

Problem 10.

Kapljična eksplozija

Filip Landek
Prirodoslovna škola Vladimira Preloga
Državni turnir mladih fizičara

Sadržaj

1 Popis simbola	3
2 Uvod	4
3 Teoretski model	5
3.1 Kvalitativni model kapljične fragmentacije	5
3.2 Geometrija kapljice	8
3.3 Maragonijev naprezanje	9
3.4 Distribucija koncentracije i hlapljenje alkohola	9
3.5 Distribucija temperature	11
3.6 Širenje kapljice	12
3.7 Odkvašavanje i fragmentacija	14
4 Postav eksperimenta	15
4.1 Aparatura i pribor	15
4.2 Parametri	16
5 Rezultati i diskusija	17
5.1 Kvalitativna potvrda fenomena	17
5.2 Radijus i vrijeme fragmentacije centralne kapljice	18
5.3 Broj i prosječna površina nastalih kapljica	21
6 Zaključak	23
7 Literatura	24

Popis simbola

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje
Φ_0		Početna volumna koncentracija alkohola u smjesi
p	Pa	Tlak
μ	Pa s	Dinamička viskoznost
γ	J/m ² [N/m]	Površinska napetost
σ	J/m ² [N/m]	Međufazna površinska napetost
Q	kg / m ³	Gustoća
D	m ² / s	Difuzijska konstanta
J	W / m ²	Tok isparavanja ('Evaporative flux')
L	kJ / kg	Latentna toplina isparavanja
c	mol / L	Koncentracija (otopine)
k _p	g / m ³	Gustoća / koncentracija para otopine
rH		Relativna vlažnost
M	g / mol	Molarna masa
κ	J / kg K	Specifični toplinski kapacitet
λ	W / m K	Toplinska vodljivost

Uvod

Službena formulacija problema broj 10 za Državni turnir mladih fizičara 2021 glasi:

„Kada se kapljica vodene mješavine (npr. vode i alkohola) položi na površinu hidrofobne tekućine (npr. biljno ulje), ona se ponekad može raspasti na manje kapljice. Istražite parametre koji utječu na fragmentaciju i na veličinu nastalih kapljica.“

Opis problem zahtjeva da se pronađe razlog i uvjete fragmentacije vodene otopine na površini hidrofobne tekućine. U pokušaju jasnije definicije i boljeg uokvirivanja problema, u ovome radu kao pretpostavku će se uzeti da sekundarna komponenta vodene mješavine s vodom ne reagira kemijski te da je u vodi topljiva, tj. da s vodom tvori homogenu smjesu. Također će se pretpostaviti da je hidrofobna tekućina inertna s obzirom na mješavinu i okolinu. S obzirom na primjere naveden u opisu problema, smatra se kako su ove pretpostavke opravdane te da nisu na štetu cijelokupnosti rješenja.

Brza analiza teksta problema navodi na početnu pretpostavku kako je opisani fenomen vezan uz polarnost otopina (hidrofilnost i hidrofobnost). Ovo je točno, ali ne treba zanemariti još jedan vrlo važan fenomen koji je pristupan. On je vezan uz površinsku napetost te je poznat pod imenom Marangonijev efekt, točnije Gibbs–Marangonijev efekt.

Tijekom pregleda literature pronađen je veći broj radova koji se bave ovim fenomenom u širem smislu, no tek nekolicina je relevantna za specifične uvjete opisane u zadanim problemima. Od njih, najzanimljiviji i svakako najrelevantniji je rad L. Keiser et al: „*Marangoni Bursting: Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer*“ izdan 2017. S obzirom na blizinu zadatku, dio istraživanja, većinom eksperimentalni, bazirati će se na navedenom radu, ali uz pokušaj izvođenja rigoroznijeg matematičkog modela od onog postavljenog.

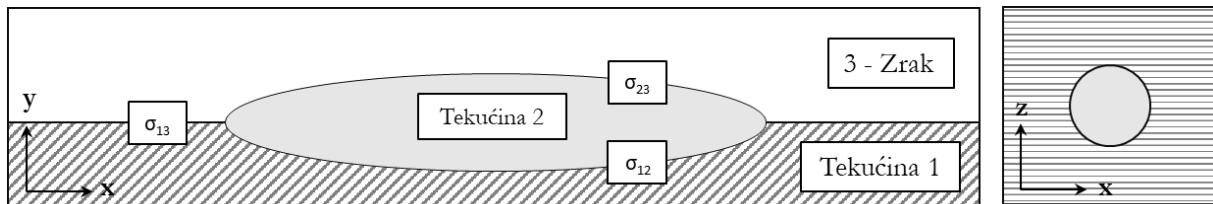
Glavni cilj teorijskog dijela rada biti će dobivanje jednadžbe za opis Marangonijevog toka kao funkcije gradijenta površinske napetosti i izraza koji može opisati brzinu širenja kapljice. Fenomen fragmentacije također će se pokušati objasniti.

U nastavku, fokus eksperimentalnog dijela rada biti će reprodukcija fenomena te istraživanje utjecaja glavnih parametara identificiranih u teorijskog razradi na fragmentaciju kapljice. Mjerenja će primarno biti vršena uz pomoć kamere, a analiza rezultata biti će napravljena pomoću programa za vizualnu analizu snimki. Rezultati će biti kvalitativno i kvantitativno uspoređeni s teorijskim predviđanjima i napravljenom simulacijom. Osim rezultata, u raspravi će biti dotaknuta i druga pitanja vezana uz problem; poput srodnih fenomena (npr. Bénard–Marangonijeva konvekcija) te mogućni smjerovi daljnog istraživanja.

Teorijski model

Kvalitativni model kapljice tekućine 2

Za početak kvalitativne analize, razmotriti će se sustav sastavljen od tri fluida – zraka i dvije tekućine (slika 1.). Tekućina 1 i tekućina 2 se ne miješaju i međusobno ne reagiraju kemijski. Također, tekućina 2 ima manju gustoću od tekućine 1. Primjer ovog sustava može biti etanol ($\rho = 789 \text{ kg/m}^3$) i suncokretovo ulje ($\rho \approx 918.8 \text{ kg/m}^3$) ili kapljica vode ($\rho = 997 \text{ kg/m}^3$) na sloju ugljikovog tetraklorida ($\rho = 1\,594 \text{ kg/m}^3$).



Slika 1. – Nacrt i tlocrt kapljice tekućine 2 na sloju tekućine 1

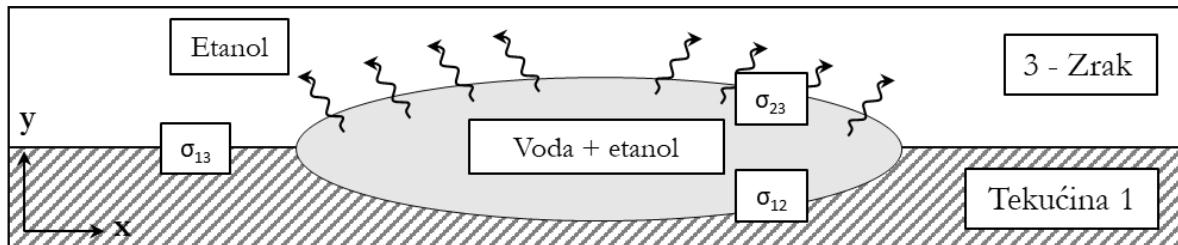
Daljnje ponašanje tekućine 2 nakon $t=0$ ovisi o odnosima prikazanih međufaznih površinskih napetosti (σ_{12} , σ_{13} i σ_{23}) i može se, uz prepostavku da je kut leće dovoljno malen, opisati slijedećom jednadžbom^[1] (jednadžba 1) koja opisuje promjenu energije površine dW zbog promjene površine kapljice dS :

$$dW = (\sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13}) dS \quad (1)$$

Rješavanjem ove jednadžbe moguće je utvrditi ponašanje kapljice na sloju tekućine 1. Ukoliko je izraz $\sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13}$ veći od nula, kapljica smanjuje svoju površinu, dok za vrijednosti izraza manje od nule, kapljica se širi i na površini stvara sloj. Moguće rješenje, iako vrlo teško za postići u praksi, jest da izraz iznosi točno nula, u kojem bi slučaju kapljica zadržala svoju početnu površinu (pretpostavljajući da su drugi fizikalni uvjeti tomu prikladni).

U danom primjeru vode i ugljikovog tetraklorida vrijednost izraz iznosi 81^[1] što znači da kapljica vode na sloju CCl₄ tvori leću. Slična stvar s vodom događa se i na sloju ulja. Pogleda li se kapljica vode na sloju suncokretovog ulja odozgo moguće je vidjeti kako se ona po površini ne širi već također stvara leću. Situacija s vodom malo je drugačija jer je gustoća vode nešto veća od gustoće suncokretovog ulja ($\rho_{H_2O} - \rho_{ulje} \approx 79 \text{ kg/m}^3$), što bi inače dovelo do toga da kapljica tone; dok je s druge strane suncokretovo ulje hidrofobna tekućina pa se u obzir moraju uzeti dodatne interakcije. Ipak, s obzirom na parametre pokusa unutar kojih je fenomen primijećen i promatrano: koncentraciju alkohola ($\Phi_0 > 70\%$ zbog čega $\rho > 0.86766 \text{ kg/m}^3$) i gustoću ulja koje je korišteno za mjerjenja ($\rho \approx 0.9188 \text{ kg/m}^3$), primjer naveden u početku ove razrade smatra se primjerenim za opis ponašanja kapljice vodene smjese na sloju ulja.

