

PRESEK

List za mlade matematike, fizike, astronome in računalnikarje

ISSN 0351-6652

Letnik 24 (1996/1997)

Številka 1

Strani 42-46

Janez Strnad:

ŠE O MPEMBOVEM POJAVU

Ključne besede: fizika.

Elektronska verzija: <http://www.presek.si/24/1284-Strnad.pdf>

© 1996 Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije

© 2010 DMFA - založništvo

Vse pravice pridržane. Razmnoževanje ali reproduciranje celote ali posameznih delov brez poprejšnjega dovoljenja založnika ni dovoljeno.

ŠE O MPEMBOVEM POJAVU

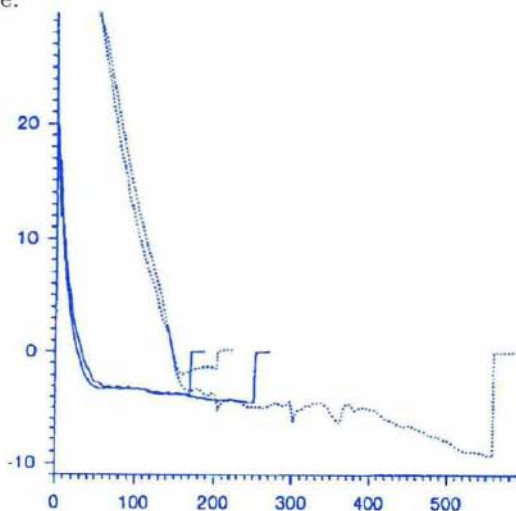
Presek je dvakrat pisal o tem, da naj bi vroča voda zmrznila prej kot hladna. Najprej je opisal merjenja in navedel nekaj mogočih razlag (*Mpembov pojav ali zmrzovanje vroče in hladne vode*, Presek 8 (1980) 24). Pojav so poskusili pojasniti z izhlapevanjem, zaradi katerega se zmanjša masa vroče vode; z boljšim toplotnim stikom posode z vročo vodo s podlago, ker se pod posodo nekaj ledu stali in zopet zmrzne; z raztopljenim zrakom ali ogljikovim dioksidom, ki ga je manj v vroči vodi. Z. Bradač in J. Dobnikar sta v članku *Ohlajanje in zmrzovanje vode* (Presek 20 (1992) 98) poročala o poskusih, pri katerih sta med 21 primeri pri treh zasledila, da je topla voda zmrznila prej kot hladna.

Zmrzovanje vroče vode še vedno zbuja zanimanje. David Auerbach je v članku *Supercooling and the Mpemba effect: When hot water freezes quicker than cold* (American Journal of Physics 63 (1995) 882) zagotovil, da nobena od dosedanjih razlag ne ustreza. Po njegovem mnenju je mogoče pojav pojasniti le s podhladitvijo vode. Podhlajena voda je v metastabilnem kapljevinskem stanju pri temperaturi pod 0°C pri navadnem zračnem tlaku. Motnja iz okolice, na primer tresljaj ob izklopu motorja v hladilniku, povzroči, da voda preide v ravnovesno stanje s tem, da se je del strdi in naraste temperatura na 0°C . Ob Mpembovem pojavu so že omenili podhladitev, tudi Bradač in Dobnikar sta jo, vendar je niso imeli za odločilno. V strokovni literaturi pa je veliko poročil o pomembnosti podhladitve. Podhladitev pod -5°C je nekaj običajnega, celo pri velikih prostorninah, na primer 75 litrov. Manjše prostornine se podhladijo precej bolj, na primer v cevkah do -35°C . Na podhladitev vplivajo poleg prostornine in temperature okolice hrapavost sten, vrtinci, čistoča in koncentracija raztopljenega plina. Bistveno je, da v teh primerih ni mogoče z gotovostjo napovedati temperature, do katere se kapljevina podhladi, preden se začne strjevati, ali časa, po katerem se to primeri.

Auerbach je Južnoafričan, zaposlen na göttingenskem Planckovem inštitutu za dinamiko tekočin, poskuse pa je delal v Perthu v Avstraliji, kjer je leto dni gostoval na inštitutu za raziskovanje vode. Pri poskusih je navadne posodice s prostornino 100 cm^3 iz stekla pireks postavil v termostat s prostornino 10 litrov. V vsako posodico je dal 50 cm^3 dvojno destilirane vode, iz katere je izgnal pline. Za začetno temperaturo je izbral 90°C za "vročo" vodo in 18°C za "hladno". Voda se je začela strjevati ob steni. Zato je na steno nalepil *termistor*, to je polprevodniški element z veliko temperaturno odvisnostjo upora, in z njim zasledoval časovni potek temperature. Izvedel je 52 poskusov z "vročo" vodo in 51 poskusov s "hladno".

