

Úkoly

1. Měřením na rotačním viskozimetru zjistíte, zda jsou kapaliny připravené pro měření newtonovské.
2. Pomocí rotačního viskozimetru určete viskozitu newtonovské kapaliny.
3. Pro neneutronovskou kapalinu změřte závislost zdánlivé viskozity na rychlosti otáčení rotoru a graficky znázorněte.
4. Změřte teplotní závislost viskozity glycerinu pomocí kuličkového viskozimetru v oboru teplot od 25 °C do 35 °C. Graficky znázorněte závislost $\eta = \eta(T)$. Určete aktivační energii.
5. Pyknometrickou metodou určete hustotu glycerinu a stanovte podíl vody v glycerinu. Změřenou viskozitu glycerinu srovnajte s tabelovanou hodnotou.

1 Teorie

Newtonovská kapalina je dle [1] taková kapalina, pro níž platí následující lineární vztah

$$\tau = \eta D \quad (1)$$

pro dynamickou viskozitu η nezávislou na D , kde D je rychlost deformace a τ je smykové napětí.

Viskozita je v podstatě přenos hybnosti mezi vrstvami kapaliny. Tento přenos je realizován vzájemnými interakcemi molekul a je tedy závislý na teplotě. Dynamická viskozita je tedy silně závislá na teplotě kapaliny. Tuto závislost popisuje tento vztah z [1]

$$\eta(T) = C \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \quad (2)$$

kde C je konstanta, ε_A je aktivační energie a k je Boltzmannova konstanta.

Chceme-li určit aktivační energii ε_A , zlogaritmujeme vztah (2) a dostaneme

$$\ln \eta = \ln C + \frac{\varepsilon_A}{kT} \quad (3)$$

odkud je pro nás snazší určit ε_A , protože jde o lineární závislost.

Pro některé kapaliny jenž nejsou newtonovské je splněn vztah (1), kde ovšem η není nezávislá na D . Závislost vyjadřuje vztah

$$\eta = mD^{n-1} \quad (4)$$

kde m a n jsou konstanty. Kapaliny jenž nejsou newtonovské nazýváme nenewtonovské.

Chyby nepřímých měření jsem stanovil pomocí Gaussova zákona přenosu chyb.

1.1 Rotační viskozimetr

Pro měření dynamické viskozity jsem použil rotační viskozimetr. Princip tohoto typu viskozimetru je popsán v [1]. Funguje v podstatě na základě měření odporové síly rotujícího válce ponořeného do měřené kapaliny. Použil jsem rotační viskozimetr HAAKE Viscotester 7, jenž automaticky zohledňuje mimo jiné i teplotu kapaliny. Viskozitu měří s přesností 1% zvoleného rozsahu.

1.2 Kuličkový viskozimetr

Přesný princip kuličkového viskozimetru je opět popsán v [1]. Slouží k určení dynamické viskozity newtonovských kapalin. Je založen na měření rychlosti v kuličky jenž ustáleně padá měřenou kapalinou. Na kuličku působí síla tíhová, vztlaková a odporová. Odporovou sílu popisuje Stokesův vzorec [1]

$$F_O = 6\pi\eta r v \quad (5)$$

kde r je poloměr kuličky.

Použil jsem kuličkový viskozimetr značky HAAKE s termostatem. Tento viskozimetr umožňuje měnit teplotu měřené kapaliny na požadovanou hodnotu. Rychlost ustáleného pádu kuličky měříme pomocí znalosti vzdálenosti dvou rysek na viskozimetru a měření času t , po který kulička klesala mezi těmito ryskami. Každá kulička u viskozimetru má stanovenou vlastní konstantu K , kterou použijeme při určení viskozity η ze vztahu z [1]

$$\eta = K(\rho_K - \rho_V) \cdot t \quad (6)$$

kde ρ_K je hustota kuličky a ρ_V hustota vody.

1.3 Pyknometr

Při měření hustoty pyknometrickou metodou používáme pyknometr, do kterého lze umístit konstantní objem kapaliny. Měříme hmotnost m_0 prázdného pyknometru, m_R pyknometru s referenční kapalinou o známé hustotě ρ_R a m_M pyknometru s měřenou kapalinou. Na základě těchto údajů lze z následujícího vzorce z [3], kde je citován zdroj [4], stanovit hustotu ρ_M měřené kapaliny s dostatečnou přesností

$$\rho_M = \rho_R \frac{m_M - m_0}{m_R - m_0} \quad (7)$$

Jako referenční kapalinu jsem použil vodu s hustotou $\rho_R = 998.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ podle tabulek [2].

