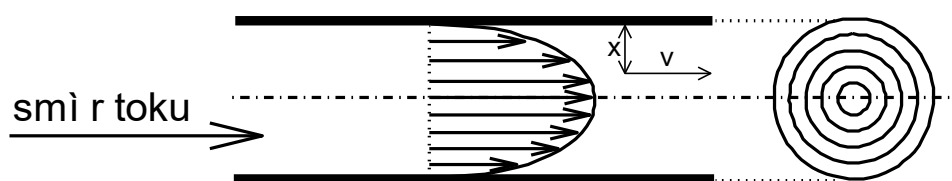


11. VISKOZITA

Přitažlivé síly mezi molekulami kapaliny se projevují v odporu, který zpomaluje pohyb kapalin. Kvantitativně tento jev popisuje veličina zvaná viskozita. Ta je tedy projevem vnitřního tření, které brzdí pohyb kapaliny při jejím průtoku trubici. Rozdělíme-li si průřez trubice na soustředná mezikruží, lze velikost brzdě síly, působící na vrstvičku kapaliny vzdálenou od stěny trubice dx a pohybující se vůči ní rychlostí dv (Obr. 11-1), vyjádřit Newtonovým zákonem viskózního toku:



Obr. 11-1 Rychlostní profil uvnitř kapaliny proudící trubicí

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (11.1),$$

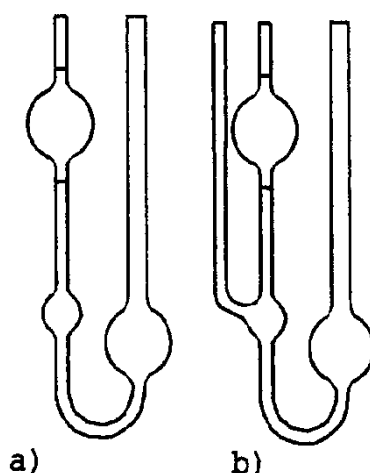
kde S je styčná plocha kapaliny se stěnou trubice. Konstanta úměrnosti η vystupující v rovnici (11.1) je tzv. dynamický viskozitní koeficient nebo zkráceně dynamická viskozita. Hlavní jednotkou dynamické viskozity je Pa.s, dříve používanou jednotkou byl poise ($1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ Pa.s}$). Za pomoci Newtonova zákona viskózního toku odvodil Poiseuille rovnici pro průtok určitého objemu kapaliny V za čas t trubicí o délce l a poloměru r :

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (11.2),$$

kde Δp je rozdíl tlaků na začátku a na konci trubice. Viskozita se projevuje též při pohybu těles v kapalinách. Pohyb kulové částice o poloměru r v kapalině o viskozitě η rychlostí v popsal Stokes rovnici:

$$F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (11.3).$$

Pro měření viskozity kapalin bylo vyvinuto několik typů viskozimetrů, z nichž nejpoužívanější jsou viskozimetry průtokové (též kapilární) využívající Poiseuilleova vztahu a viskozimetry kuličkové, pracující na základě Stokesovy rovnice.



Obr. 11-2 Základní typy kapilárních viskozimetrů: a) Ostwaldův, b) Ubbelohdeho

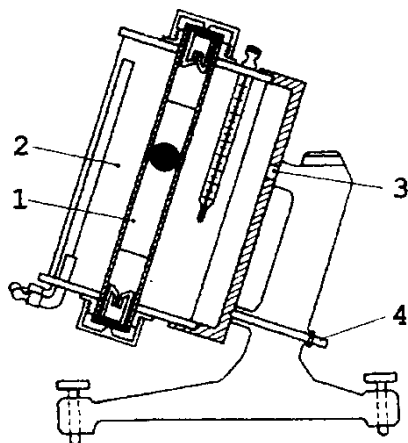
U průtokových viskozimetrů se měří doba průtoku přesně určeného objemu kapaliny kapilárou vhodného průměru (podle požadovaného rozsahu měření viskozitního koeficientu). Typickým představitelem této skupiny viskozimetrů je tzv. Ostwaldův viskozimetr či zdokonalený viskozimetr Ubbelohdeho (Obr. 11-2). Při průtoku kapaliny kapilárou neplatí přesně předpoklady o laminárním proudění použité Poiseuillem při odvození jeho vztahu, proto se provádí měření viskozity těmito viskozimetry relativně. Při tomto relativním měření se srovnávají doby průtoku měřené kapaliny a kapaliny o známé viskozitě (např. voda). Hnací silou průtoku kapaliny kapilárou je v tomto případě hydrostatický tlak sloupce kapaliny, jehož hodnota je ovlivněna hustotou kapaliny. Proto je třeba při výpočtu neznámé viskozity uvážit rozdílné hustoty měřených kapalin ρ_1, ρ_2 :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (11.4).$$

