Mjerenje (među)površinske napetosti : novi oblik stare empirijske funkcije

Ogorelec, Zvonko

Mjerenje (među)površinske napetosti: novi oblik stare empirijske funkcije

Zvonko Ogorelec[1], *Zagreb*

Uvod

Među brojnim, do sada predloženim metodama za mjerenje napetosti površine tekućina ili, jednakovrijedno, njihove površinske energije (vidi, na primjer, dva starija, ali podrobno i iscrpno napisana udžbenika [1] i [2]), takozvana metoda padajućih kapljica ima niz dragocjenih prednosti. Ponajprije, ona je načelno vrlo jednostavna, jer zahtijeva mjerenje samo jedne jedine veličine: volumena ili mase kapljice koja se polako stvara na horizontalnom kružnom držaču (obično na poliranom kraju staklene ili metalne kapilare) i upravo se otkida od njega. Metoda je, nadalje, razmjerno brza i – što je u nekim slučajevima važno – zahtijeva vrlo malu količinu mjerene tekućine. Na kraju, mjerni se pribor može lako adaptirati za određivanje međupovršinske napetosti, dakle, za slučaj kad mjerena tekućina nije u dodiru sa zrakom ili parom, nego s drugom tekućinom. Nažalost, teorijske osnove ove vrijedne metode nisu do kraja jasne i raščišćene. Uzrok djelomičnom nerazumijevanju pojave leži u procesu formiranja pojedine kapljice, a naročito u mehanizmu njenog otkidanja s držača. A iza toga, valja reći, ne stoji nikakav jednostavan i lako shvatljiv model. Zato se računski dio ove metode ne zasniva na egzaktno izvedenim formulama, već na empirijskim funkcijama, koje su potekle iz preciznih mjerenja drugim metodama. U mjernom, pak, priboru krije se još jedna zanimljivost. Sličan sustav, engleskog naziva "*Dripping faucet*" (kapajuća slavina), odigrao je u fizici i sasvim drugačiju ulogu. Postao je, naime, jednim od najpoznatijih nelinearnih modelnih sustava s kaotičnim ponašanjem [3, 4].

Kratki podsjetnik

U hipotetskom, "*idealnom*" slučaju, kad tekućina vrlo sporo dotječe kroz unutrašnjost okrugle kapilare, njen horizontalni završetak može držati rastuću kapljicu maksimalne mase M_0. Uz pretpostavku da tekućina moči materijal kapilare, kapljica je napušta kad njen polumjer naraste do polumjera r kapilare, to jest, kad se tlak $2\sigma/r$ unutar kapi izjednači s tlakom $M_0 g/\pi r^2$ zbog njene težine (g je akceleracija sile teže). To vodi do jednakosti $M_0 g = 2\pi r\sigma$ iz koje se može izračunati napetost površine σ, ako se zna

[1] Autor je professor emeritus na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu.

gustoća ρ tekućine i radijus r, a iz mjerenja je poznata masa M_0. Naravno, netom opisan "*idealni*" slučaj ne postoji. Zbog već spomenutog i neobično zakučastog procesa nastanka i otkidanja kapi, masa M upravo oslobođene kapljice uvijek je manja od M_0. Već se i običnim promatranjem lako uvjeriti kako kapljica, koja sporo raste na držaču, kontinuirano mijenja oblik, sužuje se na određenoj visini i na kraju se praktički trenutno otkida. Pritom je najvažnije uočiti da se novoformirana kapljica ne odvaja cijela, već njen djelić pri otkidanju ostaje na držaču. To odnos $M < M_0$ čini razumljivim. Premda nisu dala decidiran odgovor na pitanje kolika je, zapravo, točna masa ili točan volumen otkinute kapi, nastojanja su bila brojna i zaokupljala su pažnju mnogih istraživača, naročito početkom dvadesetog stoljeća [5].

Čista opažanja, međutim, i iz njih izvedeno iskustvo mnogo su bogatiji i mogu se svesti na ovih nekoliko rečenica. Masa otkinute kapljice ovisi ne samo o polumjeru kapilare, nego na neki način i o kapljici samoj. Ova se, pak, ovisnost može uvesti u razmatranje uz pomoć omjera polumjera r i neke proizvoljno odabrane linearne dimenzije L kapi. To vodi do novog oblika maločas izvedene formule:

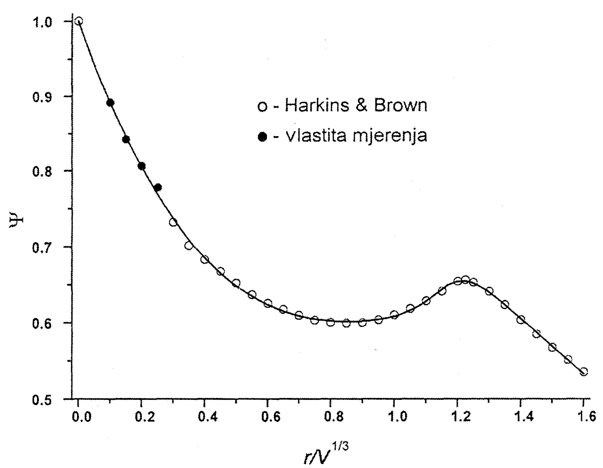
$$Mg = 2\pi r\sigma F\frac{r}{L}. \tag{1}$$

Korekcijska funkcija $F(r/L)$ može se odrediti jedino empirijski, to jest, simultanim mjerenjima σ neovisnim metodama.