2 Výsledky měření

2.1 Podmínky v laboratoři

teplota vzduchu $(24.6 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$

relativní vlhkost vzduchu $(26 \pm 5) \%$

atmosférický tlak $(1003 \pm 2) \text{ hPa}$

Na experiment má z těchto veličin znatelný vliv pouze teplota.

2.2 Parametry použitých pomůcek

Měřenými kapalinami byl vodný roztok glycerinu a škrob. Objemová koncentrace roztoku glycerinu uvedená na lahvi byla 99.5%, tuto hodnotu jsem však kontroloval měřením níže. Předpokládal jsem, že koncentrace roztoku glycerinu v láhvi je stejná jako v kuličkovém viskozimetru, kde byla již předem připravena.

Vzdálenost rysek na použitém kuličkovém viskozimetru je z přílohy k [1] 100 mm. Použitá kulička má podle [1] průměr 15.19 mm, hmotnost 14.92 g, hustotu $8.127 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a konstantu K rovnou $0.7061 \text{ mPa} \cdot \text{cm}^{-3} \text{g}^{-1}$.

2.3 Měření koncentrace roztoku glycerinu

K měření hmotnosti jsem používal laboratorní váhy. Pyknometr jsem nejprve zvažil prázdný, potom po zábrus naplněný roztokem glycerinu. Pak jsem jej důkladně omyl lihem, osušil, nechal oschnout a zvažil jsem jej naplněný destilovanou vodou.

Získal jsem následující hodnoty:

$$m_0 = (24.7505 \pm 0.0002) \text{ g}$$

$$m_M = (56.0964 \pm 0.0002) \text{ g}$$

$$m_R = (49.6790 \pm 0.0002) \text{ g}$$

Tyto hodnoty jsem dosadil do vztahu (7) a získal jsem hodnotu hustoty

$$\rho_M = (1255.0 \pm 0.1) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Na chybu má chyba měření hmotnosti malý vliv. Větší vliv na chybu má tabulková hodnota hustoty vody $998.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ z přílohy k [1], která není pro přesnou teplotu kapaliny v pyknometru. Chybu jsem tedy stanovil kvalifikovaným odhadem na základě odhadu možného rozsahu odlišnosti.

Tuto hodnotu hustoty jsem použil pro stanovení objemové koncentrace a dynamické viskozity za dané teploty z kalkulátoru [5], který je založen na parametrizaci z [6] provedené na základě velkého množství naměřených hodnot. Teplotu, jenž jsem použil do kalkulátoru a pro předchozí odhad chyby, jsem stanovil na základě měření pro větší množství roztoku uvedených níže v tabulce, které probíhalo téměř paralelně. Objemovou koncentraci c a dynamickou viskozitu η roztoku jsem z kalkulátoru stanovil na

$$c = 97\%$$

$$\eta = 607 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

c je tedy v podstatě tabelovanou hodnotou.

2.4 Měření viskozity pomocí rotačního viskozimetru

Rotační viskozimetr má čtyři různé válce, označené popořadě od největší po nejmenší plochu L1, L2, L3 a L4. Pro měření jsem vzhledem k odpovídajícím rozsahům uvedeným v návodu k přístroji použil pouze válce L1 a L2. Pro měření hustoty glycerinu jsem použil pouze válec označený jako L1. Naměřené hodnoty pro různé rychlosti otáčení f a různé rotory jsem uvedl v tabulce 1.

Při každém měření jsem počkal, dokud se hodnota viskozity neustálila a teprve potom jsem ji zaznamenal. Používám tedy vždy poslední hodnotu, která byla dostatečně dlouho stálá.

