

Pracovní úkol:

1. Měřením na rotačním viskozimetru zjistěte, zda jsou kapaliny připravené pro měření newtonovské.
2. Pomocí rotačního viskozimetru určete viskozitu newtonovské kapaliny. Pro nenewtonovskou kapalinu zpracujte graf závislosti viskozity na rychlosti otáčení rotoru.
3. 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.
4. Pyknometrickou metodou určete hustotu glycerinu a stanovte podíl vody v glycerinu. Porovnejte změřenou a tabelovanou viskozitu glycerinu změřené koncentrace.

1 Teoretický úvod

Chování viskózní tekutiny lze podle [1] popsat závislostí $\tau = f(D)$ smykového zrychlení τ na rychlosti deformace D . Pokud je tato závislost lineární, tedy

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

kde η je tzv. *dynamická viskozita*, nazveme tekutinu *newtonovskou*. Ostatní tekutiny nazýváme *nenewtonovské* a pro jejich popis používáme Ostwaldovu-de Waeleovu rovnici

$$\tau = \eta_0 D^n, \quad (2)$$

kde η_0 a n jsou nějaké konstanty. Ekvivalentně můžeme říci, že dynamická viskozita závisí v případě nenewtonovských tekutin na rychlosti deformace vztahem $\eta = \eta_0 D^{n-1}$.

Viskozita je způsobena tepelným pohybem částic, které vybíhají ze své rychlostní vrstvy a ovlivňují tak částice s jinými rychlostmi. Tímto způsobem se jakoby průměruje hustota hybnosti v tekutině. Z výše uvedeného je zřejmé, že dynamická viskozita závisí na teplotě. Podle [1] závislost vystihuje vztah

$$\eta = C \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right), \quad (3)$$

kde C je nějaká konstanta, ε_A tzv. *aktivační energie*, $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ Boltzmannova konstanta a T teplota.

Při pádu tělesa ve viskózní kapalině na něj působí gravitační síla, vztlaková síla a odporová síla prostředí. Poslední roste s rychlostí, a tak jsou při určité rychlosti všechny tři síly v rovnováze a těleso nezrychluje. Protože odporová síla je navíc

úměrná dynamické viskozitě, lze ji z této rychlosti dopočítat. V úloze budeme měřit čas t , za který urazí kulička padající v kapalině definovanou vzdálenost. Podle [1] potom platí

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)t, \quad (4)$$

kde K je konstanta charakteristická pro danou kuličku, ρ_1 hustota kuličky a ρ_2 hustota kapaliny. Konstanta K v sobě zřejmě zahrnuje průměr kuličky, průměr válce, sklon válce, délku dráhy a závislost odporové síly na rychlosti.

Zkombinováním rovnic (3) a (4) a zlogaritmováním dostaneme rovnici

$$\ln t = \ln \frac{C}{K(\rho_1 - \rho_2)} + \frac{\varepsilon_A}{k} \frac{1}{T} = A + \frac{B}{T}, \quad (5)$$

kteřou použijeme k fitování na data.

1.1 Statistické zpracování

Hodnotu veličiny změřené opakovaně uvádíme jako $\bar{x} \pm \sqrt{s_{\bar{x}}^2 + \delta^2}$, kde

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

a δ je chyba měřidla. Chybu veličiny $u = f(x_i^{n_i})$ počítáme ze vztahu

$$\delta_u = u \sum_i n_i \frac{\delta_{x_i}}{x_i},$$

kde x_i jsou nezávislé veličiny, n_i jejich mocniny a δ_{x_i} jejich chyby.

Při fitování vztahu na naměřená data používáme program *Gnuplot*. Ten aplikuje metodu nejmenších čtverců. V případě lineárního fitování jsou parametry dopočítány přímo pomocí algebry, v případě nelineárního se hledají pomocí iterativní minimalizace. Chyby parametrů fitu jsou počítány způsobem který je ekvivalentní výpočtu standardní směrodatné odchylky, a proto s nimi budeme zacházet právě tak. Při každém fitování uvádíme hodnotu

$$\chi^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y(x_i))^2}{y(x_i)},$$

kde n je počet dat, p počet fitovaných parametrů, y_i naměřená hodnota a $y(x_i)$ hodnota očekávaná z nafitovaného vztahu. Pro data, která podléhají Gaussovu rozložení, je očekávaná hodnota χ^2 rovna 1. Vyšší hodnota ukazuje na nadceňenou přesnost dat, systematickou chybu nebo špatný model. Nižší hodnota na podceňenou přesnost dat.

