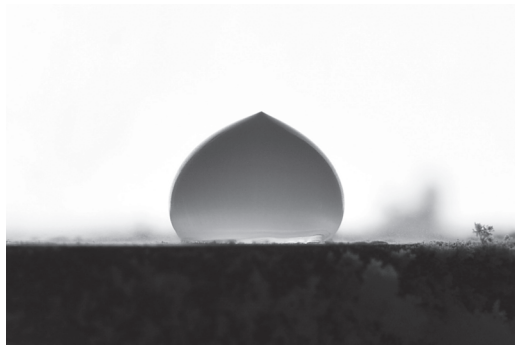


Fenomen kreiranja konusnog oblika na vrhu zaleđenih kapljica rastvora alkohola

Kada se kapljica vode postavi na površ temperature niže od 0°C , proces zamrzavanja se odvija odozdo nagore, i vrh kapljice postepeno dobija konusni oblik. Ovaj fenomen se javlja kod tečnosti gustine manje od gustine vode. Fenomen je posmatran za kapljice od smeše vode i etanola. Kapljice zapremine $10\text{--}30\ \mu\text{L}$ mikrolitarskom pipetom su postavljane na bakarnu površ temperature -40°C , koja je bila u kontaktu sa tečnim azotom. Proces zamrzavanja je fotografisan, na osnovu čega je praćena promena oblika kapljica. U zavisnosti od koncentracije etanola u smeši od koje je napravljena, kapljica se leđi na različite načine i različitim brzinama. Pri koncentracijama etanola od 0 do 5%, klasteri molekula etanola su mali, što pospešuje heterogenu strukturu, pa je to najverovatnije razlog za raznovrsnost oblika zamrznutih kapljica. U opsegu 5–13% etanola ne mogu se uočiti specifični oblici kao u prethodnom slučaju, ali je primećena stepena zavisnost smanjenja konusnog ugla pri povećanju koncentracije. Kapljice sa „izbočenim” vrhovima karakteristične su za poslednji interval, 13–17%, s učestalošću jednom u dvadeset zaleđenih kapljica. Pri koncentracijama većim od 17% fenomen konusnog vrha nije konstatovan.

Uvod

Ako se dobro provodna površina ohladi do temperature ispod -20°C , postavljanjem kapljice vode na nju, dolazi do zamrzavanja kapljice u kratkom vremenskom roku. Kapljica postavljena



Slika 1. Kapljica destilovane vode, zapremine $10\ \mu\text{L}$ i širine manje od $4\ \text{mm}$, nakon potpunog zaleđivanja na bakarnoj površini temperature -40°C .

Figure 1. Distilled water drop, with a volume of $10\ \mu\text{L}$ and width less than $4\ \text{mm}$, after complete freezing on a copper surface temperature of -40°C .

na hladnu površ, zbog načina zamrzavanja, postepeno dobija konusni oblik (slika 1). Pošto je temperatura ploče niža od temperature vazduha koji okružuje sistem, zamrzavanje se odvija odozdo nagore (slika 2). Tako se javlja fenomen zašiljenja sferoidne površine kapljice. Ovaj rad opisuje rezultate merenja i analize podržane fenomenologijom i teorijom koja je na raspolaganju u literaturi (Schetnikov *et al.* 2015).

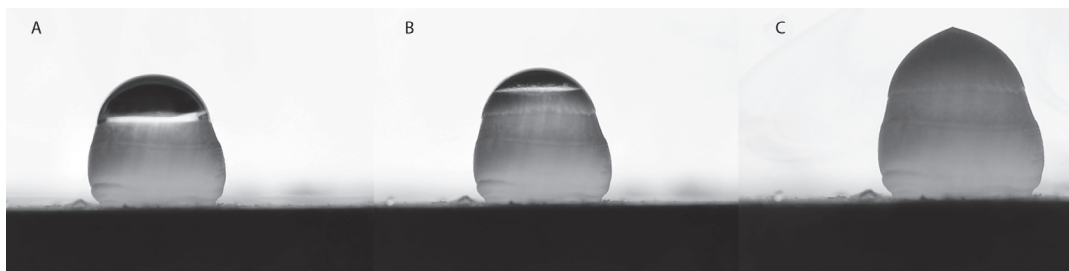
Posmatrajući proces zamrzavanja, koristeći jednačine transfera toplote, autori prethodnih radova su uspeali da pronađu teorijsku zavisnost ugla konusa kapljice u odnosu na gustinu tečnosti u tečnom i u čvrstom stanju koja je potom i potvrđena eksperimentalno za destilovanu vodu (Schetnikov *et al.* 2015). Fenomen je razmatran u nekoliko pokušaja, ali su modeli posmatranih kapljica u nekim radovima bili pogrešno interpretirani. Jedan od netačnih modela podrazu-

Sofija Miljković (1999), Beograd, Mileve Marić Ajnštajn 54, učenica 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu

MENTORI:

Nenad Selaković, naučni saradnik, Institut za fiziku, Beograd

Isidora Rapajić, student Univerziteta na Primorskem, Koper, Slovenija



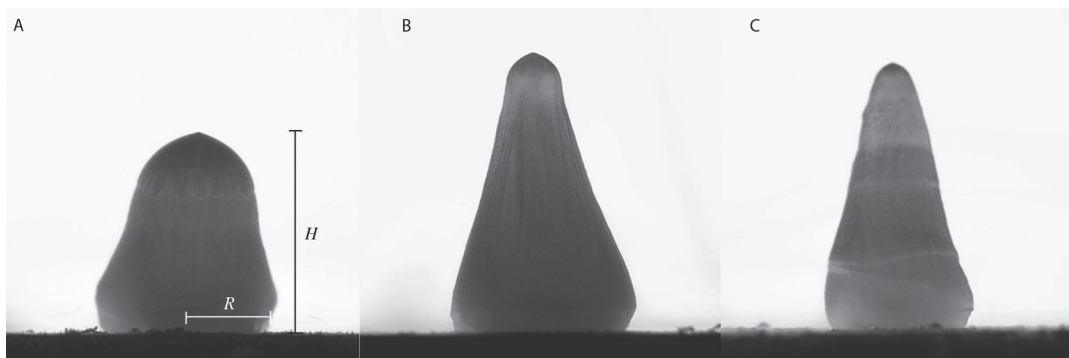
Slika 2. Serija fotografija kapljice koncentracije etanola 1% pri procesu zamrzavanja: na snimcima A–C prikazano je pomeranje zaleđenog fronta tokom vremena.

Figure 2. Photo series of a drop of concentration of 1% in the freezing process, from A to C the development of the icy front over time is shown.

meva da kapljica tokom procesa zamrzavanja ima horizontalan ledeni front koji predstavlja granicu između zamrznutog i nezamrznutog dela kapljice (Sanz *et al.* 1987; Anderson *et al.* 1996; Snoeijer i Brunet 2012). Granična vrednost koeficijenta koji predstavlja odnos zapremine leda i vode u tim radovima iznosila je 0.75. U radu Andreja Šetnjikova i saradnika (Schetnikov *et al.* 2015) postavljena je pravilna teorijska zavisnost koja je primenjiva za vodu koeficijenta 0.917. U pomenutom radu (*ibid.*) određena je vrednost gustine tečnosti, pri kojoj dolazi do fenomena oštrog ugla. Ispitivana je i zavisnost uglova kapljice vode od temperature ploče, prečnika dodirne površine kapljice i hladne površi. Merenjima je ustanovljeno da je ugao konusa $139^\circ \pm 8^\circ$ (Snoeijer i Brunet 2012).

Do sada objavljena istraživanja nisu dala objašnjenje zašto se na vrhu zamrznute kapljice formira konus. Dokazano je da konačan oblik ne zavisi od površinskog napona, ali on sam utiče na glatkoću površine zamrznute kapljice i oštrinu njenog vrha. Takođe je posmatrana i evolucija oblika tokom zamrzavanja (Snoeijer i Brunet 2012; Nauenberg 2016; Schrem i Trope 2016; Marin *et al.* 2014), kao i uticaj strukture podloge na kapljicu (Campbell *et al.* 2015; Eberle *et al.* 2014).

Za razliku od ranijih radova, u kojima je posmatrano samo ponašanje kapljica destilovane vode pri zaleđivanju, u našem eksperimentu je korišćena smeša vode i etanola za ispitivanje ugla konusa kapljice (slika 6), pri nižim gustinama od gustine vode.



Slika 3. Zaledene kapljice iste zapremine dvoprocentnog etanola sa različitim odnosom $H/2R$.

Figure 3. Frozen drops of the same volume with 2% ethanol concentration and with different coefficients $H/2R$.

Metod

Merenja

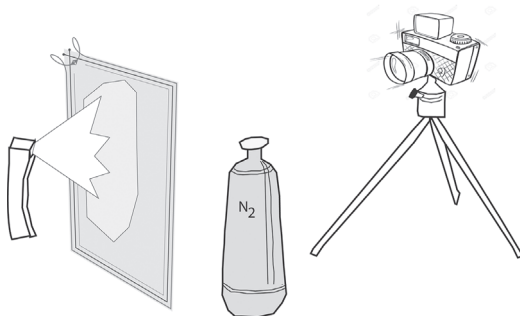
Zapremine kapljice varirane su u opsegu od 10 do 30 mikrolitra, a koncentracija etanola od 1% do 17%. Zbog preciznosti i malih zapremina posmatranih kapljica, koristili smo mikrolitarsku pipetu. Temperatura ploče je varirana u opsegu od -15 do -40 stepeni Celzijusa, ali kako nije uočena jasna zavisnost promene oblika kapljice od temperature, dalje su analizirana samo merenja na temperaturi ploče od -40°C .