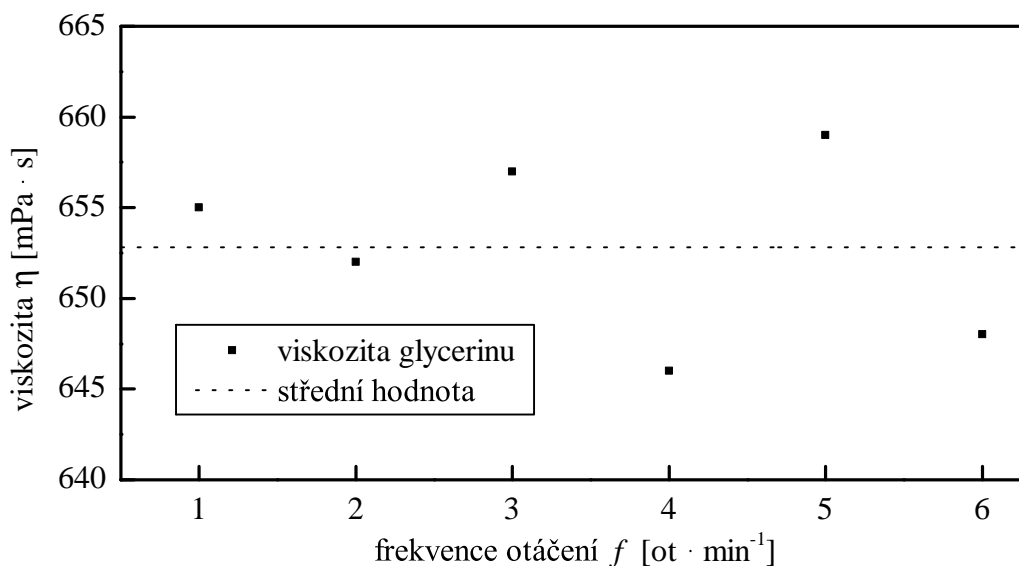
Na obrázku 1 jsem zaznamenal graf závislosti naměřené dynamické viskozity 97% glycerinu na rychlosti otáčení rotoru pro válec L1. Z grafu vyplývá, že chování glycerinu se dá dobře aproximovat modelem newtonovské kapaliny.

Jako výslednou hodnotu η glycerinu nebudu brát průměr těchto hodnot v tabulce 1, ale jen hodnotu naměřenou po dlouhodobějším ustálení při rychlosti otáčení $6 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, která má nejmenší možný rozsah ($1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) pro danou hodnotu a tudíž je nejpřesnější. Ostatní jsou podle údajů udaných výrobcem v tomto případě zatíženy větší chybou.

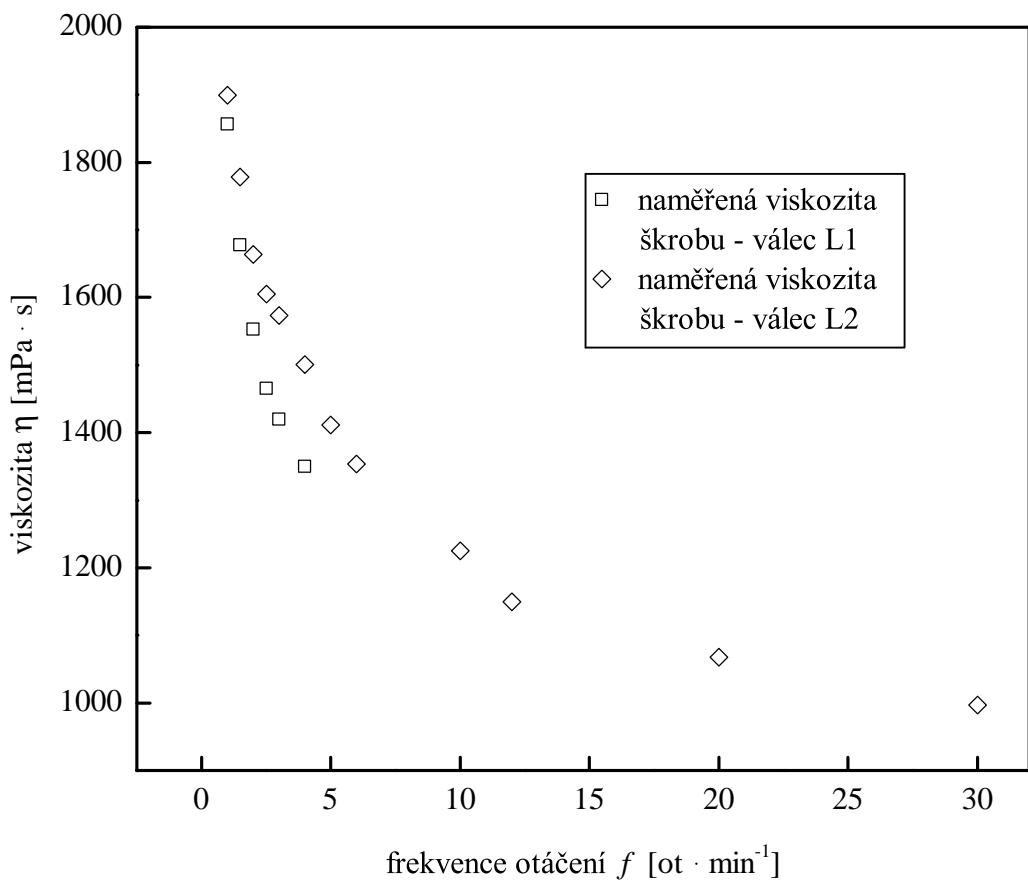
Naměřená hodnota dynamické viskozity 97% glycerinu je (648 ± 10) mPa · s.

