

5. Dosažené výsledky — diskuse

Naši aparaturu jsme použili k měření zemského magnetického pole. Vzhledem k velké citlivosti přístroje na okolní vlivy (především železné konstrukce, stejnosměrné silnoproudy, elektronika, kovové části oblečení) je nutné měření provádět mimo dosah „civilizace“ a při měření se omezit na minimum potřebného vybavení. Měření jsme prováděli na otevřeném prostranství uprostřed pole. Pomocí dřevěných tyček jsme si vyznačili síť 4×4 bodů ve vzájemné vzdálenosti 25 m. Výsledky jednotlivých měření, průměrné hodnoty v jednotlivých pozicích a průměrné odchylky shrnuje tabulka 17-I (všechny údaje jsou v μT). Průměrné hodnoty naměřené na jednotlivých stanovištích s úpravou podle kalibrace shrnuje tabulka 17-II.

	A	B	C	D
1	19,5	20,9	19,2	20,6
2	23,5	22,3	19,2	20,9
3	22,0	20,9	20,3	20,9
4	22,8	20,9	20,6	18,7

Tabulka 17-II: Průměrné hodnoty H naměřené na jednotlivých stanovištích s úpravou podle kalibrace (v μT)

6. Závěr

Sestrojené zařízení je schopné s uspokojující přesností zjistit vektor intenzity magnetického pole, resp. měřit zemské magnetické pole.

(18) Název: Zmrzlina

Ročník: 8.; 1994 – 1995

Č. úlohy: 9

Text: Získejte experimentálně podchlazenou vodu. O kolik stupňů pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ji dokážete podchládit? Jaký může být rekord v tomto experimentu? Určete bod tuhnutí vody.

1. Úvod — rozbor

Řešení celé úlohy je rozděleno na dvě části — experimentální a teoretickou. V teoretické části je odvozena kritická teplota podchlazení a obyčejný bod tuhnutí vody. V následující části experimentální je uveden přesný popis experimentu spolu s dosaženými výsledky.

Podařilo se nám nalézt exaktní řešení, které přesně popisuje kritickou teplotu podchlazení a teplotu bodu tuhnutí vody. Zajímali jsme se zejména o kritické body a ne o jevy, které nastávají v průběhu podchlazování (např. skelný stav vody), což by však mimo jiné bylo i nad rámec zadání.

Je rovněž velice důležité uvést, že hovořit o jedné jisté kritické teplotě podchlazení je možné pouze při konstantním tlaku, poněvadž při různých tlacích se mění již sama teplota tání i varu, a pak nelze s určitostí hovořit o dosažitelném rekordu v podchlazování, poněvadž bychom došli do zásadního rozporu s dvěma možnými definicemi podchlazené vody — mezi kapalnou vodou s nejnižší možnou teplotou a vodou u níž je nejvyšší možné podchlazení, definované jako rozdíl teploty, při níž voda zmrzne a teploty kritické (viz následující kapitola). Ze stejného důvodu jsme zavrhlí i podchlazování kapiček aerosolu, poněvadž v nich vlivem povrchového napětí dochází ke změně tlaku vody v kapičkách. Druhým problémem v této situaci je měření teploty kapiček, kde na jednu stranu měříme pouze průměrnou teplotu celého objemu (nebo části) aerosolu a na straně druhé mají kapičky při ochlazování různé teploty, s ne výraznými fluktuacemi. Můžeme tedy shrnout, že za řádnou podchlazenou vodu jsme považovali pouze její větší objem v nádobě za normálního tlaku. Lapidárně řečeno takovou, k níž můžeme zcela normálně přijít, „strčit“ do ní ruku, na které nám okamžitě zmrzne (pro objasnění rovněž dále), „zmrzlina“ jedna. Ale skutečně zajímavá „zmrzlina“!

2. Pracovní hypotéza

Při ochlazování vody vzniká její nová fáze.