Kao izvor niske temperature koristili smo jedan litar tečnog azota koji se nalazio u toplotno izolovanoj posudi. Masivna bakarna šipka je potopljena jednim delom u tečni azot (slika 4), dok se na drugom delu, koji ima horizontalno postolje, postavljaju i zamrzavanju kapljice. Bakar dostiže temperaturu nižu od -40°C , ima osobine dobrog toplotnog provodnika i njegova masivnost omogućava da se temperatura održava konstantnom u dužem vremenskom periodu.

Obrada rezultata

Pomoću kamere Nikon D7100 sa makro-objektivom žižne daljine 105 mm, sniman je tok zamrzavanja i formiranje konusnog oblika kapljica. Parametri pri fotografisanju bili su sledeći: osetljivost ISO = 100, otvor blende $f = 7.1$, ekspozicija je iznosila $1/250$ s. Pri snimanju vodili smo računa o kontrastu kapljice i pozadine. Koristili smo bežično trigerovanje eksternog blica. Između blica i kapljice nalazio se beli papir koji je služio kao pozadina (slika 4). Zbog kasnije obrade vodili smo računa da pri snimanju objekta bude u horizontali s kapljicom, kako bi se dobio vertikalni profil kapljice i sa njega izračunao ugao (slika 5).

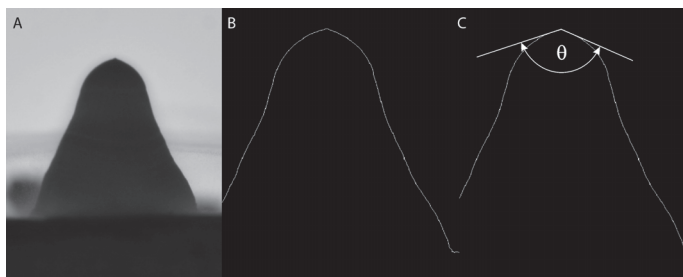
Vremenski period zamrzavanja kapljice, nakon postavljanja na hladnu površ, iznosi iz-



Slika 4. Aparatura, s leva nadesno: bežični blic, zaslon od belog papira, posuda sa tečnim azotom u kojoj se nalazi metalna bakarna šipka i kamera.

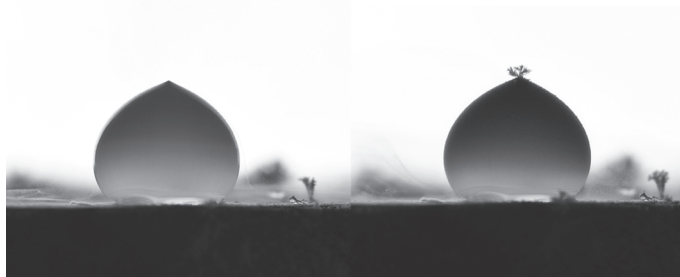
Figure 4. The apparatus consists of, from left to right: wireless flash, white paper, liquid nitrogen container containing metal copper rod and camera.

među sedam i petnaest sekundi. Nakon potpunog zamrzavanja dolazi do kačenja fragmenata, tj. mraza (Enríquez *et al.* 2012), koji je još jedan od posmatranih fenomena (slike 6 i 7). Oštar vrh kapljice se ponaša kao mesto za nagomilavanje vodene pare, koji nakon pet sekundi dobijaju oblik zamrznutog drveta. Na vrhu, zatim i svuda po površini kapljice, kače se kristalici vodene pare. Zaledena površina predstavlja ponor za molekule vodene pare koji su deo smeše atmosferskog vazduha. Kako one nestaju, u blizini te površine dolazi do smanjenja koncentracije koja se popunjava difuzijom iz ostatka zapremine, i tako se transportuju molekuli vode ka površini. Dipolna priroda molekula i njihove interakcije, kao i osobine kristala vodene pare, određuju kako će se ti molekuli međusobno uklapati, i kako će na površini formirati strukture nalik pahuljici snega.



Slika 5. A) slika kapljice koncentracije 17% nakon zamrzavanja; B) kontura iste kapljice; C) traženi ugao.

Figure 5. A) droplet with a concentration of 17% after freezing; B) contour given by image processing of the same drop; C) the calculated angle.



Slika 6. Fotografije kapljice destilovane vode koje su napravljene u vremenskoj evoluciji pre i posle stvaranja „zamrznutog drveta”.

Figure 6. Photos of distilled water droplet which is made in time evolution before and after the creation of a “frozen tree”.



Slika 7. Fotografije kapljice koncentracije 1% etanola koje su napravljene u vremenskoj evoluciji pre i posle stvaranja „zamrznutog drveta”.

Figure 7. Photos of droplet with an ethanol concentration of 1% which is made in time evolution before and after the creation of a “frozen tree”.

Kako bi se precizno odredio ugao konusa na vrhu, pri snimanju fotografija potrebno je fotografisati kapljicu pre nego što fragmenti počnu da se formiraju. Slika kapljice sa fragmentima nije pogodna za obradu, jer tada kristalici zaklanjaju ugao koji se meri. Takođe, način ispuštanja kapljica i temperatura ploče delom utiču na oblik kapljice u zamrznutom stanju, ali se ne može unapred reći koji položaj će zauzeti. U nekim slučajevima zamrznuti front kapljica nije paralelan horizontu bakarne šipke na kojem se ledi, i iz tog razloga proces zamrzavanja se dešava pod izvesnim uglom. Veći ugao rezultira nakrivljenijoj kapljici i njen vrh ne može da se fokusira. Zbog toga takvi snimci takođe nisu pogodni za obradu (slika 8).