Na obrázku 2 je zobrazen graf závislosti naměřené dynamické viskozity škrobu na rychlosti otáčení rotoru pro válce L1 a L2. Z grafu je zřejmé, že škrob není newtonovská kapalina. Vzhledem k tvaru závislosti který hlavně pro L2 připomíná mocninovou závislost ovšem vypadá, že se vlastnosti škrobu dají přibližně popsat podle vztahu (4).

tabulka 1: η [mPa · s] v závislosti na f [ot · min ⁻¹]							
glycerin 97%		škrob					
L1		L1		L2		L2	
23.9 °C		23.2 °C		23.3 °C		23.3 °C	
f	η	f	η	f	η	f	η
1	655	1	1857	1	1899	5	1411
2	652	1.5	1678	1.5	1776	6	1354
3	657	2	1553	2	1664	10	1225
4	646	2.5	1465	2.5	1605	12	1150
5	659	3	1420	3	1573	20	1068
6	648	4	1350	4	1501	30	997



Obrázek 1: závislost naměřené dynamické viskozity 97% glycerinu na rychlosti otáčení rotoru pro válec L1 se znázorněnou průměrnou hodnotou.



Obrázek 2: závislost naměřené zdánlivé dynamické viskozity škrobu na rychlosti otáčení rotoru pro válce L1 a L2.

2.5 Měření závislosti dynamické viskozity na teplotě

Z výsledků měření výše jsem určil, že glycerin je newtonovská kapalina. Pomocí kuličkového viskozimetru jsem měřil viskozitu v teplotním rozmezí od 25.4 °C do 35 °C. Nižší teplotu se použitým přístrojem nedařilo dosáhnout dostatečně rychle, proto jsem se spokojil s nejnižší hodnotou 25.4 °C, která se od zadaných 25 °C příliš neliší. Pro kontrolu jsem přidal ještě jedno měření při teplotě 40 °C. Dobu pádu kuličky mezi ryskami jsem vzhledem k časové tísní měřil pro každou teplotu pouze jednou. Přístrojem změřenou teplotu jsem ověřoval pomocí teploměru umístěného přímo v blízkosti měřeného válce s glycerinem v kapalině sloužící pro

výměnu tepla mezi válcem a termostatem. Výsledky měření jsem společně s do-
počtenými hodnotami η podle vztahu (6) zaznamenal do tabulky 2.

Na grafu na obrázku 3 jsem graficky znázornil závislost zjištěné dynamické
viskozity 97% glycerinu na teplotě. Pro získání hodnoty aktivační energie ε_A jsem
hodnoty zpracoval metodou uvedenou výše. Hodnoty jsem dosadil do vztahu (3) a
pomocí programu Origin jsem provedl lineární regresi. Tímto postupem jsem zjistil
hodnoty a statistické chyby. Po zohlednění systematických chyb měření způsobe-
ným nepřesným udáním použitých veličin dostávám