3. Teoretické řešení

a) Kritická teplota podchlazení

Zkoumejme nejprve důkladně kapalinu a příp. i růst zárodků nové fáze při konstantní teplotě a tlaku (jak bylo podrobně rozebráno v úvodu). Zárodky mohou vznikat z původní fáze buď v celém objemu — pak mluvíme o homogenní nukleaci — nebo v některých energeticky výhodných místech (např. vnitřní povrchy, hranice zrn, dislokace, apod.) — jedná se o nukleaci heterogenní.

Zárodek se od výchozí fáze může obecně lišit Gibbsovým potenciálem na jednotku objemu (značíme g), hustotou, složením a krystalickou strukturou. Nahlíženo prostorově s přihlédnutím k mikroskopické struktuře látky se uskutečňuje změna těchto vlastností při přechodu do oblastí zárodku nikoli skokem, ale ve vrstvě konečné tloušťky, kterou nazýváme fázovým rozhraním. Vlastností rozhraní charakterizujeme v termodynamických úvahách povrchovou energií σ . Změnu Gibbsova potenciálu systému, spojenou se vznikem jednoho zárodku, označíme ∂G .

Na úvod vlastního odvození uvedme vztahy pro základní termodynamické veličiny. Podobně jako v mechanice je práce vykonaná systémem (při zanedbání tření) rovna úbytku potenciální energie a rovnovážný stav může být spojen se stavem minimální potenciální energie, lze ve fenomenologické termodynamice zavést termodynamické potenciály tak, aby (při

vratných dějích) byla práce vykonaná systémem rovna změně hodnoty potenciálu a rovnovážný stav odpovídal jeho extrému. S ohledem na další výklad se soustředíme na dva z těchto potenciálů — volnou energii (značme F) a volnou entalpii G , zvanou též Gibbsův potenciál nebo Gibbsova funkce. Ty můžeme definovat takto:

$$G = H - TS \quad (18.1)$$

$$F = U - TS, \quad (18.2)$$

$$\text{kde } H = U + pV \quad (18.3)$$

Ve vztazích je U vnitřní energie, T je termodynamická teplota v Kelvinech, S je entropie, H je entalpie, p tlak a V objem.

Lze ukázat, že při konstantní teplotě a tlaku mohou v systému probíhat samovolně jen takové procesy, při nichž je změna entalpie nekladná, přičemž ve stavu termodynamické rovnováhy je rovna nula. Jestliže zůstává konstantní teplota a objem, platí obdobné závěry pro F .

Sledujeme-li množství tepla Q , jež systém během přechodu z jednoho rovnovážného stavu do druhého přijal od svého okolí, pak vratné děje, při nichž není třeba uvažovat, jiných sil než tlaku, platí při konstantním objemu:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad V = \text{konst.} \quad (18.4)$$

Ve vztahu se indexy 2, resp. 1, vztahují na konečný, resp. výchozí stav. Obdobně při konstantním tlaku platí:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad p = \text{konst.} \quad (18.5)$$

Pro volnou energii F platí dále tyto vztahy:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v &= -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p \end{aligned} \quad (18.6)$$

V případě tuhnutí jednosložkové kapaliny je možno ∂G rozdělit na dvě složky, z nichž jedna (∂G_g) souvisí s rozdílem volné entalpie na jednotku objemu výchozí fáze g_1 a vznikající fáze g_2 , druhá (∂G_σ) souvisí se vznikem fázového rozhraní. Rozebereme-li podrobně výše a níže uvedené vztahy, je zřejmé, že v oprávněném přiblížení $\partial G \doteq \partial F$ tedy můžeme psát:

$$\partial F = \partial F_g + \partial F_\sigma \quad (18.7)$$

$$\partial F_\sigma = \sigma \cdot S_\sigma \quad (18.8)$$

$$\partial F_g = V_g(f_2 - f_1) \quad (18.9)$$

Ve vztazích V_z a S_z jsou objem a povrch zárodku nové fáze a f_1, f_2 volné energie na objemovou jednotku fáze 1 a 2. Pro výpočet kritického podchlazení budeme uvažovat pouze homogenní nukleaci — to znamená, že zárodky budou vznikat homogenně a budou mít kulový tvar, u kterého je energeticky nejvýhodnější poměr mezi velikostí objemu a povrhu. Můžeme tedy psát:

$$V_z = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{a} \quad S_z = 4\pi r^2 \quad (18.10)$$