Vraćajući se sada na sliku 1 te jednadžbu 1 koja opisuje generalno ponašanje kapljice, moguće je primijetiti kako niti iz jednoga od navedenih uvjeta ne slijedi ponašanje opisano u problemu – fragmentacija. Razlog tomu je što jednadžba 1 pretpostavlja konstantnu međufaznu napetost, tj. konstantnu površinsku napetost obje tekućine u smjesi. Površinska napetost smjese vode i alkohola, s druge strane, nije konstanta. Ova nestalnost površinske napetosti rezultat je činjenice da alkohol isparava. (Slika 2.).



Slika 2. – Kap mješavine vode i etanola na tekućini 1 (u ovom slučaju ulje)

Detaljni model hlapljenja alkohola biti će prezentiran u kvantitativnom dijelu ovoga rada, ali ono što se može zaključiti iz svakodnevnog života jest to da brzina hlapljenja alkohola, tj. masa isparenog alkohola u jedinici vremena, ovisi o početnoj koncentraciji, temperaturi i površini. Kvalitativno objašnjenje ovih pretpostavki slijedi iz osnovnih zakona termodinamike.

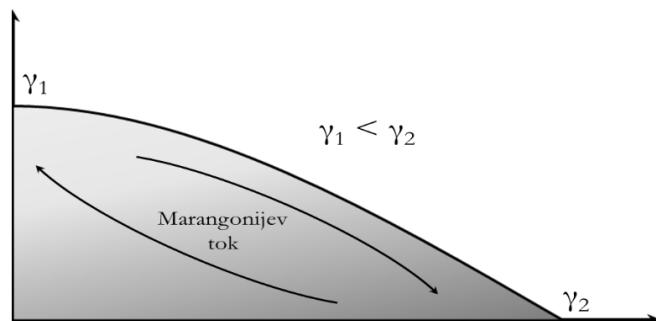
Isparavanje je po definiciji prijelaz iz tekućeg u plinovito stanje i događa se kada molekula u tekućini dosegne dovoljnu količinu energije da nadvrlada privlačne sile drugih molekula te se 'probije' van tekućine. Molekule u plinovitom stanju iznad tekućine 'pritišću' onda molekule koje su ostale u tekućini. Ova pojava se naziva tlak pare. U trenutku kada se taj tlak pare izjednači s atmosferskim, za tekućinu kažem da vrije, tj. isparava vrenjem. No isparavanje je moguće i na temperaturi manjoj od temperature vrelista no tada je broj molekula u plinovitoj fazi manji. Ovo se zove hlapljenje.

Iz dane definicije lako je zaključiti kako ranije navedeni parametri utječu na isparavanje hlapljenjem: viša temperatura znači više kinetičke energije po pojedinoj čestici i time veću šansu za nadvladavanje privlačnih sila, veća površina znači više molekula u najgornjem sloju gdje su kohezivne sile slabije, dok veća koncentracija hlapljive tvari znači više čestice koje mogu promijeniti fazu.

Upravo to hlapljenje u centru je ovog problema. Alkohol, npr. etilni alkohol, ima puno veći tlak pare te hlapi puno brže od vode. Osim toga, ima i mnogo manju površinsku napetost ($\gamma_{H_2O} = 72 \text{ mN/m}$, $\gamma_{C_2H_5OH} = 22 \text{ mN/m}$). S obzirom da je površinska napetost ulja veća od površinske napetosti alkohola ($\gamma_{ulja} = 31 - 39 \text{ mN/m}$, ovisno o vrsti ulja), a manje od površinske napetosti vode, smjesa alkohola i vode će se početi širiti po ulju kao sloj. Ipak, kako se ta smjesa širi, tako će alkohol iz rubnih dijelova, koji su tanji, isparavati brže (veća površina, manji volumen), stvarajući gradijent koncentracije alkohola i time gradijent površinske napetosti.

Osim koncentracije, gradijent dodatno pojačava i razlika u temperaturi jer alkohol kako isparava tako blago utječe na temperaturu smjese jer odnosi toplinu (fenomen poznat kao hlađenje isparavanjem; zbog njega postoji osjećaj hladnoće kada se medicinski alkohol stavi na kožu), a temperatura također utječe na površinsku napetost. Koliko svaki od ovih efekata pridonosi kompletnom fenomenu biti će razmatrano u kvantitativnoj razradi.

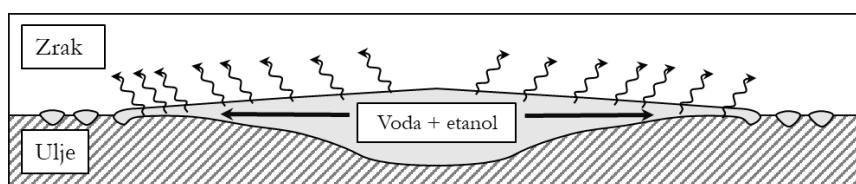
Nadalje, s obzirom na postojanje gradijenta površinske napetosti, u kapljici se pojavljuje radikalna strujanja, tzv. Marangonijev tok (Slika 3.) – tok koji se u fluidi pojavljuje kao rezultat Marangonijevog stresa i uvijek teče suprotno gradijentu površinske napetosti (od područja manje površinske napetosti prema području više površinske napetosti) (jednadžba 1.)^[2].



Slika 3. – Marangonijev tok u kapljici

$$F_s = \nabla_s \gamma \quad (2)$$

Osim ovog toka, smjesa na rubovima kapljice ima veći udio vode, što zbog veće površinske napetosti i hidrofobnosti ulja dovodi do odkvašavanja ('dewetting'). Ove dvije pojave zajedno dovode do formacije debljeg ruba kapljice, te njegove nestabilnosti koja rezultira pojavom malih 'prstića' koji se u procesu sličnom Plateau-Rayleighovoj nestabilnosti, ali uzrokovanim hidrofobnošću, odvajaju u zasebne kapljice (Slika 4.).

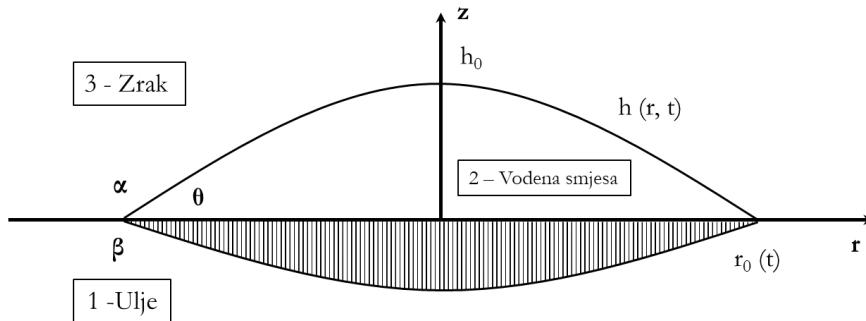


Slika 4. – Presjek kapljice pod utjecajem radikalnih strujanja

Nakon što se početna kapljica raširi do svoje maksimalne širine i ispari dovoljnu količinu alkohola, dolazi do implozije te se kapljica počinje urušavati sama u sebe pod utjecajem hidrofobnosti i površinske napetosti ulja, ostavljajući iza sebe male kapljice sve dok se potpuno ne fragmentira.^[3]

Geometrija kapljice

U svrhu što kompletnijeg kvantitativnog opisao fenomena, potrebno je prvo razmotriti hlapljenje alkohola (hlapljenje vode će u modelu biti zanemareno jer je brzina hlapljenja vode puno manja od brzine hlapljenja alkohola). U svrhu lakšeg snalaženja, prvo će se definirati geometrija kapljice (Slika 5.):



Slika 5. – Geometrija kapljice

Kapljica se nalazi u polarnom koordinatnom sustavu te je simetrična oko osi z. Linija kontakta između vodene smjese i zraka opisana je funkcijom h . Početna visina iznosi h_0 i nalazi se u sredini kapljice ($r = 0$) za početni radijus $r_0(t)$. Sve ove vrijednosti mogu se odrediti iz kontaktnog kuta θ i početnog volumena kapljice.

U generaliziranom prikazu u obzir se može uzeti kontakt između sva tri fluida. Zbog toga, iscrtani dio kapljice može se nalaziti ispod površine ulja, ali s obzirom na manju gustoću alkohola te hidrofobnost ulja uzimati će se kao da se kapljica nalazi potpuno na površini ulja. Drugim riječima, širenje kapljice i unutarnji tokovi će se radi jednostavnosti modelirati kao da se kapljica nalazi na čvrstoj površini. Smatra se da je ova prepostavka opravdana jer kapljica u većem dijelu svog širenja sadrži više alkohola nego vode pa je skoro svim svojim volumenom iznad površine ulje.