Pro exponenciální interpolaci používáme vztah

$$y = y_1^{\frac{x_2-x}{x_2-x_1}} y_2^{\frac{x_1-x}{x_1-x_2}},$$

kde (x_i, y_i) jsou krajní data, která interpolujeme do bodu (x, y) .

2 Výsledky měření

V úloze jsme pracovali se dvěma kapalinami; vodným roztokem glycerinu s udanou koncentrací 85% a vodným roztokem škrobu. Nejprve jsme proměřili závislost jejich viskozity na rychlosti deformace rotačním viskozimetrem. Ten měří moment síly nutný k otáčení válce definované hmotnosti a tvaru určitou rychlostí. Z něj potom přímo dopočítává viskozitu, kterou pouze odečítáme na displeji. Přesnost přístroje je 1% z rozsahu, který je závislý na použitém rotoru a rychlosti otáčení a je zobrazen na displeji. Teplota je měřena čidlem napojeným na viskozimetr.

Pro glycerin jsme použili rotor L1, teplota kapaliny byla 24.0°C. Pro škrob jsme použili L3, teplota byla 23.8°C. Přístroj ukazoval konstantní hodnotu a statistická chyba je tedy nulová. Naměřené viskozity jsou i s dopočítanými chybami v Tabulkách 1 a 2.

otáčky/min	30	50	60
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	97 ± 2	97 ± 1	97 ± 1

Tabulka 1: Viskozita glycerinu

otáčky/min	12	20	30	50	100
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	2110 ± 100	1600 ± 60	1280 ± 40	990 ± 25	740 ± 12

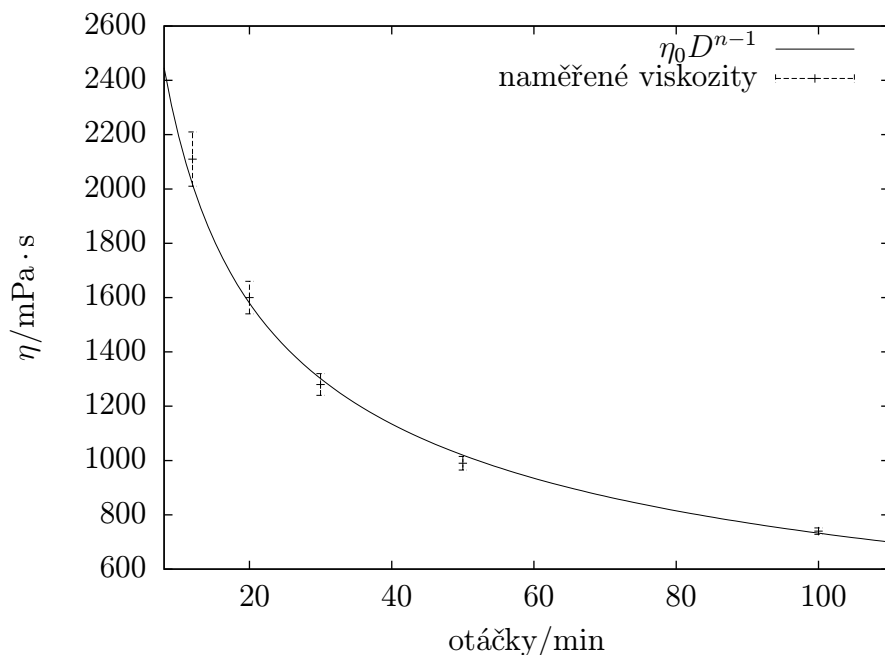
Tabulka 2: Viskozita škrobu

Z výsledků vidíme, že glycerin je v měřeném rozsahu v rámci přesnosti newtonovská kapalina s viskozitou $(97 \pm 1)\text{mPa}\cdot\text{s}$. Škrob je naopak neneutronovská kapalina, závislost jeho viskozity na otáčkách rotoru jsou i s nafitovanou závislostí (2) v Obrázku 1. Fit má kvalitu $\chi^2 = 1.04$.