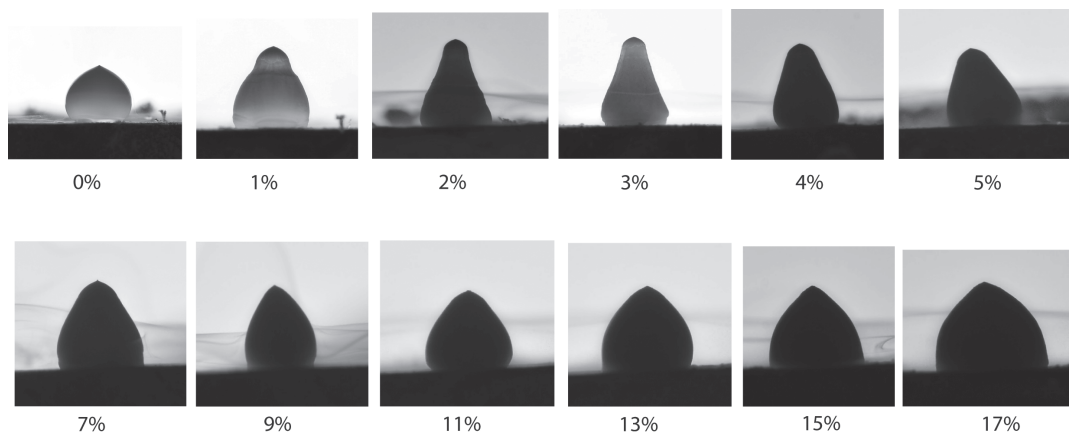
Na slici 9 prikazane su najčešće krajnje strukture zaleđenih kapljica. Primećuje se da u prvim koncentracijama 1–5% postoje izduženiji oblici zamrznutih kapljica, i da se samo kod 2% i 3% koncentracije etanola kapljica pojavljuju slike koje se ne mogu obraditi usled nagnutosti kapljice. Kasnije su razmatrani grafici zavisnosti svih uglova konusa od koncentracije etanola. Merenja su, prema vrednostima koncentracije etanola svrstana u tri grupe, 1–5%, 5–13% i 13–17%, kao i po intervalima odnosa $H/2r$ kako bi pažljivo konstruisali fenomenologiju, a sa time i teoriju koja stoji iza oblika kapljica kakve smo dobili. Ispitivana su ponašanja kapljica na ohlađenim površima i za koncentracije etanola preko



Slika 8. Zaleđena kapljica triprocenatnog etanola koji predstavlja primer odstupanja norme najčešće krajnje strukture zaleđenih kapljica (slika 9) i kod kog nije moguće uspešno izračunavanje $H/2r$; sličan primer netipičnog oblika prikazan je i na slici 3C.

Figure 8. The frozen drop of three-percent ethanol represents an example of the deviation from the norm of the most common finite structure of frozen droplets (Figure 9) and coefficients $H/2r$ cannot be successfully computed; a similar example of an atypical shape is shown in Figure 3C.

17%, ali ispostavlja se da fenomen nije ostvariv za površ temperature od -40 stepeni Celzijusa.



Slika 9. Kapljice smeša vode sa etanolom, prikaz najtipičnijih struktura pri različitim koncentracijama.

Figure 9. Drops of a mixture of water with ethanol, the most typical structures with different concentrations.

Rezultati i diskusija

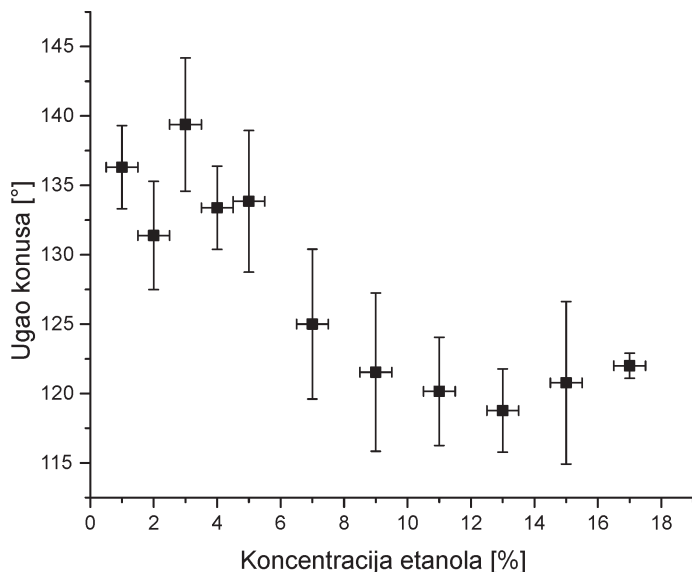
Zavisnost ugla konusa od koncentracije etanola i njegova standardna devijacija vrednosti prikazana je na slici 10. Dobijeni uglovi ne pokazuju tendenciju trivijanog ponašanja sa povećanjem koncentracije alkohola u njima. Greške za ugao konusa pokazuju osetljivost promene ugla na početne uslove eksperimenta. Primeri su: postavljanje kapljica na hladnu površ se ne odvija

istom brzinom, dodirna površina između kapljice i bakarne površi nije ista u svakom merenju itd.