$$\varepsilon_A = (9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

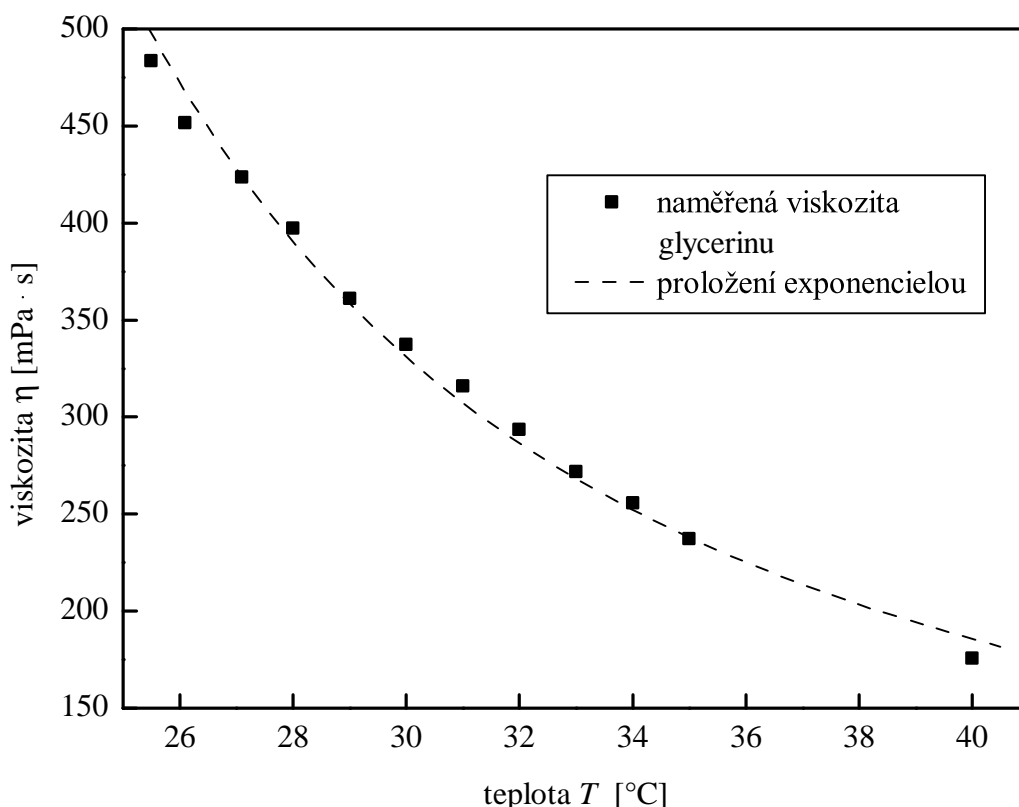
$$C = (1.35 \pm 0.5) \cdot 10^{-10}$$

Exponenciální křivku o daných parametrech jsem poté zobrazil do grafu na ob-
rázku 3.

Používám hodnotu Boltzmannovy konstanty z [2]

$$k = (1.3806488 \pm 0.0000013) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

tabulka 2: naměřené hodnoty η v závislosti na T		
T [°C]	t [s]	η [mPa · s]
25.5	99.68	484
26.1	93.10	452
27.1	87.32	424
28	81.87	397
29	74.44	361
30	69.53	337
31	65.09	316
32	60.50	294
33	56.03	272
34	52.72	256
35	48.87	237
40	36.22	176



Obrázek 3: závislost naměřené dynamické viskozity 97% glycerinu na teplotě.

3 Diskuze

Tabelované hodnoty

Abych mohl porovnat naměřenou hodnotu s tabelovanou hodnotou, byl jsem nucen použít kalkulátor [5] vytvořený na univerzitě v Readingu, který udal hodnotu pro danou teplotu se smysluplnou přesností. Běžně dostupné tabulkové hodnoty jsou pro danou koncentraci pro 20 °C a 30 °C, přičemž příslušné hodnoty η se liší více než o 100%. Za tabelovanou hodnotu η pro zjištěnou koncentraci roztoku glycerinu 97% tedy považuji 607 mPa · s. Naměřil jsem hodnotu (648 ± 10) mPa · s. Naměřená hodnota se od tabelované liší o zhruba trojnásobek odchylky. Systematická chyba měření mohla vzniknout při měření hustoty (koncentrace) za teploty, která mohla být oproti očekávání odlišná. Chyba systematického charakteru také mohla nastat kvůli tomu, že použitý rotační viskozimetr nebyl od roku 2007 kalibrován (jak uvádí při zapnutí). Podle mého názoru mohla chyba měření přístroje vzniknout na základě systematické chyby měření teploty, kvůli špatné kalibraci