Dosadíme-li do předchozího vztahu, můžeme psát pro změnu volné energie:

$$\partial F = \frac{4}{3}\pi r^3(f_2 - f_1) + 4\pi r^2\sigma \quad (18.11)$$

Přitom obecně předpokládáme, že σ je větší než nula, což, jak uvidíme, bude podstatné zejména v odvození kritické teploty a dále předpokládáme, což není nijak neoprávněné, že f_1 ani σ nezávisí na r . Pak jedinou proměnnou je r a druhý člen v (18.11) je rostoucí funkcí s touto proměnnou.

Je vidět, že pro $(f_2 - f_1) \geq 0$ je ∂F monotónně rostoucí funkcí r a neexistuje žádná hodnota r , pro niž by mohlo dojít k samovolnému růstu fluktučních zárodků. K němu může dojít teprve při teplotě, při které $f_2 < f_1$. Označme nyní, bez dalšího vysvětlení, které však bude následovat, teploty, při níž bude $f_2 = f_1$, jako T_c (T_c má význam teploty tání, resp. tuhnutí). Zavedme veličinu Θ vztahem

$$\Theta = T_c - T \quad (18.12)$$

a nazvěme ji podchlazení. Uvažujme dále případ $\Theta > 0$, kdy platí

$$T < T_c \quad (18.13)$$

$$f_2(T) < f_1(T_c) \quad (18.14)$$

Pak první člen na pravé straně je záporný. Z podmínky extrému

$$\left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_{r_{\max}} \quad (18.15)$$

dostaneme derivaci a úpravami podmínku:

$$r_{\max} = \frac{2\sigma}{f_1 - f_2} \quad (18.16)$$

Dosazením (18.16) do (18.11) dostaneme opět úpravami

$$\partial F(r_{\max}) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(f_2 - f_1)^2} \quad (18.17)$$

Abychom zjistili, kdy bude volná energie ∂F rovna výrazu na pravé straně předchozího vztahu, a tedy nastane samovolná homogenní nukleace, je nutné nejprve určit teplotní závislost rozdílu ($f_2 - f_1$). Přibližně ji určíme Taylorovým rozvojem výrazu v závorce podle Θ . Podle jejího tvaru je zřejmé, že vzhledem k naší přesnosti postačí, abychom se omežili na první dva členy tohoto rozvoje, kde první je nulový. Dostaneme podle zásadních termodynamických vztahů

$$(f_2 - f_1) \doteq \left(\frac{\partial(f_2 - f_1)}{\partial \Theta} \right)_{\Theta=0} \Theta = (s_2 - s_1)_{\Theta=0} \Theta = \frac{\Delta H_{th} \Theta}{V_n T_c}, \quad (18.18)$$

kde s_j je entropie na jednotku objemu v dané fázi, H_{th} je molární teplo tuhnutí a V_n molární objem. Nyní se pokusme vyjádřit ∂F pomocí známých veličin. Podle (18.5) a (18.1) víme, že platí:

$$F = U - TS \quad (18.19)$$

$$H = U + pV \quad (18.20)$$

$$F = H - pV - TS \quad (18.21)$$

$$\partial F = \Delta H - p\Delta V - \Delta TS \quad (18.22)$$

Pro teplo systému, které přijal od okolí při konstantním tlaku, platí:

$$\Delta H = Q_p = -Q_l - Q = -C_l m - cm\Delta T, \quad (18.23)$$

$$\text{kde } \Delta T = T - T_c = -\Theta \quad (18.24)$$

Ve vztahu je m hmotnost vzorku, Q_l je skupenské teplo tuhnutí, C_l je měrné skupenské teplo tuhnutí, Q je teplo a c měrná tepelná kapacita. Dohromady můžeme zapsat jako

$$\partial F = cV\rho\Theta + \frac{S_n}{V_n}\Theta - C_l V\rho - p\Delta V \quad (18.25)$$