Navedene kontaktne kutove moguće je izračunati iz jednadžbe koja opisuje rezultantu silu između svake faze (jednadžba 3.1)^[4]:

$$\begin{aligned} \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{13} \cos \alpha &= 0 \\ \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \beta &= 0 \\ \sigma_{23} \cos \alpha + \sigma_{12} \cos \beta + \sigma_{13} &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Ranije navedenim pojednostavljivanjem ($\beta = \pi$) moguće je doći do tzv. Youngove jednadžbe (jednadžba 3.2)^[1] iz koje je moguće zaključiti o kutu θ :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} \quad (3.2)$$

Maragonijevo naprezanje

Teoretsko modeliranje vodene smjese kreće od Navier-Stokesovih jednadžbi i jednadžbe kontinuiteta (jednadžbe 4.1 i 4.2) za protok nestlačivog fluida.

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{v}) \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.2)$$

Prepostavlja se da na površini ne dolazi do proklizavanja te da su prisutni Maragonijeva smična naprezanja definirana na slijedeći način:

$$\vec{v} = 0 \quad \text{u točki } z = 0 \quad (5.1)$$

$$\tau_{Ma} = \frac{d\gamma}{dc_a} \nabla_t c_a + \frac{d\gamma}{dT} \nabla_t T \quad \text{u točki } z = h(r, t) \quad (5.2)$$

Jednadžba 5.2 opisuje unutarnja naprezanja u kapljici kao posljedicu gradijenta koncentracije alkohola ($d\gamma / dc_a$) i gradijenta temperature ($d\gamma / dT$). Zanimljivo je za primjetiti kako u slučaju kontakta kapljice vodene smjese i zraka $\gamma = \sigma$ s obzirom na definiciju međufazne površinske napetosti.

Podaci o $d\gamma / dc_a$ i $d\gamma / dT$ mogu se dobiti iz literature^{[5][6]}. Razlog uzimanja podataka iz prijašnjih istraživanja jest pojednostavljinjanje modela i puno veća točnost mjerjenja od one koje je autoru ovog rada moguće postići.

$$\frac{d\gamma}{dc_a} = -5.1876E^{-14} c_a^2 + 1.2E^{-9} c_a - 7.6396E^{-6} \quad (6.1)$$

$$\frac{d\gamma}{dT} = -4.7E^{-10} T - 1.63E^{-5} \quad (6.2)$$

Distribucija koncentracije i hlapljenje alkohola

Kako bi se odredila distribucija koncentracija etanola u kapljici i riješila jednadžbu 6.1, potrebno je riješiti slijedeću jednadžbu^[2]:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla c_a = \nabla \cdot (D_a \nabla c_a) \quad (7)$$

Navedena jednadžba rješava se u domeni kapljice uz slijedeće rubne uvjete:

$$\frac{\partial c_e}{\partial r} = 0 \quad \text{u točki } r = 0 \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial c_e}{\partial n} = 0 \quad \text{u točki } z = 0 \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial c_e}{\partial n} = -J_a \quad \text{u točki } z = h(r, t) \quad (8.3)$$

Član J_a predstavlja tok isparavanje etanola i računa se iz difuzijskih jednadžbi za pare otopine (jednadžba 9). S obzirom zanemarivu razliku temperatura između podlage i otopine, vrijednost Rayleighovog broja sustava također je vrlo malo ($0 < Ra < 20$) te se spontana konvekcija može zanemariti. Stoga, dominantan mehanizam je difuzija.

$$\frac{\partial k_{p,H_2O}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{p,H_2O} \nabla k_{p,h2O}) \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial k_{p,a}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{p,a} \nabla k_{p,a}) \quad (9.2)$$

Zbog prirode vodene smjese, u obzir se pri rješavanju mora uzeti Raoultov zakon sa korekcijom za neidealnost smjese^[7] te slijedeći rubni uvjeti ovisni o početnom okruženju u kojem se pokus provodi:

$$\frac{\partial c_{H_2O,o}}{\partial t} = rH \cdot c_{H_2O,zas}(T_o) \quad \text{za početno okruženje} \quad (10.1)$$

$$\frac{\partial c_{e,o}}{\partial t} = 0 \quad \text{za početno okruženje} \quad (10.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial k_{p,H_2O}}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial k_{p,a}}{\partial n} = 0 \end{array} \right\} \quad \text{u točki } z = 0, r_0 < z \quad (10.3)$$

Navedeni rubni uvjeti opisuju početno stanje u okruženju smjese. Početna koncentracija vode u okruženju ovisna je o vlažnosti i temperaturi, dok je koncentracija alkohola 0 za početni trenutak $t = 0$. Osim toga, van radiusa kapljice prepostavlja se da nema već ishlapljene vode ili alkohola.

Koncentracija zasićenih koncentracija alkohola i vode u zraku moguće je izračunati iz jednadžbe idealnog plina $pV = nRT$, dok je tlak pare moguće dobiti iz Antoineovih jednadžbi^[8].

Rješavajući jednadžbu 9 moguće je doći do izraza za protok isparavanja na granici kapljice i zraka:

$$J_{H2O} = -M_{H2O} D_{H2O} \nabla_n k_{p,H2O} \quad (11.1)$$

$$J_a = -M_a D_a \nabla_n k_{p,a} \quad (11.2)$$

Kao što je već ranije spomenuto, isparavanje vode biti će zanemareno, što znači da je primarni izraz za korištenje u simulaciji jednadžba 11.2. Ipak, radi matematičke preciznosti, u dalnjim jednadžbama će biti uključen član za isparavanje vode.

Distribucija temperature

Kako bi se riješila druga početna jednadžba (jednadžba 6.2), potrebno je doći do izraza za distribucije temperature po površini kapljice. Efekt hlađenja zbog isparavanja alkohola modelira se kao izvor topline na granici kapljice i zraka. To se može učini koristeći Fourier-Biotovu jednadžbu (jednadžba 12) primijenjenu na kapljicu i okolni zrak^[9]:

$$\rho \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (12.1)$$

Za samu kapljicu, u navedenoj jednadžbi je nepotreban član za konvekciju ($\rho \kappa [\vec{v} \cdot \nabla T]$) što pojednostavljuje rješavanje jednadžbe:

$$\rho \kappa \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (12.2)$$

Rubni uvjeti za rješavanje jednadžbi 12.1 i 12.2 su isti i tiču se početne temperature i topline u ovisnosti o toku hlapljenja i latentne topline isparavanja alkohola i vode:

$$T = T_o \text{ za početno okruženje} \quad (13.1)$$

$$T = T_{H2O} \text{ za } (z \in [0, h_0]) \cap (r \in [0, r_0]) \quad (13.2)$$

$$\Delta H = -J_{H2O} L_{H2O} - J_a L_a \text{ u točki } z = h(r, t) \quad (13.3)$$

Osim ovoga, uzima se u obzir da su ulje, zrak i smjesa na istoj temperaturi na početku pokusa. Ovi uvjeti osigurani su i u samom izvođenju eksperimenta.

Širenje kapljice

Širenje kapljice po površini može se opisati pomoću polja brzine. Ovo polje brzine vrijedi za bilo koju distribuciju Marangonijevog naprezanja i definiran je kao funkcija $g(r,t)$ ^[10]:

$$g(r,t) \equiv \frac{\partial \vec{v}_r}{\partial z} \Big|_{z=h(r,t)} = \frac{d\gamma}{\mu dz} \Big|_{z=h} - \frac{\partial \vec{v}_z}{\partial r} \Big|_{z=h} \quad (14)$$

Zadnja stvar koju je potrebno definirati u svrhu rješavanje kompletne jednadžbe jest promjena volumena kapljice u vremenu (jednadžba 15.1), koja se može izračunati na temelju jednadžbi isparavanja (jednadžba 11). Rubni uvjeti za rješavanje jednadžbe su isti kao i za jednadžbe 9 i 12:

$$\frac{dV}{dt} = - \int \frac{2\pi r M_{H_2O} D_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \nabla_n k_{p,H_2O} dl - \int \frac{2\pi r M_a D_a}{\rho_a} \nabla_n k_{p,a} dl \quad (15.1)$$

Kako bi se efektivno mogla koristiti ova jednadžbu, zanemariti će se promjena volumena zbog hlapljenja vode i prepostaviti da se sva promjena volumena događa zbog isparavanja na površini kapljice: $\Delta V_{uk} = \Delta V_s$ uz daljnju prepostavku da je kapljica tanka^[11]:

$$\frac{dV}{dt} \Big|_S = - \int_0^{R(t)} \frac{J(r)}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} 2\pi r dr = - \frac{4D_a(k_p - k_{p,\infty})R(t)}{\rho} \quad (15.2)$$