Vjerojatno najpažljivija mjerenja takve vrste izvršili su W. D. Harkins i F. E. Brown. U svom opširnom, preciznom, u svakom slučaju uzornom radu [6] oni su analizirali slučaj u kojem se mjeri volumen V kapljice (umjesto njene mase), a linearna dimenzija L izjednačuje se s trećim korijenom iz volumena, to jest, $V^{1/3}$. Malim preinakama relacije (1) lako je uvidjeti da za taj slučaj korekcijska funkcija glasi

$$\Psi\frac{r}{V^{\frac{1}{3}}} = \frac{\rho V g}{2\pi r\sigma}. \tag{2}$$

Da bi je se odredilo treba uz gustoću tekućine poznavati i njenu napetost površine σ. Harkins i Brown su je određivali vrlo točnom metodom kapilarne elevacije. Dobivena korekcijska funkcija prikazana je uz pomoć otvorenih kružića na sl. 1. Njima je dodan i izbor od nekoliko vlastitih, na žalost, mnogo netočnijih mjerenja.



Sl. 1. Krivulja koja povezuje podatke Harkins-Brownovih mjerenja korekcijske funkcije Ψ.

Treba svakako napomenuti da dvojica autora nisu odabrali jedinu mogućnost. F. Kohlrausch [7], na primjer, izabrao je posve drugačiji pristup u kojem se linearna dimenzija L kapljice izjednačuje s kapilarnom konstantom $a = (2\sigma/\rho g)^{1/2}$. Isti pristup u svojim *Fizičkim mjerenjima* usvojio je i M. Paić [8]. Ipak, varijabla $r/V^{1/3}$ mnogo je prikladnija od varijable r/a, jednostavno zato što se r i V mjere neposredno u eksperimentu, a kapilarna konstanta ne. Budući da ona sadrži i σ – veličinu koja se mjerenjem istovremeno određuje – računski postupak uključuje i niz višestrukih, za posao olovkom svakako zamornih iteracija.

Jedan moderan primjer

Iz teksta, a pogotovo iz popisa literature lako bi se stekao dojam da se u ovom članku opisuje jedan od starih, a možda danas već nezanimljivih i suvišnih problema. To bi, dakako, bio pogrešan utisak, što zacijelo najljepše ilustrira razmjerno nedavno publiciran rad o oblikovanju novog pribora za mjerenje međupovršinske napetosti, kao veličine nužne pri karakterizaciji mnogih višekomponentnih tekućih i polutekućih sustava (krema i gelova). Autori Doyle i Carrol [9] dobro su uočili prednosti metode padajućih kapljica, a još bolje njenu laku prilagodljivost mjerenju međupovršinske napetosti. Računali su je uz pomoć tek neznatno promijenjene relacije (1), to jest, po formuli $\sigma = \Delta\rho g V/2\pi r\Psi(r/V^{1/3})$ u kojoj je $\Delta\rho$ razlika gustoća dvije tekućine. Najvažniji dio novog mjernog uređaja je poseban injekcijski pribor (štrcaljka) za pravljenje kapljica. Položaj njegova klipa određuje se i očitava digitalno, što omogućuje korištenje računala. Prema tvrdnji autora, njihova mjerenja σ vrlo su točna, do na $\pm 10\ \mu\text{N/m}$. Za ovaj članak, dakako, najzanimljivije je pitanje kako su autori manipulirali s Harkins-Brownovom korekcijskom funkcijom Ψ. A problem su riješili tako da su najprije nacrtali njen jako uvećan grafički prikaz. Zatim su u koracima od 0.002 za nezavisnu varijablu $r/V^{1/3}$ očitavali podatke o Ψ-funkciji i na kraju ih pohranjivali u memoriju računala. Posebnim programom, a već za vrijeme mjerenja, u račun međupovršinske napetosti interpolirane su odgovarajuće vrijednosti iz tako stvorene baze podataka.

Bez obzira na dizajn eksperimenta i bez sumnje dovitljivoj izvedbi mjernog pribora, možda ipak najviše fascinira činjenica da su i u tako modernim mjerenjma nužno potrebni eksperimentalni podaci dobiveni prije skoro 85 godina. To je doista rijedak primjer i kao takav vrijedan spomena. Sasvim usput, ni vlastiti podaci predstavljeni na sl. 1 punim kružićima nisu novijeg datuma. Potječu, naime, iz mjerenja koja su provedena u Fizičkom praktikumu kasnih šezdesetih godina prošlog stoljeća. Za skicu uređaja vidi [8].