Rovněž v případě kuličkových viskozimetrů, založených na měření doby pádu kuličky ve viskozním prostředí, nejsou zcela přesně zachovány podmínky, pro něž byla odvozena Stokesova rovnice. Proto se i v tomto případě provádí měření viskozity relativně, vzhledem k vhodnému standardu. Za tímto účelem jsou již výrobcem proměřeny viskozity standardu s danou dvojicí kulička – trubice, použitou ve viskozimetru, a neznámá viskozita se počítá z doby pádu kuličky t podle rovnice, obsahující tuto konkrétní charakteristiku viskozimetru v konstantě K , zvané kuličková konstanta

$$\eta = t \cdot (\rho_k - \rho) \cdot K \quad (11.5),$$

Kde ρ_k je hustota materiálu kuličky a ρ je hustota měřené kapaliny. Typickým představitelem této skupiny viskozimetrů je Höpplerův viskozimetr (Obr. 11-3).



Obr. 11-3 Höpplerův viskozimetr: 1-měrná trubice s kuličkou, 2-termostatovaný plášť, 3-otočný závěs, 4-západka

Z dalších typů viskozimetrů je třeba ještě jmenovat viskozimetry výtokové (měří se doba výtoku přesného objemu kapaliny z kalibrovaného otvoru v nádobě) a viskozimetry rotační (měří se brzdící síla, jakou působí kapalina na válcové či kuželové těleso, které v ní rotuje). Viskozita kapalin výrazně závisí na teplotě, přičemž tvar této závislosti je obdobný závislosti rychlosti reakce na teplotě:

$$\eta = A \cdot \exp(\Delta E_{\text{vis}}/RT) \quad (11.6).$$

kde ΔE_{vis} je tzv. aktivační energie viskózního toku a A je empiricky určená konstanta (ostatní veličiny mají obvyklý význam).

Viskozita kapalin a její teplotní závislost má velký význam nejen v technické praxi (doprava a míchání kapalin, maziva), ale je důležitou veličinou i ve výzkumné sféře, např. při studiu roztoků polymerů. Ze závislosti viskozity roztoků polymerů na jejich koncentraci lze určit průměrnou molekulovou hmotnost daného polymeru. Mezi hodnotou tzv. limitního viskozitního čísla (vnitřní viskozity) $[\eta]$ a molekulovou hmotností rozpuštěného polymeru totiž platí empirický Houwinkův-Kuhnův-Markův vztah:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (11.7),$$

kde K, a jsou experimentálně určené koeficienty a M je průměrná molekulová hmotnost polymeru. Limitní viskozitní číslo $[\eta]$ se získá extrapolací tzv. viskozitního čísla (redukované

viskozity) $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/c$ na nulovou koncentraci c rozpuštěného polymeru. Vlastní hodnotu specifické viskozity η_{sp} , nutnou pro výpočet viskozitního čísla, lze určit přímo z viskozitních měření roztoku polymeru a rozpouštědla:

$$\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (11.8),$$

kde $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$ a η, η_0 jsou viskozity roztoku, resp. rozpouštědla. Při použití dostatečně zředěných roztoků polymerů lze v rovnici (11.4) pro určení viskozity z měření kapilárním viskozimetrem položit $\rho_0 = \rho$, čímž se značně zjednoduší určení relativní viskozity $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0 = t/t_0$ (t a t_0 jsou doby průtoku roztoku a čistého rozpouštědla).

Úkol A: Určete aktivační energii viskózního toku pro glycerol na základě měření teplotní závislosti jeho viskozity Höpplerovým viskozimetrem.

Experimentální vybavení: Höpplerův viskozimetr, stopky, termostat, glycerol.

Pracovní postup: Měrnou trubici viskozimetru naplníme čistým glycerolem. Do trubice pak vložíme kuličku č. 4 ze standardní sady dodávané s viskozimetrem. Trubicí uzavřeme zátkou s těsněním a zátku zajistíme uzávěrem. (Pokud je již viskozimetr glycerolem naplněn, tyto operace vynecháme.) Za pomoci termostatu, propojeného s pláštěm viskozimetru, vytemperujeme trubici na 20°C (podle teploměru umístěného přímo v temperovacím plášti viskozimetru). Po ustálení požadované teploty povytažením zajišťovací západky (v zadní části stojanu viskozimetru) otočíme měrnou trubici viskozimetru o 180° až západka zaskočí do nové polohy. Tím se uvede v pohyb kulička, přičemž změříme dobu jejího průchodu mezi krajními ryskami trubice (dráha 10 cm). Měření opakujeme minimálně 3x, přitom rozptyl naměřených časů od průměrné hodnoty by neměl převyšovat 5 s. Po skončení měření při jedné teplotě přestavíme termostat na novou teplotu a po jejím ustálení provedeme měření podle předchozího postupu. Měření provádíme pro teploty 20 až 40°C v krocích po 5°C. (Po ukončení všech měření vypněte pouze termostat; viskozimetr nerozebírejte a nevylévejte glycerol!)