Član $(k_p - k_{p,\infty})$ predstavlja razliku između gustoće zasićene pare točno iznad otopine i u okruženju, dok se član R odnosi na radijus kapljice u točki $z=0$ te se može dobiti iz jednadžbe za brzinu ruba kapljice. U svrhu toga definirana je jednadžba za visinski-uprosječenu brzinu širenja kapljice na podlozi^{[12][13]}:

$$v_{avg} \approx \frac{h}{2\mu} \frac{\partial \gamma}{\partial r} - \left[\rho g \frac{\partial h}{\partial r} - \frac{\partial}{r} \left[\gamma \left\{ \frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right\} \right] \right] \quad (16.1)$$

Prvi član jednadžbe opisuje utjecaj gradijenta površinske napetosti kao pokretačke sile, a drugi član se tiče gradijenta tlaka kao rezultata gravitacijskih i kapilarnih sila. Taj član moguće je eliminirati uz prepostavku da je kapljica većinom ravna kao disk, što se iz kvalitativnih opservacija čini dovoljno blizu stvarnosti:

$$v_{avg} \approx \frac{h}{2\mu} \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (16.2)$$

Imajući na umu dosada opisani model i aproksimacije, moguće je uvesti slijedeće pretpostavke o brzini, o skaliranju gradijenta napetosti i o visini kapljice:

$$v_{avg} \sim \frac{dR}{dt}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial r} \sim \frac{\Delta \gamma(t)}{R(t)}, \quad h(t) = \frac{V(t)}{\pi R^2(t)} \quad (17)$$

Integrirajući tada jednadžbu 3 s obzirom na vrijeme, dolazi se do slijedećih izraza:

$$R^4(t) \approx r_0^4(t) + \frac{2}{\mu\pi} \int_0^t V(t) \Delta \gamma dt \quad (18.1)$$

$$R(t) \approx \left[r_0^4(t) + \frac{2}{\mu\pi} \int_0^t V(t) \Delta \gamma dt \right]^{\frac{1}{4}} \quad (18.2)$$

Zanimljivo je za primjetiti kako su oblik i varijable u jednadžbi 18.2 analogue jednadžbi iz rada navedenog na samom početku ovog istraživanja^[1]:

$$R^* \sim \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi_c) \Delta \gamma H \Omega_0}{(1 - \Phi_c) \mu_0 j_v} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (19.1)$$

U navedenoj jednadžbi $(\Phi_0 - \Phi_c)$ predstavlja razliku između početne koncentracije alkohola i koncentracije alkohola na rubu kapljice, Ω_0 je početni volumen kapljice, H visina ulja na kojem kapljica leži, $\Delta \gamma$ se definira kao $\gamma_c - \gamma_0$, a j_v je volumen alkohola koji je ispario iz otopine po jedinici vremena i jedinici površine. R^* je karakteristični radijus kapljice, te je u navedenom radu fitanjem na eksperimentalne podatke nađeno da $R_{max}=0.28R^*$. Sličan izraz predložen je za vrijeme:

$$\tau \sim \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi_c) \mu_0 \Omega_0}{(1 - \Phi_c) \Delta \gamma H j_v} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19.2)$$

Te je određeno da $t_{exp} = 1.5\tau$. Sličan zaključak mogao bi se izvući i iz jednadžbe 18 ukoliko bi se gradijent površinske napetosti aproksimirao kao linearan.

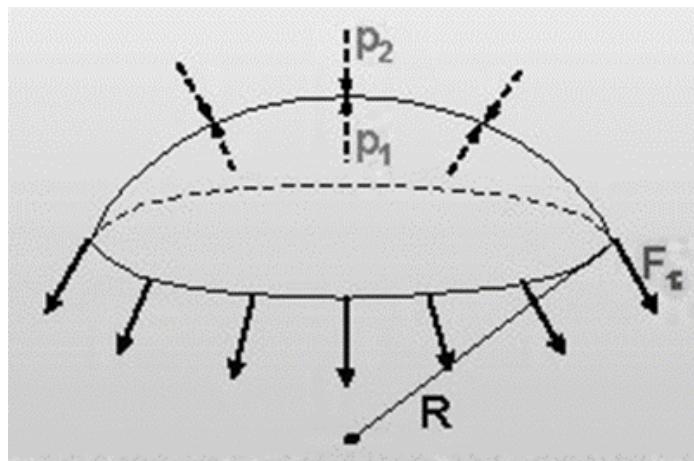
Zbog lakše dostupnosti za uspoređivanje, za analizu rezultata koristiti će se jednadžbe 19.

Odkvašavanje i fragmentacija

Zadnji dio koji je potrebno opisati je fragmentacija kapljice. Kao što je objašnjeno još u kvalitativnom objašnjenju Marangonijev tok i širenje kapljice uzrokuje skupljanje debljeg sloja tekućine na samim rubovima centralne kapljice. S druge strane, ovi dijelovi su s centralnom kapljicom povezani samo s tankim slojem tekućine (vidi Sliku 4.).

Jedno od mogućih objašnjenja fragmentacije jest to da, s obzirom da u tom najtanjem sloju alkohol najbrže isparava, dolazi do toga da tanki slojevi imaju u sebi najviše vode koja ima znatno veću površinsku napetost od ulja. Ovo dovodi do tzv. odkvašavanja gdje površinska napetost i hidrofobnost uzrokuju povećanje kuta kvašenja θ dok kapljica pokušava minimizirati svoju površinu. Relevantna jednadžba je jednadžba za Laplaceov tlak koja povezuje međufaznu površinsku napetost s radijusom kapljice (Slika 6.):

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad (20)$$



Slika 6. -Laplaceov tlak u polu-sferi

Zbog narušene ravnoteže tlakova u kapljici tada se javlja sila koja uzrokuje izbacivanje malih kapljica koje su i tako nestabilno povezane s centralnog kapljicom. Ovaj mehanizam vrlo je sličan tzv. Plateau-Rayleighovoj nestabilnosti, ali u ovom slučaju primijenjenom na kapljicu umjesto na mlaz vode.

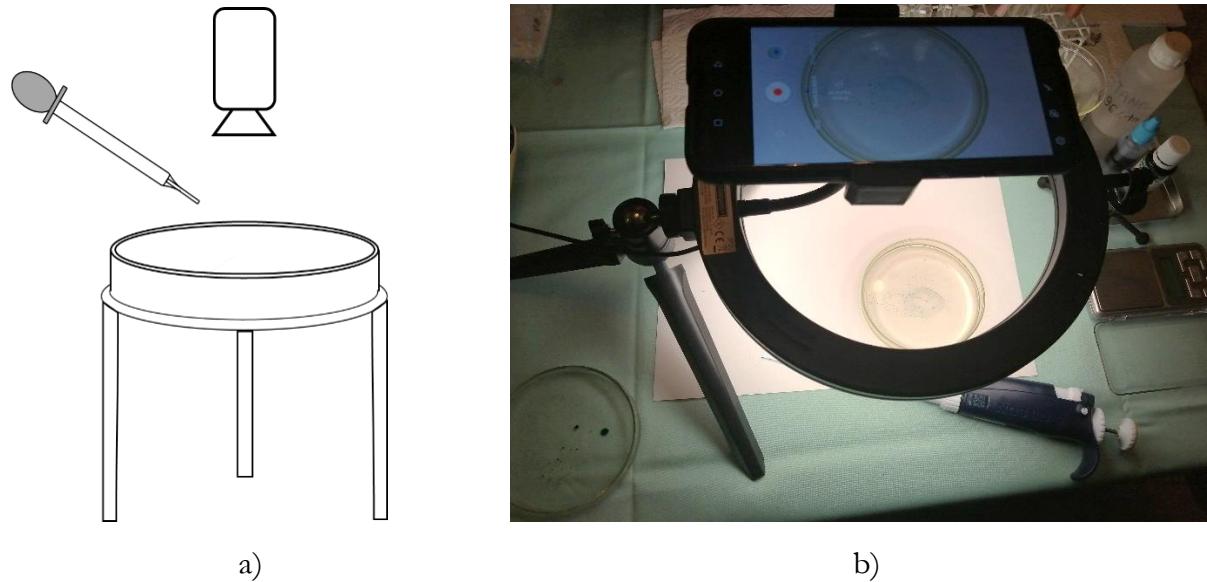
Detaljno modeliranje fragmentiranja raditi će se u dalnjem istraživanju, ali za sada je važno napomenuti kako je primjećeno da kapljice s većom koncentracijom alkohola se fragmentiraju u manje kapljice. Smatra se da je ovo povezano s ranije navedenim mehanizmom te stopom hlapljenja alkohola – što je više alkohola to on hlapí brže, pa se stvaraju i veći gradijenti.

Relevantni eksperimentalni parametri vezani uz ovaj dio teorije su broj i prosječna površina nastalih kapljica, koji će biti istraživani kao funkcija početne koncentracije etanola.