Analitički oblik funkcije Ψ

Cilj ovog poglavlja jest pokazati kako metoda primijenjena u opisanom eksperimentu ima i alternativno, po osobnom mišljenju, praktičnije rješenje: Harkins-Brownovu funkciju izraziti analitički i tako formuli (1) dati egzaktniji karakter. Drugim riječima, povezati Harkins-Brownove eksperimentalne točke nekom krivuljom što jednostavnijeg matematičkog oblika. Zamisao je, očito, jednostavna, ali se njeno ostvarenje pokazalo mnogo kompliciranijim. Jednostavniji načini prilagođavanja nisu pomogli, traganje za nekom poznatijom funkcijom nije dalo rezultata i na kraju je postalo jasno da će zadovoljavajuće rezultate dati samo nelinearno prilagođavanje eksperimentalnih rezultata na neku složeniju funkciju s razmjerno velikim brojem parametara. Postupak je tekao ovako. Najprije je uočeno da lijevi dio krivulje odgovara polinomu trećeg reda, a njen desni dio linearnoj funkciji. Zatim su oba ta dijela međusobno spojena moduliranjem kvazistepeničastom funkcijom za koju je odabran hiperbolni tangens. Rečeno drugačije, pretpostavljeno je da funkcija Ψ ima oblik

$$\Psi = (0.5 + P_1x + P_2x^2 + P_3x^3)[1 - f(x)] + (P_6 + P_7x)[1 + f(x)]. \tag{3}$$

Pritom x stoji umjesta varijable $r/V^{1/3}$, a $f(x)$ je definirana kao $\tanh[P_4(x - P_5)]$. Na prvi pogled ova sedmeroparametarska relacija nije baš uzor elegancije, ali treba imati na umu da se ona upisuje u računalo samo jednom. Nakon toga na nju se može i zaboraviti. Pored toga, sl. 1 pokazuje da dobivena krivulja zaista dobro povezuje eksperimentalne točke, što pokazuju i razmjerno malene pogreške prilagođavanja. Ono je izvršeno uz pomoć programa `ORIGIN 6.0`, a postupak je za parametre dao sljedeće vrijednosti:

$$P_1 = -0.597 \pm 0.006, \quad P_2 = 0.58 \pm 0.02, \quad P_3 = -0.18 \pm 0.01, \quad P_4 = 10.1 \pm 0.9,$$
$$P_5 = 1.17 \pm 0.01, \quad P_6 = 0.56 \pm 0.01 \quad \text{i} \quad P_7 = -0.181 \pm 0.007.$$

Za korelacijski faktor R^2 dobivena je visoka vrijednost 0.999, a X^2 čitavog postupka iznosi svega $1 \cdot 10^{-5}$. Stvar nije provjerena do kraja, ali čini se da su ove greške manje od uobičajenih eksperimentalnih pri određivanju napetosti površine.

Zaključak

Poznato je da je računski dio inače jednostavne i korisne metode određivanja površinske ili međupovršinske napetosti povezan s čisto empirijskim funkcijama od kojih je Harkins-Brownova eksperimentalno određena s najvećom točnošću. Njezina dostupnost samo u obliku tablice ili ilustrativne krivulje čini mjerenje netočnim i neprivlačnim. Kao kontrast, u ovoj se noti predlaže formula koja čitav postupak uvelike olakšava, pogotovo ako je mjerni pribor potpomognut računalom. Formula je dobivena nelinearnim prilagođavanjem Harkinsovih i Brownovih podataka na unaprijed zadanu relaciju sa sedam parametara, a prikazuje je relacija (3).

Literatura

[1] F. X. Eder, *Moderne Meßmethode der Physik*, str. 508, Deutscher Verlag der Wißenschaften, Berlin 1968.

[2] B. L. Worsnop and H. T. Flint, *Advanced Practical Physics for Students*, str. 106, Methuen, London 1951.

[3] R. Shaw, *The Dripping faucet as a Model Chaotic System*, Ariel, Santa Cruz NM 1984.

[4] T. Schmidt and M. Marhl, *Eur. J. Phys.*, **18** (1997) 377.

[5] H. Perrot, *J. Chim. Phys.*, **15** (1917) 154.

[6] W. D. Harkins and F. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919) 499.

[7] F. Kohlrausch, *Lehrbuch der Praktischen Physik*, 16 Auflage, str. 246, B. G. Teubner, Berlin 1927.

[8] M. Paić, *Fizička mjerenja II dio*, str. 19, Školska knjiga, Zagreb 1951.

[9] P. J. Doyle and B. J. Carrol, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **22** (1989) 431.