Uticaj gravitacione sile na zaleđivanje kapljica se može opisati preko Bondovog broja:

$$B_0 = \frac{\rho g r^2}{\gamma}$$

gde je B_0 Bondov broj, r je prečnik dodirne površine površi i kapljice, ρ i γ su gustina i površinski napon tečnosti kapljice, g je gravitaciona kon-



Slika 10. Grafik zavisnosti svih uglova konusa, izraženog u stepenima, od koncentracije etil-alkohola, izraženog u procentima.

Figure 10. Graph of the dependence of all angles of the cone, expressed in degrees, from the concentration of ethyl alcohol, expressed as a percentage.

stanta. Pošto je kapljica malih dimenzija, zame-nom vrednosti poluprečnika dobija se da je taj uticaj jako mali i zanemarljiv.

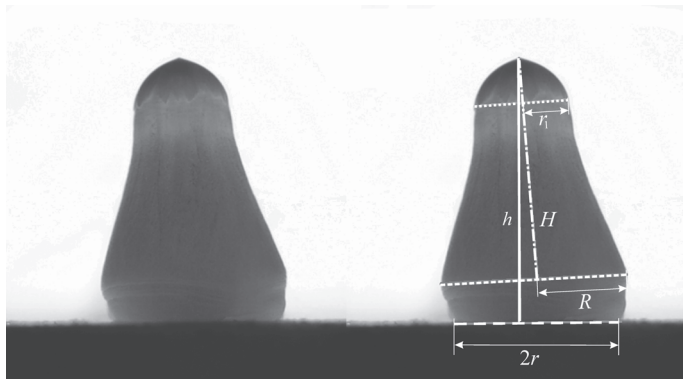
Pored računanja uglova, mogu se posmatrati dobijeni oblici zamrznutih kapljica. Pri zamrzavanju kapljicâ rastvora alkohola dobijaju se strukture koje nisu jednostavne kao kod vode. Na slici 9 su prikazane kapljice svih merenih koncentracija. Kapljice iste koncentracije nisu istog oblika, ali slika pokazuje najčešće, tj. najtipičnije dobijene strukture po određenoj koncentraciji.

Prva grupa – koncentracija etanola od 1% do 5%

U ovom intervalu koncentracijâ su najuočljivija suženja nakon zaleđivanja. Takvi fenomeni nisu primećeni kod kapljica destilovane vode (slika 1). Na slici 10 vidimo da se vrednosti uglova baš u ovom intervalu ne ponašaju trivijalno. Ako izdvojimo jednu od njih i uočimo njene karakteristike (slika 11) možemo izračunati koeficijente koje bi opisivale njen oblik.

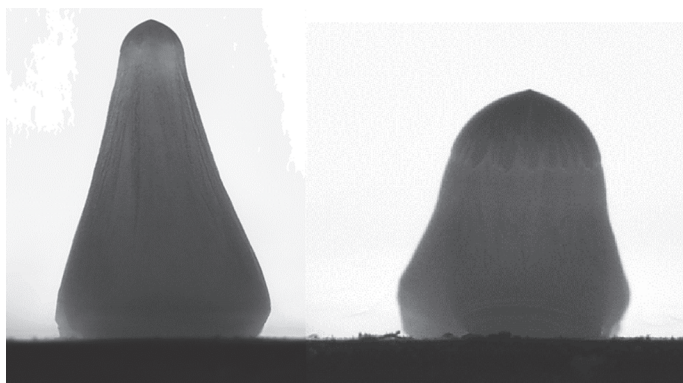
Svaka od izabranih dužina, odnosno ranije navedenih koeficijenata koje opisuju oblik strukture, ima svoje bitne karakteristike koje su slične za kapljice iste ili slične koncentracije (slika 11). Osnova „kape” vrha kapljice, tj. prsten sa skoro vertikalnim stranama ispod vrha, određen je poluprečnikom r_1 . Između tog prstena i prstena sa najvećim poluprečnikom R , površ kapljice je glatka. Kao i kod konusa, glatkoća njene površi je posledica površinskog napona. Obradom fotografija određeni su koeficijenti vezani za pojedinačne slike i poređene su njihove vrednosti prema podeli na kapljice iste koncentracije, potom i iste zapremine. Neki od posmatranih koeficijenata su: $H/2R$, $h/2r$, $R/2r_1$.