Postav eksperimenta

Postav i pribor

U svrhu reprodukcije fenomena i prikupljanja podataka, konstruiran je jednostavan postav (Slika 7.) koji omogućava snimanje fenomena fragmentacije.



Slika 7. – Shema (a) i slika (b) eksperimentalnog postava

Glavni dio postava se sastoji od Petrijeve zdjelice promjera 90 mm u koju se prvo dodaje potreban volumen ulja V kako bi se postigla željena debljina sloja h . Taj volumen se može dobiti iz jednadžbe n:

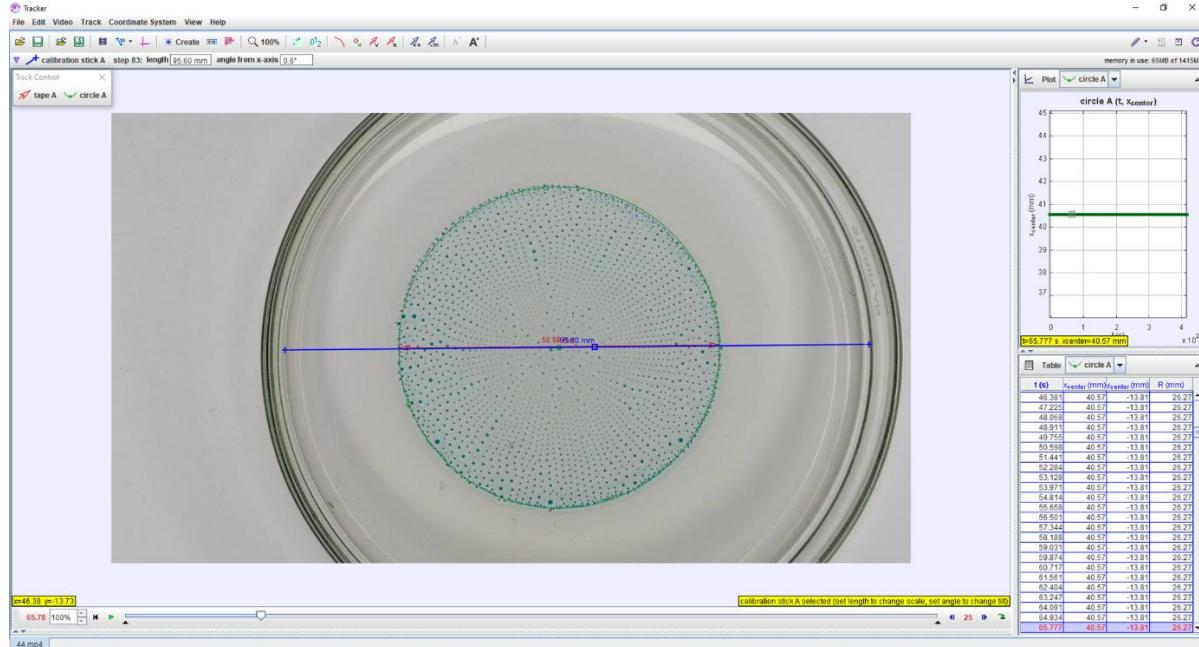
$$V = h \cdot 0.0478^2 \pi \quad (\text{n.})$$

Ulje se u zdjelicu dodaje pomoću graduirane pipete volumena 10 mL. Korišteno su dva ulja – suncokretovo i ricinusovo. U preliminarnim pokusima korišteno je i silikonsko ulje, no zbog cijene i dostupne količine, ono nije korišteno u širem testiranju. Nakon dodavanja ulja, na njegovu površinu se pipetom dodaje željeni volumen vodene otopine. Dodavanje otopine čini se pomoću *Pipetman P100* pipete, opseg 10 – 100 μL , čija fina podjela skale omogućava vrlo dobru kontrolu nad volumenom kapljice.

Otopine se pripremaju neposredno prije pokusa i drže se u zatvorenim epruvetama kako bi se minimizirao utjecaj hlapljenja. Otopine se dobivaju miješanjem unaprijed predodređenih volumena 99,8% etilnog alkohola, zelene boje za hranu koja sadrži 38% posto etilnog alkohola i destilirane vode. Omjeri ovih sastojaka dobivaju se iz računa za volumeni udio.

Snimanje video-materijala za analizu kreće od trenutka kada kapljica dodirne površinu ulja. U svrhu boljeg kontrasta i lakše analize, ispod zdjelice je podložen bijeli papir, dok je cijeli postaj obasjan kružnom LED svjetiljkom smještenom iznad zdjelice. Kamera je u mogućnosti snimiti 30 sličica u sekundi s rezolucijom od 720p. S obzirom na opaženu brzinu odvijanja fenomena te vizualni kontrast, smatra se da je ovo prihvatljiva brzina kamere i rezolucija.

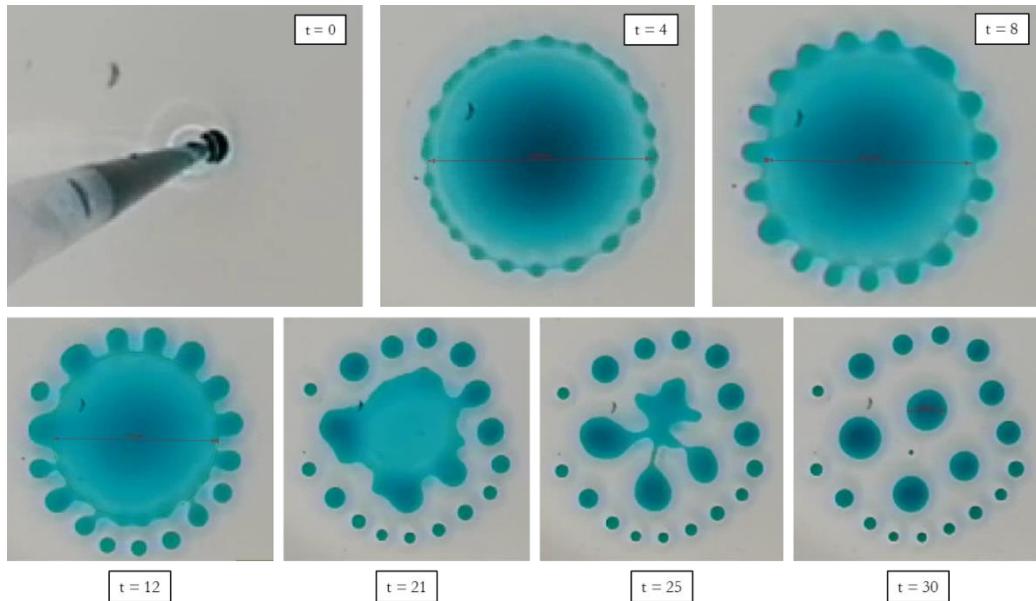
Rezultati pokusa su ručno analizirani u programu *Tracker* kako bi se osigurala što veća točnost rezultata (Slika 8.)



Rezultati i diskusija

Kvalitativna potvrda fenomena

Prije početka detaljne analize, potrebno je prvo primijetiti fenomen i sve njegove osnovne stavke spomenute u kvalitativnom modelu. U vidu toga priložen je slijed slika koji je karakterističan za jedan eksperiment (Slika 9.). Volumni udjel alkohola u korištenoj smjesi iznosi 70%.



Slika 9.1 – Tijek fragmentacije kapljice od početka do kraja



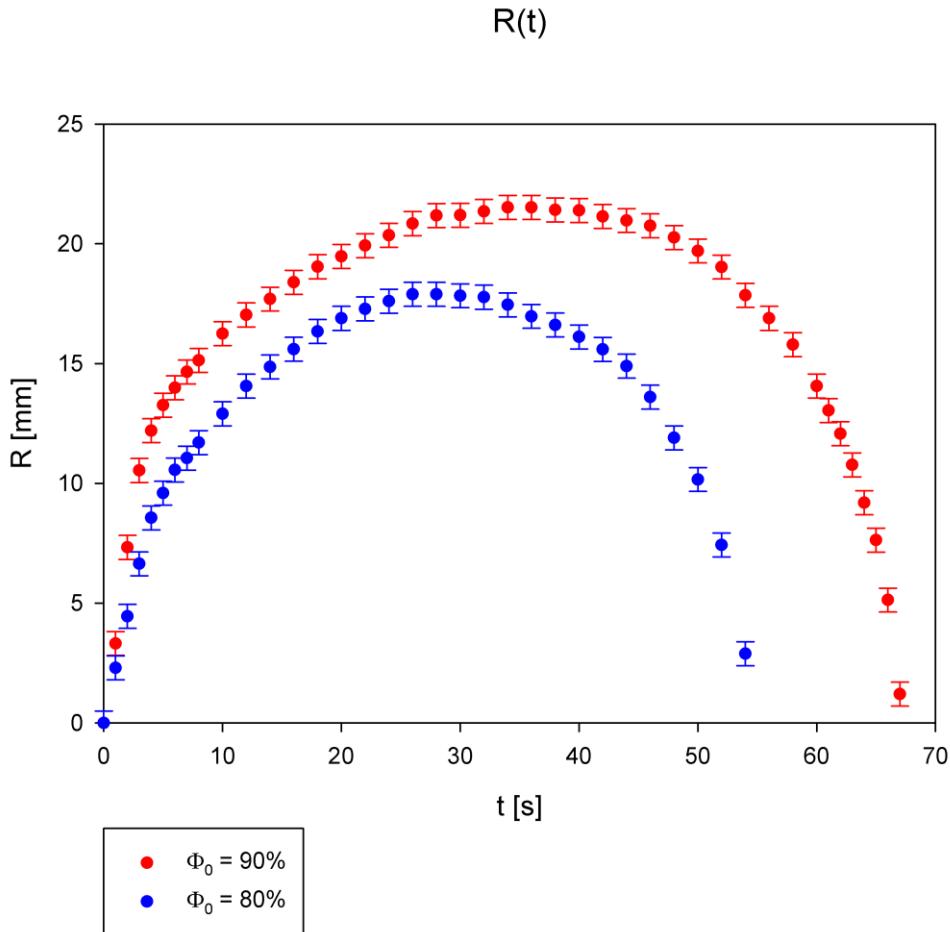
Slika 9.2 – Tijek fragmentacije kapljica različiti početnih koncentracija alkohola