Toto je tvar rovnice, který byl použit pro konkrétní výpočet podchlazení vody. V je objem krystalického zárodku, ρ je hustota vody, S_n je molární entropie a V_n molární objem. Za V bylo dále dosazeno $(4/3)\pi r^3$, za r pak $(2\sigma)/(f_1 - f_2)$ a konečně za $f_2 - f_1$ byl dosazen vztah (18.18). Po úpravách pak dostaneme vztah s jedinou neznámou, a to s podchlazením Θ . Po dosazení nám vychází teplota:

$$\Theta_{krit} \doteq -43,98 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (18.26)$$

Podařilo se nám vyjádřit kritickou teplotu podchlazení, při které i dokonale čistá voda v dokonale čisté nádobě jistě zamrzne. Musíme však ještě uvážit, že termodynamika je statistická, a tedy nemůže vyloučit vznik tohoto kritického zárodku při teplotě vyšší než je kritická. Nicméně po vzniku tohoto zárodku krystalizace proběhnout nemusí, tento zárodek se může opět „rozbít“. Na druhou stranu platí, že v blízkém okolí nad kritickou teplotou bude

pravděpodobnost vzniku zárodku již dosti vysoká (je popsána exponenciální funkcí závislou na podchlazení). Je však jisté, že výše nalezená kritická teplota podchlazení je oním rekordem, který může být při definovaných podmínkách v experimentu dosažen.

b) *Bod tuhnutí vody*

Skutečnost, že v běžné praxi dochází k fázové transformaci při $T = T_c$, a tedy při $\Theta = 0$, teorie homogenní nukleace neobjasní. Souhlasu s praxí dosáhneme její modifikací, kterou je teorie heterogenní nukleace. Ta ukazuje, že přítomnost cizí fáze (povrch nádoby, cizí částičky v kapalině, apod.) může vést ke změně celé situace.

Vraťme se nejprve k zavedení „kritické“ teploty T_c . Definovali jsme ji jako teplotu, při níž bude volná energie na jednotku objemu u obou fází stejná. Můžeme si nyní položit otázku, co se bude v té době dít v nádobě. Vznikající zárodky již spotřebovávají pouze energii, která je potřebná pro vytvoření povrchu, a nikoli již i pro vytváření svého vlastního objemu. Snadno nahlédneme, že na nepravidelných površích např. stěn nádoby či nečistot v kapalině nalezneme, kde bude pro kapalnou fázi vznik tuhého zárodku energeticky výhodný, poněvadž se tak zmenší energie rozhraní tuhá fáze – kapalina. To vše, když předpokládáme, že povrch tuhé fáze obsazený krystalickým zárodkem je větší než povrch tohoto zárodku ve styku s kapalinou. Touto změnou tedy došlo ke změně velikosti povrchu rozhraní, a tedy i ke změně energie rozhraní.

Nebyla-li však energie pro vznik zárodku nulová či záporná (při podchlazení), pak by po vzniku zárodku, byť i energeticky výhodném vzniku, došlo k následujícímu pochodu. Na nově vzniklém rozhraní krystalický zárodek – kapalina by se začal ustavovat rovnovážný stav s nižší energií na jednotku objemu, což je v této situaci stav kapalně fáze, zárodek by tedy neměl možnost dále vyrůst, jeho povrch by nemohl dále růst, poněvadž by to bylo spojeno s energetickou nevýhodou i pro růst objemu. Celý objem by dále jistě nemohl růst, kapalina by v tomto stavu nemohla zmrznout.