Dále jsme měřili závislost viskozity glycerinu na teplotě metodou zčásti popsanou již úvodem. Aparaturu jsme temperovali vodní lázní, ve které je válec s glycerinem ponořený. Odečtená teplota je teplota vody v okolí válce, nikoli přímo glycerinu. Čas průchodu kuličky dráhou 5 cm jsme měřili vždy čtyřikrát. Přístroj je kalibrován na dráhu 10 cm, pro zpracování jsme tedy použili dvojnásobky. Viskozitu jsme spočítali ze vztahu (4). Ze zadání úlohy máme¹ $K = (9.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{mPa}\cdot\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $\rho_1 = (8.10 \pm 0.05) \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hustota glycerinu je v měřeném teplotním rozsahu a v rámci přesnosti koncentrace² podle tabulek $\rho_2 = (1.21 \pm 0.02) \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výsledky shrnuje Tabulka 3.

¹V zadání chyby veličin uvedené nejsou, takže jsme je počítali jako polovinu poslední platné číslice, tedy nejmenší možné.

²Uvažovali jsme $\pm 2\%$.



Obrázek 1: Závislost viskozity škrobu na otáčkách rotoru

$T/^\circ\text{C}$	t/s	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
25.1	61.6 ± 0.2	76 ± 5
27.0	54.7 ± 0.2	68 ± 5
28.9	48.6 ± 0.1	60 ± 4
31.0	43.4 ± 0.3	54 ± 4
33.0	38.0 ± 0.2	47 ± 3
35.0	34.2 ± 0.1	42 ± 3

Tabulka 3: Časy pádu kuličky v glycerinu a dopočítané viskozity

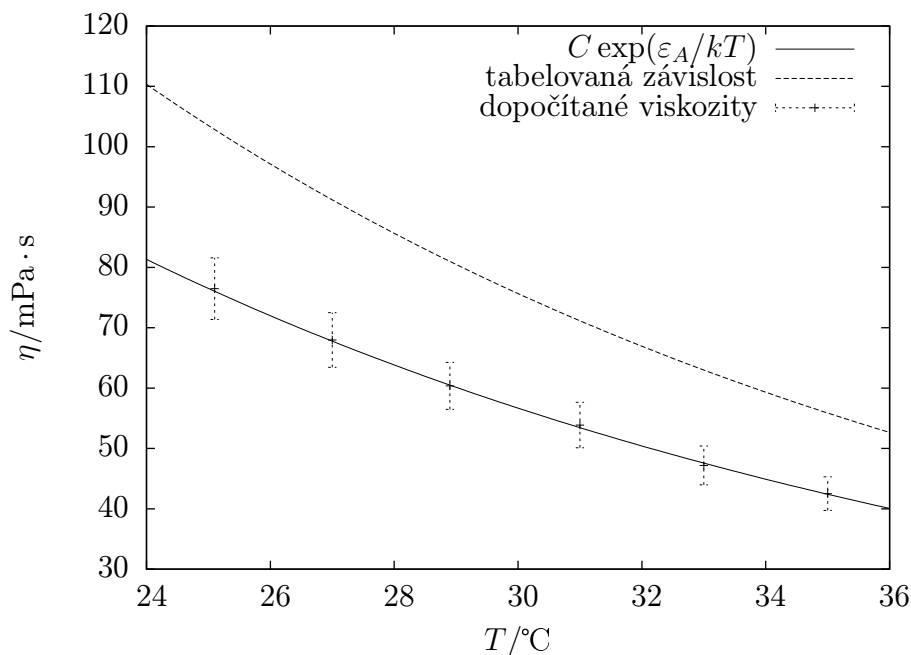
Fitováním časů³ na (5)⁴ jsme potom získali

$$\varepsilon_A = kB = (7.49 \pm 0.07) \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

Kvalita fitu byla $\chi^2 = 2.5$. Dobré přesnosti jsme dosáhli díky tomu, že parametr ε_A nijak nezávisí na konstantě $K(\rho_1 - \rho_2)$, kterou známe jen s velmi omezenou přesností. Naopak dopočítaný parametr C by byl zatížen velkou chybou. Teplotní závislost je i s naitovanou závislostí (3) v Obrázku 2. Proložená křivka může být v rámci přesnosti přesnosti posunutá kdekoli mezi chybovými úsečkami. Její sklon je ale určen relativně velmi přesně.