Sa slike se vidi da je fenomen opisan u zadanim problemima postignut – početna kapljica se raspršila na niz manjih kapljica. Vidljivo je kako se početna kapljica širila do svojeg konačnog radiusa te su se na rubu kapljice formirali prstići iz kojih su nastale nove kapljice. Nastankom tih novih kapljica, početna kapljica se povukla u 'imploziji' te se i ona na kraju fragmentirala u četiri nešto veće kapljice. Ovaj niz događaja potvrđuje mehanizam opisan u kvalitativnom dijelu teorijskog modela.

Osim ovoga, vidljivo i kako kapljice s različitim početnim koncentracijama alkohola (Slika 9.2) imaju blago drugačiji izgled tijekom fragmentacije, ali u svima je vidljiv opisani fenomen.

Radijus i vrijeme fragmentacije centralne kapljice

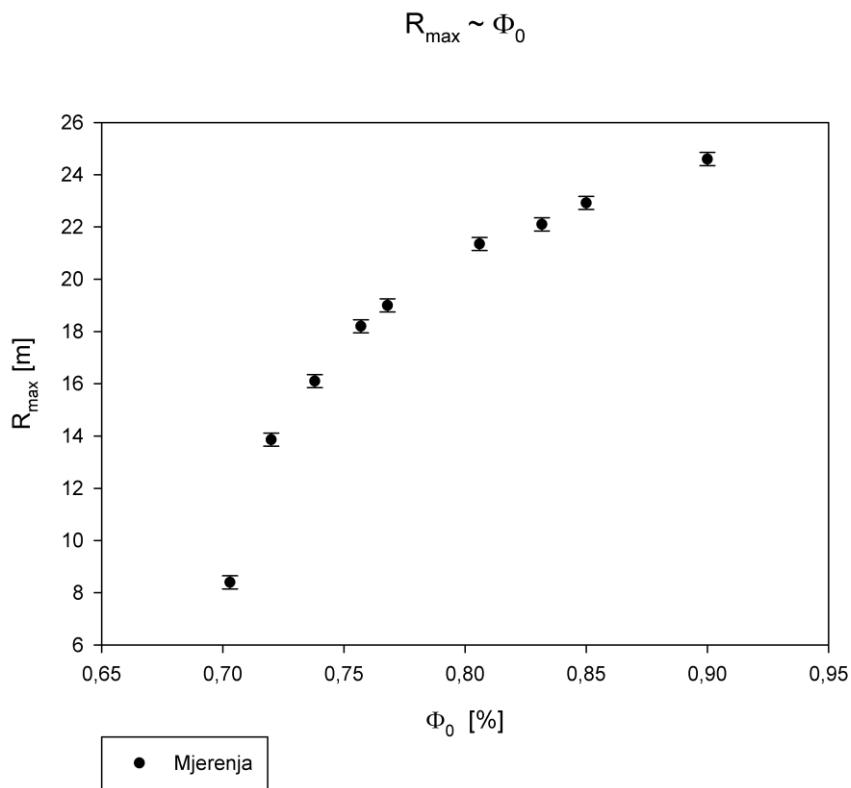
Razvoj centralne kapljice – širenje i 'imploziju' može se opisati i uz pomoć grafa, prateći promjenu polumjera centralne kapljice u vremenu (Slika n.)



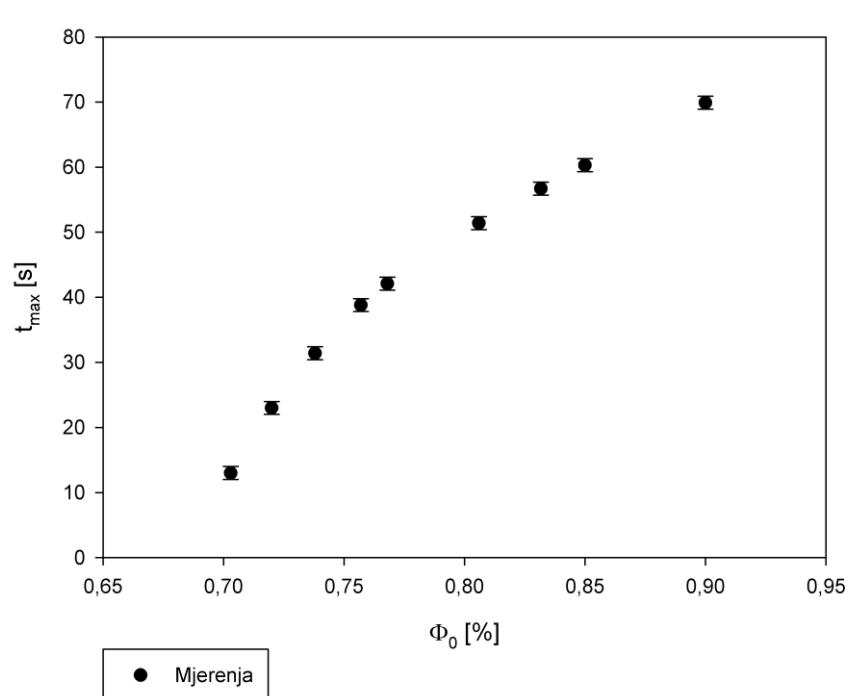
Slika 10. – Graf ovisnosti promjera centralne kapljice o vremenu ($\Phi_0 = 80\%, 90\%$)

Iz grafa je vidljivo kako ponašanje kapljice nije linearno već poprima oblik krivulja s maksimumom (maksimalni radius koji kapljica može doseći) na kojem neko vrijeme 'stoji' sve dok se ne formiraju prve manje kapljice, nakon čega počinje 'implozija'. Kolaps kapljice u ovom pokusu nešto je sporiji od širenja, što se može objasniti činjenicom da alkohol isparava sve sporije što ima manju koncentraciju u otopini. Razlog zašto se grafovi ne vraćaju u 0 je praktičan, naime u vremenskoj podjeli grafa nije bilo moguće uhvatiti točan kadar u kojem se centralna kapljica potpuno fragmentira. Ipak, to se svakako dogodi unutar sekunde od zadnje točke svakog grafa.

Druga važna stvar koje je vidljiva iz grafa jest to da različite koncentracije alkohola u smjesi za početnu kapljicu rezultiraju različitim maksimalnim radiusima centralne kapljice i vremenom potrebnim za potpuno 'imploziju' centralne kapljice. Te vrijednosti možemo promatrati kroz sve testirane koncentracije (Slika 11.1 i 11.2)



Slika 11.1 – Ovisnost maksimalnog radijusa centralne kapljice o početnoj koncentraciji alkohola u vodenoj smjesi



Slika 11.2 - Ovisnost vremena prije 'implozije' centralne kapljice o početnoj koncentraciji alkohola u vodenoj smjesi