Gledano po vertikali, između prstenova poluprečnika R i r mogu se primetiti nabori. Ti slojevi leda se mogu objasniti time što spuštanje kapljica na bakarnu površ nije trenutno. Čim tečnost dođe u kontakt sa podlogom krene da se zamrzava, a ostali deo kapljice koji nekoliko trenutaka kasnije napušta mikrolitarsku pipetu, zadržava se na već zamrznutom delu. Idealni uslovi za postavljanje kapljica nisu ostvarivi.



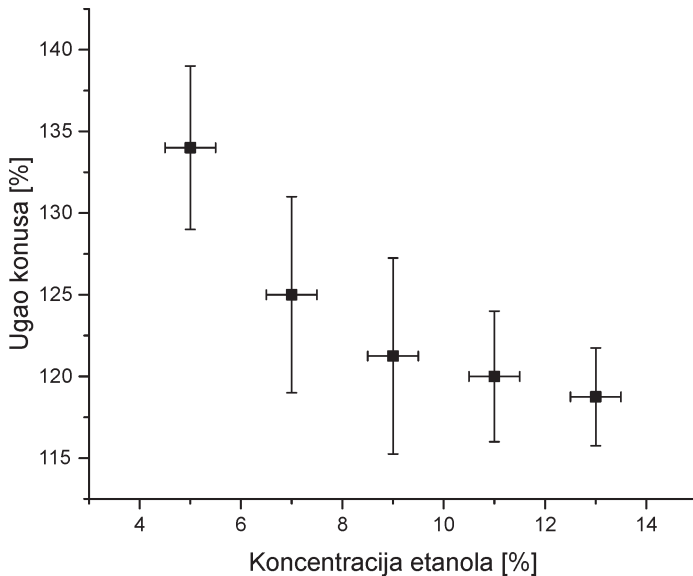
Slika 11. Na kapljici sa 3% etanola su obeleženi parametri koji nam pomažu da okarakterišemo oblik svakog posebnog uzorka.

Figure 11. On the 3% ethanol droplet parameters that assist in the shape characterization of each sample are labeled.



Slika 12. Dve kapljice, koncentracija 3%, koje predstavljaju primer različitih oblika kapljica za koncentracije manje od 5%.

Figure 12. Two drops, with a concentration of 3%, representing an example of various drops for concentrations lesser than 5%.



Slika 13. Grafik zavisnosti ugla konusa kapljica od koncentracije etanola u njima, u intervalu od 5% do 13%.

Figure 13. Graph of the dependence of the angle of the cone droplet on the concentration of ethanol in them, in an interval from 5% to 13%.

Međutim, ispostavilo se da svrstavanje i poređenje kapljica, prema odnosu $H/2r$, nije bilo od koristi. Postoje kapljice približno istih početnih uslova (tj. uslova koji se mogu kontrolisati) i istih uglova, ali različitih koeficijenata (slika 12). To pokazuje netrivijalno kontrolisanje uslova i nepreciznost eksperimenta, i da priroda zamrzavanja rastvora etil-alkohola u makroskopskim slučajevima nije šablonska. Kao što je ranije objašnjeno i pokazano na slici 8, zbog ovakvih neočekivanih struktura koje kapljice zauzmu prilikom zamrzavanja, postoje slučajevi da se fotografije ne mogu obraditi zbog prevelikog nagiba kapljice.

Dobijeni oblici kapljica u intervalu od 1% do 5% imaju još jedno zanimljivo svojstvo. Poređenjem kapljica primećeno je veće izduženje pri nižim koncentracijama etanola. Drugim rečima, povećanjem koncentracije etanola, izduženje kapljica prvo se povećava duž čitave kapljice, a potom smanjuje poprimajući jednostavniji, manje izdužen osnovni oblik, koji je više nalik kapljicama samo sa vodom; ovo je više izraženo pri višim koncentracijama etanola, odnosno drugoj, pogotovo trećoj grupi kapljica (slika 10).

Takođe se mogu primetiti velika odstupanja za svaku vrednost merenih uglova u ovom intervalu. To se može objasniti velikim brojem malih klastera molekula etanola. U radu Ghosh i Bag-

chi (2016) primećen je i analiziran uticaj heterogenih struktura na rastvor etanola.

Druga grupa – koncentracija etanola od 5% do 13%

U ovom opsegu koncentracija kapljice ne prave različite oblike prilikom zamrzavanja kao kod manjih koncentracija. Kapljice s većom količinom alkohola nemaju suženja, ali i dalje se po obliku prilično razlikuju od kapljica vode.

Promene vrednosti uglova su u ovom domenu najveće (slika 13), i one se mogu opisati stepenim zakonom:

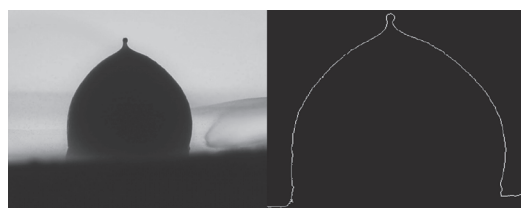
$$\theta = 160.8 \cdot p^{-0.122}$$

gde je koeficijent determinacije $R^2 = 0.9274$. Koliko ovaj stepeni zakon dobro određuje vrednosti ugla sugerise koeficijent determinacije, jer što je bliži vrednosti jedan, tačnija je aproksimacija. Konusni ugao je dat u stepenima, dok je sa p označena koncentracija etanola u procentima.