Vyhodnocení: Höpplerův viskozimetr patří do třídy Stokesovských (kuličkových) viskozimetrů. Vzhledem k nedodržení přesných podmínek proudění platných pro odvození Stokesovy rovnice je třeba provádět měření relativně. Průměrné hodnoty doby pádu kuličky proto přepočítáváme na hodnotu viskozity η (mPa.s) za pomoci empirické rovnice (11.5), kam pro kuličku č.4 dosazujeme $\rho_k = 8,147 \text{ g.cm}^{-3}$, $K = 1,2323 \text{ mPa.cm}^3.\text{g}^{-1}$. Dobu pádu kuličky

mezi krajními ryskami trubice t dosazujeme v sekundách. Hustoty glycerolu ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pro měřené teploty jsou uvedeny v tabulce III.23.1.

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (11.6). nelineární regresí η proti T . Neznámými parametry zde jsou ΔE_{vis} a A .

Orientační výsledek lze získat i lineární regresí $\ln \eta$ proti $1/T$ po linearizaci

$$\ln \eta = \ln A + \Delta E_{\text{vis}} / RT \quad (11.9).$$

Ze směrnice $\Delta E_{\text{vis}} / R$ vyčíslíme ΔE_{vis} . Graficky znázorníme závislost $\eta = f(T)$, příp. $\ln \eta = f(1/T)$.

Tabulka 11-1 Závislost hustoty glycerolu na teplotě

$T/^{\circ}\text{C}$	20	25	30	35	40
$\rho_{\text{glycerol}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,2631	1,2682	1,2551	1,2520	1,2489

Úkol B: Z měření koncentrační závislosti viskozity roztoku škrobu určete jeho průměrnou molekulovou hmotnost.

Experimentální vybavení: Ubbelohdeho kapilární viskozimetr, stopky, nálevka, roztok škrobu o koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, odměrné baňky o objemu 100 cm^3 , pipety, kádinky.

Pracovní postup: Viskozimetr naplníme roztokem škrobu tak, aby jeho hladina sahala v dolní nádobce mezi vyznačené rysky (asi 20 cm^3). Vakuem přesajeme roztok do horní nádoby a po odpojení vakua měříme dobu, za kterou proteče příslušný objem kapaliny kapilárou (to je dobu, za kterou poklesne hladina z horní rysky nad nádobkou na rysku dolní). Měření opakujeme minimálně třikrát, jednotlivá měření by se neměla lišit o více než 5% měřené hodnoty.

Pro další měření napipetujeme do 100 cm^3 odměrné baňky 75 cm^3 základního roztoku škrobu a doplníme po rysku destilovanou vodou. Z viskozimetru vylejeme předešlý roztok, propláchneme jej malým množstvím připraveného zředěnějšího roztoku škrobu, naplníme jej a změříme dobu průtoku podle předchozího postupu.

Dále pokračujeme se zředováním roztoku škrobu (75 cm^3 předchozího roztoku škrobu se zředí v odměrné bance na 100 cm^3 dest. vodou) a proměřováním viskozity podle předchozího postupu. Měření ukončíme při poklesu koncentrace škrobu v roztoku pod $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na závěr provedeme měření s čistou destilovanou vodou.

Vyhodnocení: Nejprve určíme pro každou měřenou koncentraci roztoku škrobu jeho specifickou viskozitu η_{sp} podle rovnice (11.8), kam za hodnotu relativní viskozity dosadíme $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t/t_0$, (veličiny s indexem 0 jsou určeny pro čisté rozpouštědlo - vodu). Vztažením získané hodnoty specifické viskozity na koncentraci daného roztoku (v $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) pak získáme tzv. redukovanou viskozitu: $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$. Lineární regresí závislosti η_{red} vs. c získáme z posunutí regresní přímky hodnotu vnitřní viskozity $[\eta]$ (limita redukované viskozity pro nulovou koncentraci). Za pomoci Houwinkova-Kuhnova-Markova vztahu - rovnice (11.8) (pro vodný roztok škrobu je $K = 3,7 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,81$) pak určíme průměrnou molekulovou hmotnost škrobu M ($10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Graficky znázorníme závislost η_{red} vs. c , čárkovaně vyznačíme extrapolaci na $c = 0$ a odečteme hodnotu vnitřní viskozity. Takto graficky určenou hodnotu vnitřní viskozity porovnáme s hodnotou získanou z lineární regrese.