Najprej je spreminjal temperaturo termostata. Pri temperaturi termostata med 0°C in -6°C se voda po 12 minutah še ni začela strjevati, pri temperaturi pod -18°C pa se je temperatura vode v posodici ob steni močno spreminjala v odvisnosti od razdalje od stene in se je podhladila le tanka plast ob steni, preden se je voda tam strdila. V nobenem primeru pri tem ni padla temperatura "vroče" vode pod temperaturo "hladne".

To se je včasih primerilo le pri temperaturi termostata med -6°C in -18°C . Na tem intervalu temperature termostata je zasledoval časovni potek temperature vode ob steni posodice. V njem je opazil več območij (slika 1). Na prvem se je temperatura vode ob steni hitro nižala. Na drugem območju je bilo nižanje temperature ob steni precej počasnejše. Pojavil se je namreč tok s hitrostjo nekaj milimetrov na sekundo zaradi odvisnosti gostote vode od temperature, ki je posebno izrazita okoli 4°C , ko je voda najgostejša. V krožnem toku se je hladna voda ob steni dvigala in na sredi posodice spuščala. Upoštevati je treba, da zadeva podatek za temperaturo vodo ob steni posodice in je drugod temperatura vode višja. Na tretjem območju se je temperatura vode ob steni zopet nekoliko hitreje nižala. Tedaj je krožni tok zamrl, ker voda nikjer ni imela več temperature nad 4°C . Nazadnje je temperatura strmo zrasla na 0°C , ko je zmrznil del podhlajene vode.



Slika 1. Auerbachov časovni potek temperature ob steni posodice pri ohlajanju vroče vode (pikčasto) in hladne vode (sklenjeno) za primera, v katerih se je voda začela strjevati najprej in najpozneje. Pri najdaljšem poskusu z vročo vodo je mogoče opaziti tri območja: od 0 do 160 s, od 160 do 400 s in od 400 do 560 s, ko se je voda začela strjevati.

Pri največjem delu poskusov z "vročo" vodo je bila ob steni temperatura T_s , pri kateri se je začela voda strjevati, na intervalu od 0 do -2°C . Pri največjem delu poskusov s "hladno" vodo se je začela voda strjevati na intervalu od -4 do -6°C .

Po časovnem poteku temperature opazovanih pojavov ni bilo mogoče pojasniti, še posebno ne zadnjega podatka za "vročo" vodo. Ali bi lahko vplivalo na izid poskusa, kar se je z vodo dogajalo pred poskusom? Zares s segrevanjem izženemo iz vode pline. Toda potem bi se naj vroča voda z manj absorbiranega plina začela strjevati pri nižji temperaturi. Ali bi lahko voda ponovno absorbirala pline, ko se ohladi? Poskus je pokazal, da se niti voda, v katero so uvajali ogljikov dioksid, ni vedla drugače. To so ugotovili tudi za manj čisto rečno vodo. Ali lahko vpliva na izid, to da postajajo posodice od poskusa do poskusa "čistejše"? Ni bilo mogoče ugotoviti, da bi pomivanje posodic vplivalo na izid.

Relativno število poskusov z "vročo" in s "hladno" vodo glede na temperaturo, pri kateri se je začela voda strjevati

temperatura strjevanja T_s	poskusi z vročo vodo	poskusi s hladno vodo
0 do -2°C	0,41	0,03
-2 do -4°C	0,15	0,22
-4 do -6°C	0,13	0,56
-6 do -8°C	0,10	0,19
-8 do -10°C	0,21	0,00

Odgovore na nekatera od Auerbachovih vprašanj je že pred časom ponudil N. E. Dorsey. Kot vodja državnega urada za standarde ZDA je dolga leta zbiral podatke o lastnostih vode, ki jih je izdal v zajetni knjigi leta 1940. Pri tem je naletel tudi na več nenavadnih trditev, med njimi na to, da segreta voda zmrzne prej kot hladna. Da bi jih pojasnil, je več kot deset let delal poskuse zunaj delovnega časa. Nekateri od njih so primerni za srednješolske laboratorije. O poskusih je poročal v obsežnem članku leta 1948 v manj razširjeni reviji.