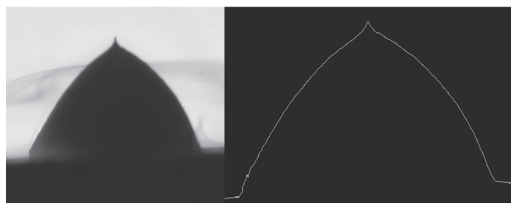
U ovom intervalu koncentracija, veličina klastera molekula etanola se povećava u odnosu na prethodni interval. Zbog toga se makroskopske osobine sistema ujednačavaju (kao što je u ovom slučaju odnos visine i prečnika dodirne površine između kapljice i površi), tako dolazi i do smanjenja standardne devijacije mernih konusnih uglova.

Treća grupa – koncentracije etanola od 13% do 17%

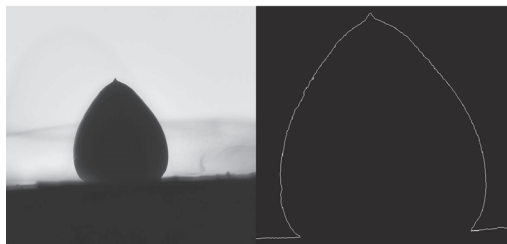
Od 13% do 17% se pojavljuju „izbočeni” vrhovi kapljica koji se ne pojavljuju ni u jednoj grupi do sada. Povećanjem koncentracije ovakvi oblici su sve češći. Za koncentraciju od 13% ovakvi vrhovi približno se javljaju jednom u dva deset merenja. Konture koje se dobiju obradom tako zaleđenih kapljica nisu uračunate u vrednost ugla za ove koncentracije (slika 10). Vrh kapljice je deformisan pojavom tankog filameta, koji nalikuje obliku fontane, i vrednost ugla koji se dobija je manji (slika 14).



a) kapljica od 17% alkohola



b) kapljica od 15% alkohola



c) kapljica od 13% alkohola

Slika 14. Sve češća pojava filameta na vrhu kapljice sa povećanjem koncentracije alkohola; prikazane su slike kapljica od 17%, 15% i 13% sa deformacijama na konusnom vrhu.

Figure 14. Filaments appear more often at the top of the drop with increasing alcohol concentration; pictures of drops with 17%, 15% and 13% ethanol concentrations are shown.

Pri koncentracijama većim od 17% ne dolazi do pojave fenomena konusnog vrha za kapljice postavljene na površ temperature -40°C .

Diskusija

Temperatura mržnjenja koncentrovanog etanola je -114.1°C , a vode je 0°C . Transfer energije kada se voda sobne temperature stavi na hladnu površinu bakra delom potopljenog u azot se odvija jako brzo. Etanol koji se nalazi u toj smeši se ne zamrzava već njegovi molekuli ostaju „zarobljeni” u kristalnoj matrici sa molekulima vode. Nizom eksperimenata (Ghosh i Bagchi 2016) se pokazalo da postoje različiti strukturni režimi u binarnoj mešavini etanola i vode. Niz velikog broja kalorimetrijskih studija (Eberle *et al.* 2014) su potvrdile da se struktura smeše etanola i vode može podeliti u četiri režima. Prelazna tačka između prva dva režima bi bila na koncentraciji od 12%, treća na 65% i četvrta na 85%.

Kapljice koncentracije u opsegu od 1% do 13% pripadaju prvoj strukturi smeše vode i etanola. Kapljice kod kojih se pojavljuju „izbočeni” vrhovi su u intervalu koncentracija 13–17%, i oni pripadaju drugom stadijumu.

Zaključak

U ovom radu smo u funkciji od koncentracije etanola u vodi, proučavali zavisnost veličine i određenih parametara oblika kapljica ove smeše formiranih pri njihovom zamzavanju na temperaturama između tačaka mržnjenja etanola i vode. Razmatrajući uglove konusa na vrhovima kapljica zapaža se tendencija smanjenja tog ugla sa povećanjem koncentracije alkohola.

Tako, u intervalu koncentracija etanola od 0% do 5%, mali klasteri molekula etanola pospešuju heterogenu strukturu. To je najverovatnije razlog za postojanje različitih oblika zamrznutih kapljica, što utiče na određivanje vrednosti konusnih uglova. Zbog toga su, u ovom opsegu koncentracija, najveća odstupanja merenja konusnih uglova.

Za koncentracije od 5% do 12% dolazi do pojave većih klastera molekula etanola što uzrokuje formiranje „tipiziranih” odnosno standardnijih oblika kapljica. Time se pri određivanju uglova konusa dobijaju vrednosti sa mnogo manjim standardnim devijacijama.