Diametrálně odlišná situace nastává v případě, že jednotkové volné energie se vyrovnaly (přesněji řečeno došlo libovolně k podchlazení, aby růst objemu byl dále libovolně energeticky výhodný). Po energeticky výhodném vzniku zárodku o kritické velikosti (se změnou povrchové energie rozhraní tuhá fáze – kapalina; pro podchlazení o setinu stupně vychází velikost zárodku cca 10 μm , stačí ve vztahu (18.18) dosadit za podchlazení Θ a podle příslušného vztahu vypočítat r_{max}) dochází k další samovolné krystalizaci, ke zmrznutí celého objemu kapaliny při teplotě v mezích přesnosti měření a nehomogenit v rozložení teploty v nádobě s vodou s danými vlastnostmi rovné teplotě kritické (při běžném ochlazování je mezi prakticky libovolnými dvěma od sebe vzdálenými částmi nádoby jistý gradient teploty tuhnutí od teploty kritické; v běžné vodě z nečistotami též dochází i k lokálním nehomogenitám, které jsou způsobeny právě přítomností

cizorodých částic, a které umožňují krystalizaci při navzájem různých teplotách o více než rozdíl kritické teploty a teploty tuhnutí).

4. Experimentální měření podchlazování vody

Pro měření podchlazení vody jsme zvolili aparaturu s primární a sekundární chladicí lázní, v nichž jako kapalně chladicí médium byl použit ethanol, který byl v primární lázni ochlazován vzhazováním kousků suchého ledu. Do sekundární lázně byla vložena nádoba s vodou, která byla pro shlazení vnitřního povrchu vyleptána zředěnou kyselinou fluorovodíkovou, pro vyhlazení povrchu byl rovněž vyleptán teploměr. Používali jsme několikrát destilovanou vodu, kterou jsme těsně před experimentem přepustili přes filtr, a tak jsme ji zbavili všech mikroskopických nečistot. Primární a sekundární lázeň byla použita z toho důvodu, že jsme se snažili zabránit přímému styku suchého ledu s nádobou s vodou, a tak lokálnímu ochlazení výrazně vyššímu než byla teplota měřená teploměrem. Když jsme místo ledu použili kapalně dusík, dosáhli jsme obdobného efektu. Rychlejší ochlazování v našem případě nepřispělo k vyššímu podchlazení, protože teplotní gradient v těchto oblastech je příliš malý, aby konečná rychlost nukleace přispěla k vyššímu podchlazení.

Při podchlazování jsme dosáhli rekordní hodnoty $-8,3$ °C. Vyššího podchlazení jsme nedosáhli, poněvadž naše aparatura nebyla v žádném případě ideálně hladká a všech nečistot jsme se fritou nezbavili.

5. Dosažené výsledky — diskuse

Ke zmrznutí obyčejné vody, s nečistotami, s hrubými stěnami nádoby dojde tedy prakticky (v mezích fluktuací způsobených v tomto neideálním prostředí) při teplotě kritické T_c , kterou lze určit pro danou kapalinu pouze experimentálně, nechceme-li ji určit kruhem, pomocí veličin, které byly na jejím základě odvozeny. Pravděpodobnost zmrznutí se dá zvýšit mícháním, poněvadž pak dochází k pohybu nečistot po celém objemu nádoby, výraznější interakcí všech molekul kapaliny s cizorodou tuhou fází, ke vzniku nehomogenit, které rovněž přispívají ke vzniku krystalizačních zárodků.

6. Závěr

Lze říci, že při ochlazování vzniká nová fáze nejspíše heterogenní nukleací na energeticky nejvýhodnějších nukleačních centrech (např. na hranicích zrn nečistot), případně k tomuto přistupuje heterogenní nukleace na energeticky méně výhodných centrech (např. dislokacích), či při větším podchlazení je to též homogenní nukleace v celém objemu.