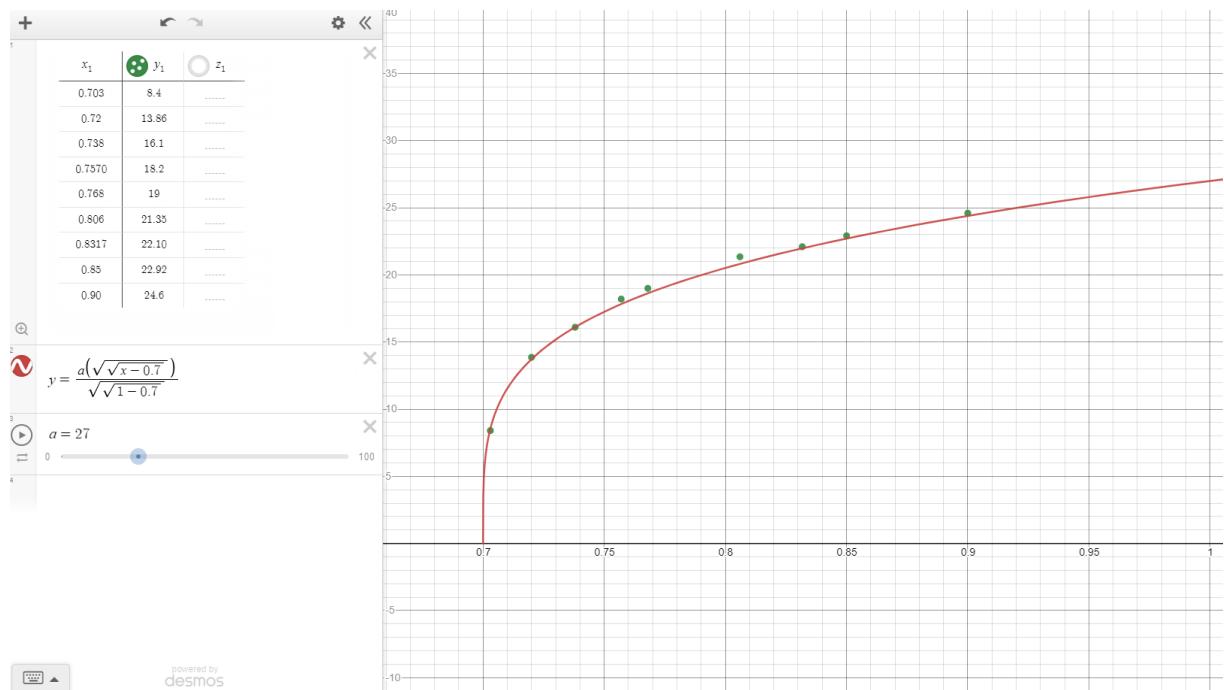
Iz priloženih grafova vidljivo je kako ovisnosti nisu linearne. U eksperimentima je primjećeno kako kapljice s početnom koncentracijom alkohola ispod 70% ne rezultiraju fragmentacijom (testirano 35%, 45%, 50% i 65%), a da pri višim vrijednostima koncentracije dolazi do zasićenja. Početne koncentracije iznad 90% nisu korištene u eksperimentu jer zahtijevaju veliku količinu alkohola i vrlo malu količinu boje, što rezultira time da se rezultati video-snimki ne mogu kvalitetno iščitati.

Oblik grafa moguće je objasniti pomoću jednadžbe 18, tj. njoj analogne jednadžbe 19 (koja sadrži članove koji su praktičniji za usporedbu). Pogleda li izraz tih jednadžbi, moguće ih je svesti na slijedeće proporcionalnosti:

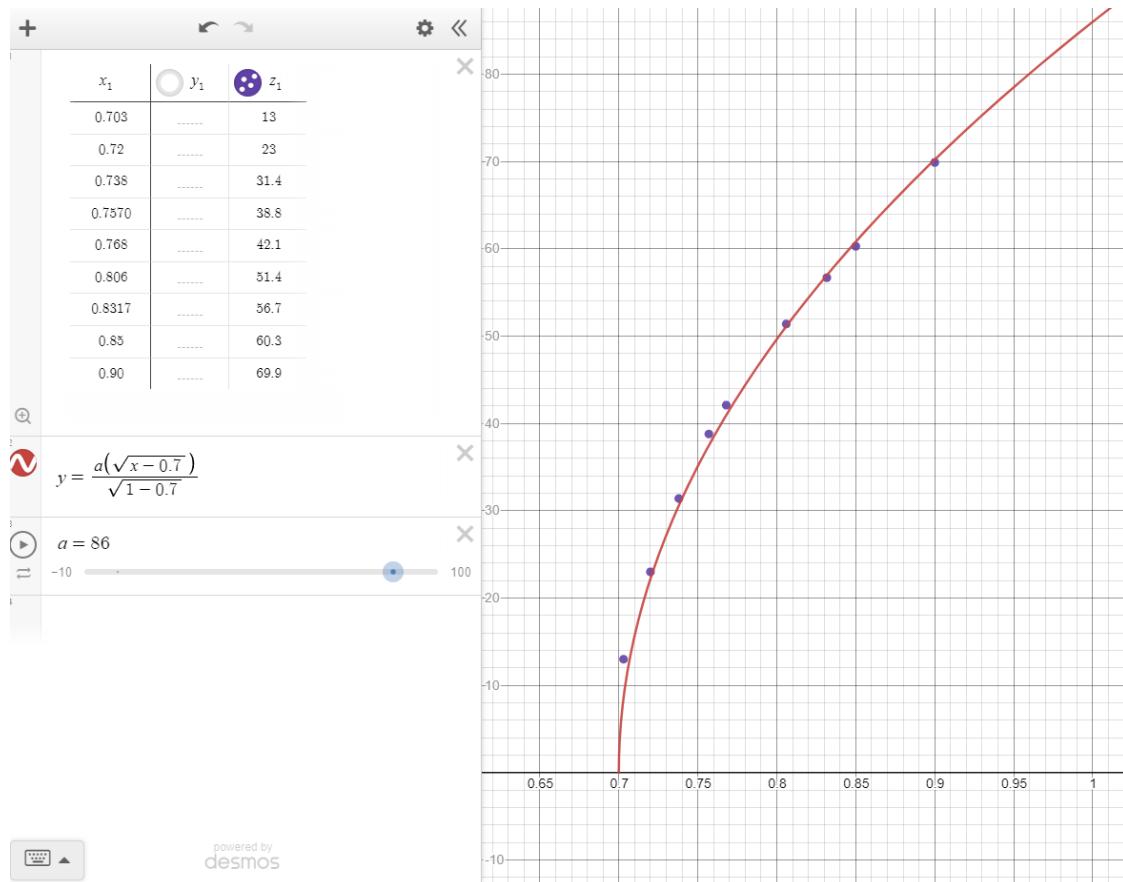
$$R_{max} \sim a \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (21.1)$$

$$t_{exp} \sim b \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21.2)$$

U navedenim jednadžbama član u članu a su sažeti svi parametri koji ne sadržavaju član Φ_0 koji je nezavisna varijabla u ovom eksperimentu. Član Φ_c je ostavljen u svrhu pojednostavljenja izraza i korišten je u fitu. Fitanje krivulja na grafove 11.1 i 11.2 provedeno je pomoću grafičkog kalkulatora Desmos i dalo je slijedeće rezultate:



Slika 12.1 - Fit izraza n na eksperimentalne podatke iz grafa sa Slike n.1



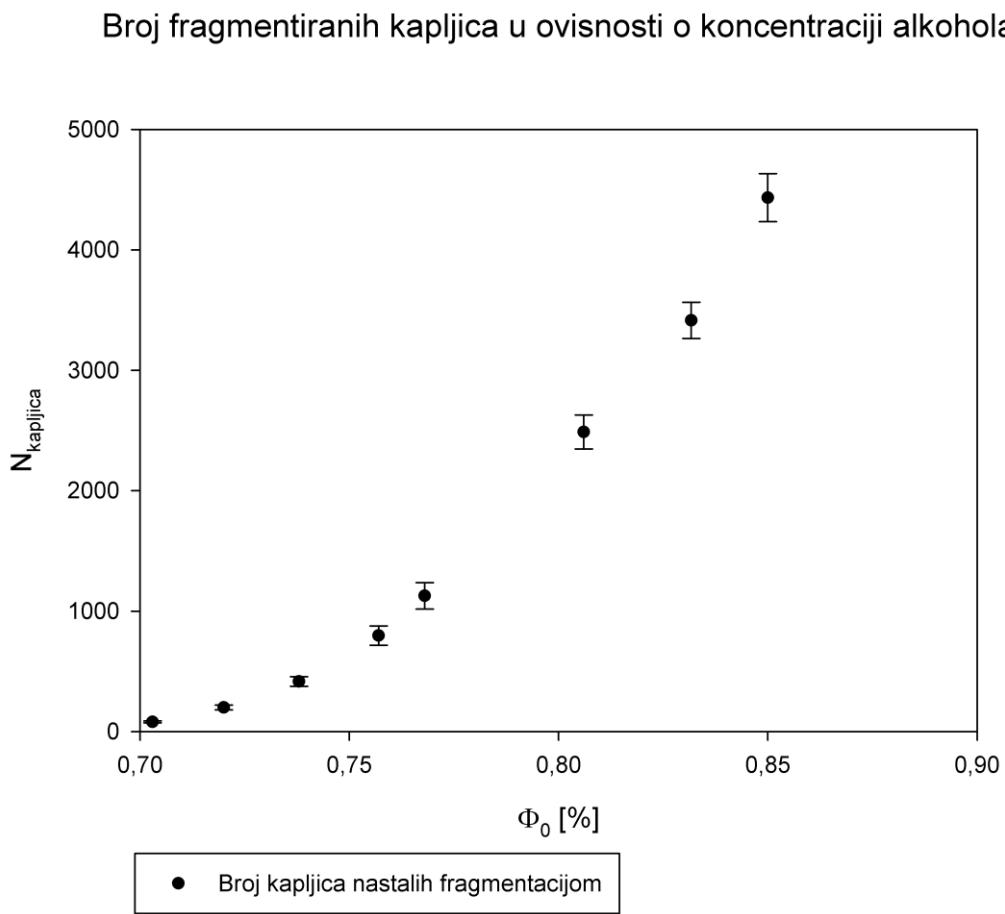
Slika 12.2 - Fit izraza n na eksperimentalne podatke iz grafa sa Slike n.2

Kao što je moguće vidjeti, grafovi se iznaneđujuće dobro podudaraju s eksperimentalnim podatcima, bar u kvalitativnom smislu.