Za koncentracije koje su veće od prethodnih, mogu se zapaziti takvi tipizirani oblici kapljica, ali i sa pojavom filamenata koji se stvaraju na vrhu kapljica, u obliku fontane. Jedan od mogućih razloga za to je pojava makroskopskih mreža molekulskih interakcija razmatrane smeše (Ghosh i Bagchi 2016; Eberle *et al.* 2014; Ghosh i Bagchi 2012). Daljim povećanjem koncentracije alkohola i sve češćom pojavom perkolativnih klastera molekula etanola, koji se prostiru duž čitave kapljice, osobine tih smeša se značajnije razlikuju od osobina vode u tom rastvoru. Uzimajući u obzir da je temperatura mržnjenja etanola -114.1°C , a temperatura mržnjenja vode 0°C , perkolativni klasteri se zamrzavaju nakon prethodno očvrnutih delova kapljica koji se sastoje od vode. Zbog toga se stvaranje tih filamenata na vrhu može povezati sa većom verovatnoćom prisustva perkolativnih klastera molekula etanola u konusnom suženju kapljice, i njihovom zakasnelim zamrzavanjem u odnosu na „posudu” koja je formirana od unapred zaleđene vode.

Literatura

- Anderson D. M., Worster M. G., Davis S. H. 1996. The case for a dynamic contact angle in containerless solidification. *Journal of Crystal Growth*, **163**: 329.
- Campbell J. M., Meldrum F. C., Christenson H. K. 2015. Is ice Nucleation from Supercooled Water Insentive to Surface Roughness. *Journal of Physical Chemistry C*, **10**: 1021.
- Eberle P., Tiwari M. K., Maitra T., Poulikakos D. 2014. Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity. *Nanoscale*, **6** (9): 4874.
- Enríquez O. A., G. Marín A. G., Winkels K. G., Snoeijer J. H. 2012. Freezing singularities in water drops. *Physics of Fluids*, **24**: 091102.
- Ghosh R., Bagchi B. 2012. Enhanced density fluctuations in water-ethanol mixtures at low ethanol concentrations: Temperature dependent studies. *Journal of Physical Chemistry B*, **116** (12): 3713.
- Ghosh R., Bagchi B. 2016. Temperature Ddependence of static and dynamic heterogeneities in a water-ethanol binary mixture and a study of enhanced, short-lived fluctuations at low concentrations. *Journal of Physical Chemistry B*, **120** (49): 12568.

Marín A. G., Enríquez O. R., Brunet P., Colinet P., Snoeijer J. H. 2014. Universality of Tip Singularity Formation in Freezing Water Drops. *Physical Review Letters*, **113**: 054301.

Nauenberg M. 2016. Theory and experiments on the ice–water front propagation in droplets freezing on a subzero surface. *European Journal of Physics*, **37**: 045102.

Sanz A., Meseguer J., Mayo L. 1987. The influence of gravity on the solidification of a drop. *Journal of Crystal Growth*, **82**: 81.

Schetnikov A., Matiunin V., Chernov V. 2015. Conical shape of frozen water droplets. *American Journal of Physics*, **83**: 36.

Schrem M., Trope C. 2016. Solidification of supercooled water in the vicinity of a solid wall. *Physical Review E*, **94**: 052804.

Snoeijer J. H., Brunet P. 2012. Pointy ice-drops: How water freezes into a singular shape. *American Journal of Physics*, **80**: 764.

Sofija Miljković

The Phenomenon of Creating a Conical Top of Iced Droplets of an Alcohol Solution

When a droplet of water is placed on a surface with a temperature below 0°C , the freezing process takes place from the bottom upwards and the droplet tip gradually gets a conical shape. This phenomenon occurs in a liquid of lower density than the density of water, and in previous works the behavior of drops of different liquids has not been investigated.

The concentration of the ethanol solution varied in a range from 1% to 17%, and the volume of the droplets ranged from 10 to 30 microliters. Droplets were made with a microliter pipette and placed on a copper surface in contact with liquid nitrogen. Their freezing took 7–15 seconds, while the temperature of copper was constant and reached approximately. The droplets were filmed with a camera with a macro lens during and after freezing.

The droplets are frozen into different shapes when the concentration of ethanol in the mixture,

from which they are made, is changed. This phenomenon has never been recorded before.

In the first interval, with an ethanol concentration of 0–5%, clusters of ethanol molecules are small and, therefore, form heterogeneous structures. This is probably the most likely reason for the existence of different forms of frozen droplets, which affects the determined values of conical angles. The standard deviations of the measurement of conical angles are, therefore, the highest in this range of concentrations.

In the concentration range of 5–13% of ethanol, specific forms cannot be observed as in the

previous range, but the degree of dependence of the reduction of angle on the increase of concentration is observed.

The final interval of 13–17% is characteristic of the occurrence of droplets with “convex” tips, with a frequency of once in twenty frozen droplets. The processing of the images of the resulting cones is not possible, and the angle of the typical droplets, which do not have that particular peak, is increased as we increase the concentration. By increasing concentration above 17% the cone-tip phenomenon does not occur.