použitého integrovaného teploměru. Chyba měření teploty pro správně nakalibrovaný přístroj pravděpodobně nepřesahuje $0.1\text{ }^\circ\text{C}$, ale na základě měření teploty v místnosti usuzuji, že je možné, že tento teploměr měřil o něco nižší než skutečné hodnoty teploty roztoku. Nemohu bohužel stanovit kvantitativně jaký vliv toto mohlo mít na nejistotu měření, protože neznám přesný výpočet viskozity jenž provádí přístroj. Přibližný vztah v [1], jenž ukazuje princip tohoto zařízení vliv teploty nezahrnuje.

Naměřil jsem hodnotu $\varepsilon_A = (9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}$ J. Tabelovaná hodnota aktivační energie mi není dostupná.

Při měření kuličkovým viskozimetrem nastává chyba měření způsobená nepřesností pozorovatele při stanovení doby poklesu kuličky pomocí stopek. Tato chyba však vzhledem k velikosti naměřených hodnot nemá velký význam.

Grafické výstupy

Rozptyl hodnot v grafu na obrázku 1 odpovídá chybě měření udané výrobcem 1% z rozsahu, přestože se z grafu může zdát velký.

Naměřená závislost v grafu na obrázku 2 pro válec L2 připomíná mocninnou závislost, jak bylo zmíněno v teorii. Domnívám se tedy, že viskozita škrobu se přibližně řídí vztahem (4).

Z grafů vyplývá, že glycerin je kapalina newtonovská, kdežto škrob je kapalina nenewtonovská.

V grafu na obrázku 3 vidíme, že provedené proložení exponenciální křivkou opravdu sedí na naměřené hodnoty. Znepokojující však je, že viskozita se pro hodnoty T mezi $27\text{ }^\circ\text{C}$ a $34\text{ }^\circ\text{C}$ pohybuje pouze nad křivkou, kdežto pro nižší hodnoty pouze pod křivkou. Soudím, že toto je pravděpodobně způsobeno možnou nepřesností vzorce (2) z [1], či systematickou chybou provedeného měření.

4 Závěr

Pomocí pyknometru jsem změřil hustotu roztoku glycerinu jako $\rho_M = (1255.0 \pm 0.1)\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a z tabulek v příloze [1] určil koncentraci na 97%.

Z grafů na obrázcích 1 a 2 získaných z měření rotačním viskozimetrem je zřejmé, že glycerin je kapalina newtonovská, kdežto škrob je kapalina nenewtonovská. Viskozitu 97% glycerinu jsem opět pomocí rotačního viskozimetru stanovil na $(648 \pm 10)\text{ mPa} \cdot \text{s}$. Tato hodnota je zatížena znatelnou relativní chybou 6.3%

oproti tabelované hodnotě 607 mPa · s.

Změřil jsem závislost zdánlivé dynamické viskozity škrobu na rychlosti rotace měřícího válce a zaznamel jsem ji do grafu na obrázku 2.

Pomocí kuličkového viskozimetru jsem určil teplotní závislost dynamické viskozity 97% glycerinu.

$$\eta(T) = 1.35 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{9.6 \cdot 10^{-20}}{kT}\right) \quad (8)$$

Tuto závislost jsem zobrazil na obrázku 3. Metodami popsány výše jsem z těchto dat stanovil aktivační energii na $\varepsilon_A = (9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}$ J.

Reference

- [1] Studijní text k úloze VI.
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_106.pdf
- [2] J. Mikulčák, J. Charvát, M. Macháček, F. Zemánek,
Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce, Prometheus, Praha 2003.
- [3] Pyknometrická metoda pro určení hustoty kapalin
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_106_pyknometr.pdf
- [4] Brož, J. a kol,
Základy fyzikálních měření I., Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1983.
- [5] Calculation of density and viscosity of glycerol/water mixtures
http://www.met.reading.ac.uk/~sws04cdw/viscosity_calc.html
- [6] Cheng (2008) *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** 3285-3288