Promotre li se sada redovi veličine parametara a i b koristeći aproksimacije za veličine koje oni zamjenjuje, moguće je vidjeti kako je red veličine parametra $a \sim 10^1$ što se podudara s parametrom korištenim za fitanje, pogotovo kada se uzme u obzir da se koriste aproksimacije. S druge strane, parametar b redom veličine ne odgovara, a razlog tomu može biti činjenica da postoje neki parametri koji se u jednadžbama nisu uzeli u obzir – naime podsjeća se kako su jednadžbe 19 samo izrazi proporcionalnosti, a ne egzaktne jednadžbe.

Broj i prosječna površina nastalih kapljica

Zadnji podaci koji će biti izneseni u ovom dijelu istraživanja tiču se kapljica koje nastaju fragmentacijom i sljedstvenom 'implozijom'. Glavni parametar koji je promatran u vezi s kapljicama je broj kapljica koji nastaje iz centralne kapljice. Ovaj parametar također je uspoređen s parametrom početne koncentracije alkohola u smjesi. Rezultati ove usporedbe mogu se vidjeti na slijedećoj slici:

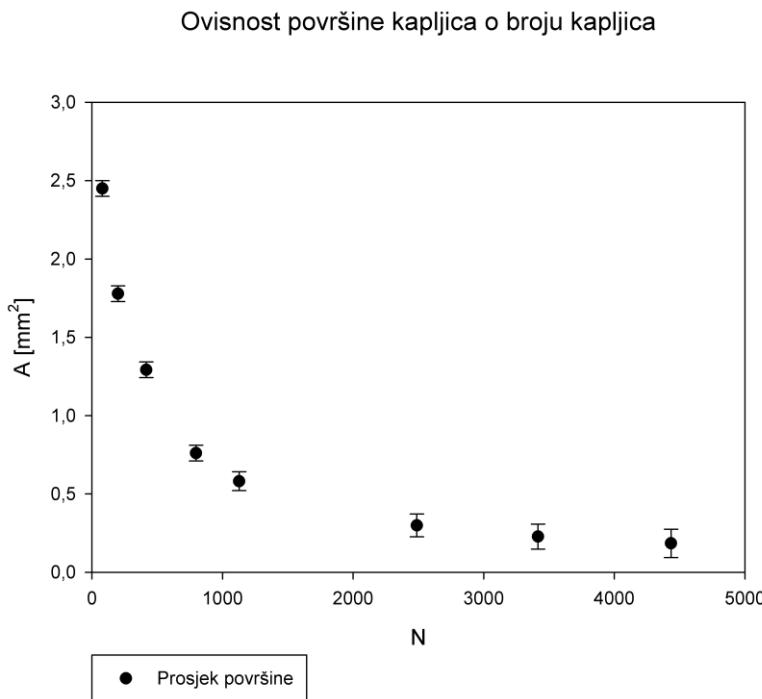


Slika 13. – Graf ovisnosti broja nastalih kapljica o početnoj koncentraciji alkohola u vodenoj smjesi

Važno je napomenuti kako je za točke s manjim brojem kapljica (prve dvije), broj nastalih kapljica je mjerен ručno, dok je za točke s većim brojem kapljica on računat kao aritmetička sredina nekoliko omjera broja kapljica i površine na kojoj se kapljice nalaze. Zbog toga, veće točke imaju i veće greške, jer raspodjela kapljica, iako iznenađujuće pravilna, nije baš stopostotno jednolika.

Što se tiče analize, za ovaj set podataka trenutno nije dostupna jednadžba s kojom bi se on mogao usporediti, ali je na grafu je vidljiv trend koji izgledom sliči na hiperbolu. Ovakav trend uopće ne čudi i lako ga je moguće objasniti. Iz grafa se može zaključiti da postoje dviye asymptote: $y = 0$ i $x = 1$. Razlog prvoj asymptoti je što kapljica s premalom koncentracijom alkohola neće u stvarnosti stvarati kapljice, dok smjese sa 100% alkohola (koje uostalom nisu ni moguće u praksi) stvaraju nešto što je više nalik na sloj (sastavljen od milijuna nanometarskih kapljica) nego kapljice koje je moguće prebrojati. Osim toga nemoguće je imati komponent u bilo kojoj smjesi čiji je udio u toj smjesi veći od 1.

Iz grafa sa Slike n. i podataka o maksimalnom radiju na koje se nastale kapljice prošire (koji je veći od maksimalnog radiusa centralne kapljice), može se konstruirati graf ovisnosti površine pojedinačne kapljice o broju kapljica (Slika 14.):



Slika 14. – Graf prosječne površine kapljica s obzirom na broj 'nastalih' kapljica

Iz grafa se može iščitati kako se površina kapljica smanjuje s brojem kapljica, što je konzistentno s opaženim rezultatima. Također, vidljivo je da površina kapljica postaje infinitezimalno mala za beskonačno velik broj kapljica. Drugi dio grafa ide u beskonačnost zbog matematičke prirode izraza korištenog za računanje: $A_{avg} = \frac{R_v^2 \pi}{N}$.

Zaključak

U ovome radu opisan je fenomen fragmentacije kapljice binarne smjese vode i alkohola koja je stavljen na hidrofobnu podlogu. Centralni mehanizam prepoznat kao uzrok pojave je Marangonijev efekt i rubne nestabilnosti.

U teoretskom dijelu rada razrađena je fragmentacija kapljice te su izvedene su jednadžbe širenja kapljice i izrazi koji opisuju nastanak gradijenta površinske napetosti kao glavnog pokretača ovog fenomena. Za sada je bilo moguće doći do izraza kojim se kvalitativno može analizirati fenomen, ali se vjeruje kako prezentirane jednadžbe u budućnosti mogu služiti za razvoj računalne simulacije kompletног sustava.

U eksperimentalnom dijelu rada analizirani su glavni parametri – maksimalni radius i vrijeme raspada kapljice, te broj i površina novonastalih kapljica. Rezultati koji su bili uspoređivani pokazali su dobro kvalitativno slaganje s teorijom.

Osim istraženih parametara, postoji još parametara koje će biti potrebno istražiti u dalnjem radu – to su debljina sloja ulja, vrsta ulja (zbog viskoznosti) i početni volumen kapljice. Osim toga mogu se testirati i različiti alkoholi te potpuno drugi sastavi vodenih smjesa. U daljnja istraživanja također ulazi potreba daljnog produbljivanja teorije.

Reference

- 1) Paić, M. (1997). *Gibanja, sile, valovi* (str. 391 – 393.), Zagreb, Hrvatska: Školska knjiga
- 2) Bozorgmehr, B. and Murray, B. T. (2021). *Numerical Simulation of Evaporation of Ethanol–Water Mixture Droplets on Isothermal and Heated Substrates*, ACS Omega 6(19)
- 3) Keiser L. et al (2017). *Marangoni Bursting: Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer*, Phys. Rev. Lett. 118
- 4) Rowlinson, J.S.; Widom, B. (1982). *Molecular Theory of Capillarity.*, Oxford, UK: Clarendon Press.
- 5) COMSOL Microfluidics Module User's Guide v. 5.2. COMSOL Multiphysics: COMSOL AB; Stockholm, Sweden, 2016
- 6) Vazquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M. (1995). *Surface tension of alcohol + water from 20 to 50. degrees C.*, J. Chem. Eng. Data 40
- 7) Wang, J.-F.; Li, C.-X.; Wang, Z.-H.; Li, Z.-J.; Jiang, Y.-B. (2007). *Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate.*, Fluid Phase Equilib. 255
- 8) Thomson, G. W. (1946). *The Antoine equation for vapor-pressure data*. Chem. Rev. 38
- 9) Bergman T. L., Lavine A. S., Incropera F. P. (2011). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 7th Edition*, Hobokden, SAD: John Wiley & Sons, Inc.
- 10) Hu, H.; Larson, R. G. (2005). *Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet.*, Langmuir 21
- 11) Popov Y. O. (2005). *Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit*, Phys. Rev. E. 71
- 12) Nikolov A. D. et al (2002). *Superspreading driven by Marangoni flow*, Adv. in Col. and Int. Sci. 96
- 13) Levich B., Krylov V., (1969). Явления, вызванные поверхностным натяжением Ann. Rev. Fluid Mech. 1