³Je třeba fitovat na měřené časy nikoli dopočítané viskozity. Dopočítání totiž do dat zanáší systematickou, nikoli Gaussovskou chybu.

⁴Samozřejmě s teplotou v kelvinech.



Obrázek 2: Závislost viskozity glycerinu na teplotě

Pro určení hustoty glycerinu jsme využili pyknometru o hmotnosti 24.73 g. Pyknometr naplněný vodou o teplotě 24.2 °C vážil 49.85 g. Voda má při této teplotě podle tabulek u úlohy hustotu 0.9972 g·cm⁻³. Z toho dostaneme objem pyknometru 25.19 cm³. Pyknometr naplněný glycerinem o teplotě 24.4 °C vážil 55.52 g. Z toho jeho hustota je 1.2223 g·cm⁻³. Lineární interpolací tabulky s hustotami u úlohy dostaneme koncentraci 86.3%. Všechny uvedené hodnoty byly s přesností na poslední platnou číslici.

3 Diskuse výsledků

Glycerin vyšel newtonovský podle očekávání. Exponenciální interpolací z tabulky viskozit glycerinu jsme pro teplotu 24.0 °C a koncentraci 86.3% dostali viskozitu 101 mPa·s, což je zhruba ve shodě s naší hodnotou (97 ± 1) mPa·s. Interpolace silně závisí na koncentraci, kterou jsme určili pyknometrem. Pro 86.0% bychom dostali už 97 mPa·s, což je přesně ve shodě. Tento malý rozdíl mohl být způsobený např. nedokonalým vysušením nebo otřením pyknometru. V případě glycerinu byly na stěnách také miniaturní bublinky vzduchu, kterých se nám nepodařilo zbavit. Takto malou odchylku mohly jistě způsobit.

Roztok škrobu vyšel neneutronovský, jak jsme očekávali. Závislost viskozity škrobu na rychlosti deformace vyšla přesně ve shodě s teoretickým modelem (2).

Fitováním interpolovaných tabelovaných viskozit pro koncentraci 86.3% v roz-

sahu 0–60 °C jsme dostali $\varepsilon_A = (7.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-20}$ J. Vidíme tedy, že exponenciální model nesedí přesně ani na tabelovaná data. V rámci chyby se naše změřená hodnota shoduje s touto hodnotou.

Sklon exponenciály na Obrázku 2 jsme tedy změřili správně, což je vidět i vizuálně. Nikoli už předexponenciální faktor; tabelovaná křivka je mimo chybové úsečky. Ten je ovšem ovlivněn hlavně veličinami ze zadání úlohy, u kterých jsme odhadli nejmenší možné chyby, což bylo zřejmě nadceněné. Porovnáním s jinými studenty je námi změřená závislost v rámci chyby stejná. Bylo by tedy vhodné změřit přesně hustotu kuličky a určit konstantu K přesněji pomocí našich dat.

Změřená koncentrace glycerinu 86.3% odpovídá uváděné 85% vzhledem k přesnosti, s jakou jsou tyto hodnoty na lahvích s chemikáliemi uváděny.

4 Závěr

Glycerin je kapalina newtonovská, roztok škrobu nenewtonovská. Dynamická viskozita glycerinu o teplotě 24.0 °C je (97 ± 1) mPa·s, malou odchylku od tabelované hodnoty se nám podařilo vysvětlit. Závislost viskozity škrobu při teplotě 23.8 °C na otáčkách rotoru je v Obrázku 1.

Závislost viskozity glycerinu na teplotě je v Obrázku 2. Aktivační energie je $\varepsilon_A = (7.49 \pm 0.07) \cdot 10^{-20}$ J, což je ve shodě s tabelovanými daty.

Hustota použitého glycerinu je $1.2223 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Tomu podle tabulek odpovídá koncentrace 86.3%.

Reference

- [1] <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>. Studijní texty Praktika