Opazoval je zmrzovanje vode v cevkah, ki so bile napolnjene do polovice samo s 3 do 4 cm^3 vode iz različnih virov. Izmeril je temperaturo T_s , pri kateri so se pojavili kristalčki, in ugotovil, da je ležala med -3°C in -20°C . Pri ponavljanju se je znižala po več desetih zaporednih poskusih tudi za deset stopinj. Enak učinek je dalo segrevanje vode pred zmrzovanjem. Domneval je, da so tega krivi praški, mikroskopsko majhni

trdni drobc v vodi. Čim večkrat je voda zmrznila, tem manj učinkovito je postalo površje najučinkovitejših praškov kot jedro, na katerem so se izločili kristalčki. Površinska učinkovitost najučinkovitejših praškov se je zmanjšala tudi ob segrevanju vode. Dorsey je tako že pred Auerbachom opozoril na pomembnost podhladitve, zaradi katere ni mogoče z gotovostjo napovedati izida pri Mpembovem pojavu.

Pri strjevanju je Auerbach opazil dve vrsti pojavov: hitro strjevanje je trajalo le kako sekundo. Pri vodi sta talilna toplota in specifična toplota v takem razmerju, da bi dobili samo led pri tališču, če bi vodo podhladili do -80°C . Pri podhladitvi do -5°C se potemtakem hitro strdi šestnajstina mase vode. Led, ki nastane pri hitrem strjevanju, sestavlja *dendrite* (slika 2). Dendrite ledu obdaja kapljevinska voda in oboje tvori *kašo*.



Slika 2. Dendriti ledu v pohlajeni vodi. Za dendrite je značilno, da so *podobni sami sebi*. Če sliko povečamo v določenem razmerju, dobimo domala enako sliko. Ta lastnost in to, da izidov ne moremo z gotovostjo napovedati, namigujejo na kaos.

V primeru, da se voda začne strjevati pri razmeroma visoki temperaturi, nastane tanka kašasta plast ob steni posodice in tudi ob gladini. Čim nižja je temperatura, pri kateri se začne led strjevati, tem debelejša je kašasta plast. Pozneje se začne premikati meja med ledom in vodo in se strdi še preostala voda v veliko daljšem času več deset minut. Hitrost, s katero se debeli plast ledu na vodi, je prvi računsko obdelal Jožef Stefan, zato govorijo o *Stefanovem strjevanju* in mejo med ledom in vodo imenujejo *Stefanova meja*.

Auerbach je opazil razliko pri potovanju Stefanove meje. Iz vode, ki se je začela ohlajati kot "hladna", so se pred mejo izločali mehurčki plina, zaradi katerih je postal tam led moten in nekako siv. Raztopljeni plin ima torej le neko vlogo, čeprav samo stransko. Iz vode, ki se je začela ohlajati kot "vroča", pa je nastal bel, skoraj prozoren led. Če se je začela strjevati pri nižji temperaturi, je bila plast kašastega ledu debela, a je bila Stefanova meja še blizu stene. V "hladni" vodi, ki se je začela strjevati pri višji temperaturi, pa je bila kašasta plast tanjša, a je bila Stefanova meja dlje od stene. Ker Stefanove meje ni lahko opaziti, so morda nekateri opazovalci napak mislili, da so opazovali Mpembov pojav.

Auerbach je Mpembov pojav opazil pri polovici poskusov pri temperaturi termostata med -8 in -5° (19 poskusov od 36) in pri četrtini poskusov pri temperaturi med -11 in -8°C (7 poskusov od 29) pri prostornini vode 50 cm^3 . Bradač in Dobnikar, ki sta delala poskuse z dvakrat in trikrat večjo maso vode, sta naletela na Mpembov pojav pri dobri desetini poskusov (3 poskusi od 21). Večja masa vode se manj podhladi kot manjša. Pri veliki masi vode ni znatne podhladitve, torej pri jezeru ne bomo opazili tega pojava.

Ob tem, ko vemo vse več o Mpembovem pojavu, vse bolj ugotavljamo, kako je zapleten. Ali se ponuja še en pojav podobne vrste? V ameriških šolah poskušajo ugotoviti, ali se zares v mikrovalovni pečici segreta voda hitreje ohlaja kot voda, segreta na štedilniku. Do zdaj tega z merjenjem ni bilo mogoče podpreti, v okviru napak pa so dobili majhna odstopanja (P. Le Maire, C. Waiveris, *New folklore about water* (Physics Teacher **33** (1995) 432)). Zamisliti bi si bilo mogoče, da v obeh primerih vpliva na ohlajanje to, kar se je dogajalo z vodo pred poskusom. Šibki tokovi v vodi vztrajajo tudi po ves dan in še več.