwory koloidalne itp.

Lepkość cieczy wynika z oddziaływań międzycząsteczkowych. W miarę wzrostu temperatury lepkość cieczy maleje, ponieważ rośnie objętość cieczy i tym samym zwiększają się odległości między cząsteczkami, a więc zmniejszają się siły ich wzajemnych oddziaływań. Związek lepkości cieczy z temperaturą najczęściej opisuje się interpolacyjnym wzorem Andrade'a

$$\mu = A e^{B/T}, \quad (1.67)$$

gdzie:  $\mu$  - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s],

$T$  - temperatura [K],

$A, B$  - stałe doświadczalne.

Zależność (1.67) ma pewne uzasadnienie teoretyczne, oparte na kinetycznej teorii cieczy Eyringa.

Podobnie na podstawie teorii kinetycznej gazów można uzasadnić wzrost lepkości gazu ze wzrostem temperatury (dla gazu doskonałego  $\mu \sim T^{1/2}$ ).

## 1.9. Koloidy

Stan rozproszenia koloidalnego jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie (białka, węglowodany, gliny, mgły, polistyren).

Zasadniczo, każdą substancję krystaliczną lub ciekłą można otrzymać także w postaci koloidalnej.

Układy koloidalne są mieszaninami chemicznie i fizycznie niejednorodnymi. Jedna z faz, występująca w nadmiarze, zwana jest fazą rozpraszającą. Druga, występująca w niewielkiej ilości, zwana jest fazą rozproszoną lub dyspersyjną. Rozdrobnienie fazy rozproszonej jest rzędu  $1 \div 300$  nm. Masa fazy dyspersyjnej stanowi przeważnie  $0,1 \div 7,5\%$  masy całego układu. Zarówno faza rozproszona, jak i rozpraszająca mogą występować w dowolnym stanie skupienia: stałym, ciekłym, gazowym.

Klasyfikację układów koloidalnych można przeprowadzić według różnych kryteriów. Podział koloidów w zależności od stanu skupienia, ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej oraz przykłady ich występowania i nazwy układów podaje tabela 1.2.

Inny podział układów koloidalnych opiera się na występowaniu lub braku solwatacji w układzie.

Koloidy solwatowane cząsteczkami fazy rozpraszającej nazywamy liofilami, zaś nie ulegające solwatacji - liofobami.

Podstawowe różnice między koloidami liofobowymi i liofilowymi podaje tabela 1.3.