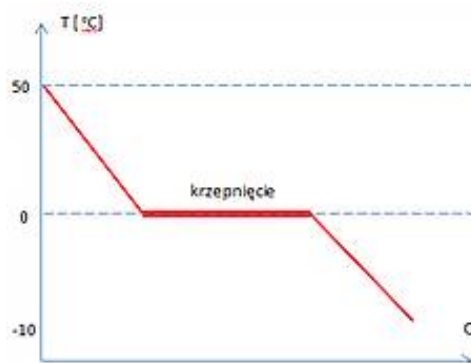


Chciałem opisać swoje eksperymenty dotyczące obserwowania procesu stygnięcia zwykłej wody. Otóż w roku 2010 chciałem przeprowadzić testy mające na celu weryfikację poprawności termometru do budowanej stacji meteo. Wykonałem wówczas sobie czujnik temperatury zewnętrznej bazujący na popularnym termometrze DS18B20 obsługiwany przez mikrokontroler ATmega8. Dane z termometru odczytywane były co sekundę a rejestrowaną wartością była średnia dla każdej minuty. Rozdzielczość zastosowanego termometru to  $1/16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , przy czym dokładność pomiaru temperatury to  $0,5^{\circ}\text{C}$  (w przedziale od  $-10$  do  $+85^{\circ}\text{C}$ ).

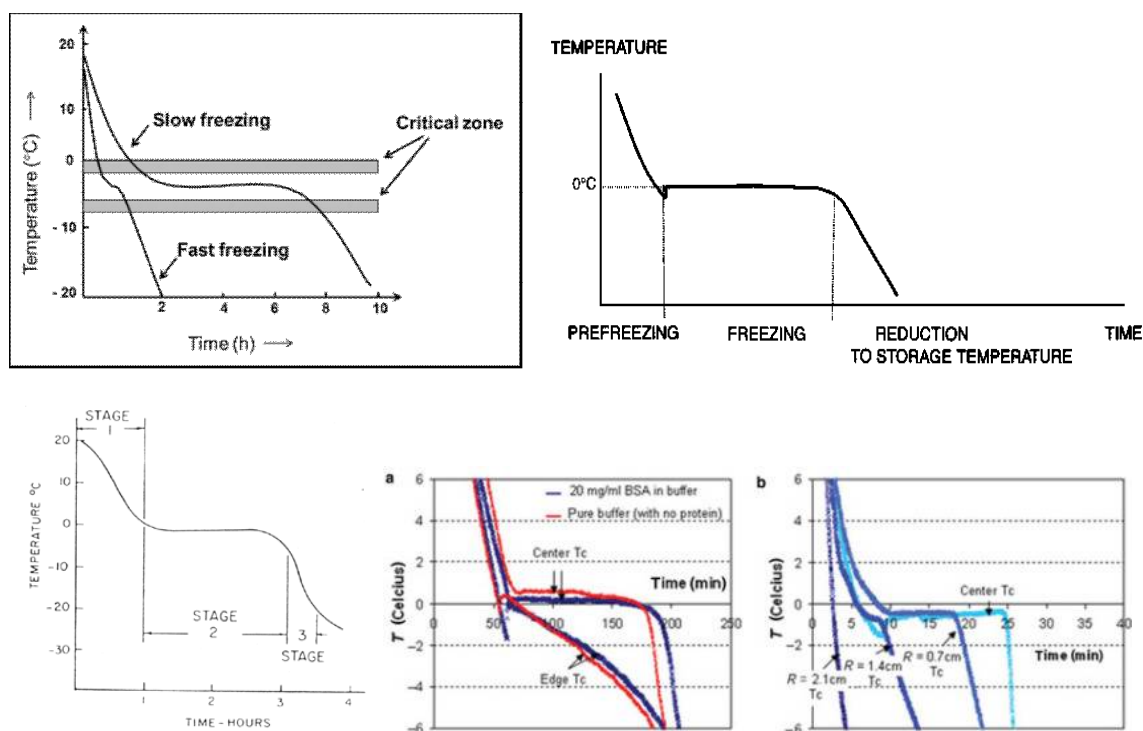
## Planowany przebieg eksperymentu

Oczekiwania dotyczące eksperymentu były „klasyczne” – zamrażamy wodę i sprawdzamy, czy termometr wskazuje w czasie zamarzania temperaturę  $0^{\circ}\text{C}$ . Spodziewany wykres temperatury w pewnym przybliżeniu powinien wyglądać następująco:



rysunek 1

Oczywiście w rzeczywistości na wykresie nie zobaczymy linii prostych, ale spodziewałem się mniej więcej czegoś jak na rysunku 2.

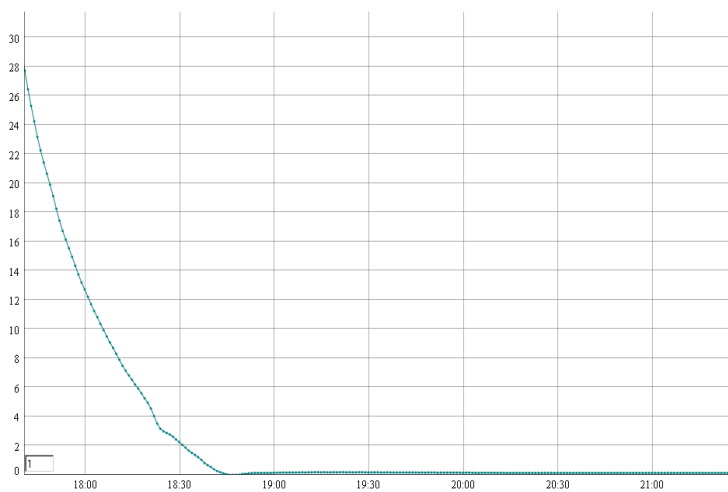


rysunek 2

Nie jestem fizykiem, ale jeszcze ze szkoły pamiętam, że woda ma sobie stygnąć do temperatury krzepnięcia, w stałej temperaturze zamarzać a potem powstały lód stygnie sobie dalej. Dokładnie tak jak na powyższych przykładowych wykresach, nie spodziewałem się żadnych dodatkowych atrakcji (może poza ewentualnym małym przechłodzeniem, chociaż do tego jako dziecko używałem tiosiarczanu sodu z utrwalacza fotograficznego z racji o wiele „lepszego” efektu przechłodzenia).

## Eksperyment 1

Pierwszy eksperyment miał na celu ustalenie, czy mój system pomiarowy oparty o czujnik temperatury DS18B20 wskazuje poprawną temperaturę. W tym celu termometr został włożony do małej plastikowej butelki (~100ml) wypełnionej wodą z kranu. Zimą na balkonie, przy kilkustopniowym mrozie (ok.  $-3^{\circ}\text{C}$ ) woda w butelce powinna zamarznąć a zgodnie z prawami fizyki w czasie zmiany stanu skupienia temperatura powinna być równa  $0^{\circ}\text{C}$  aż do momentu, gdy cała woda zamieni się w lód. Na rysunku 3 widać zmiany temperatury w czasie trwania eksperymentu (oś X to czas a oś Y to temperatura).

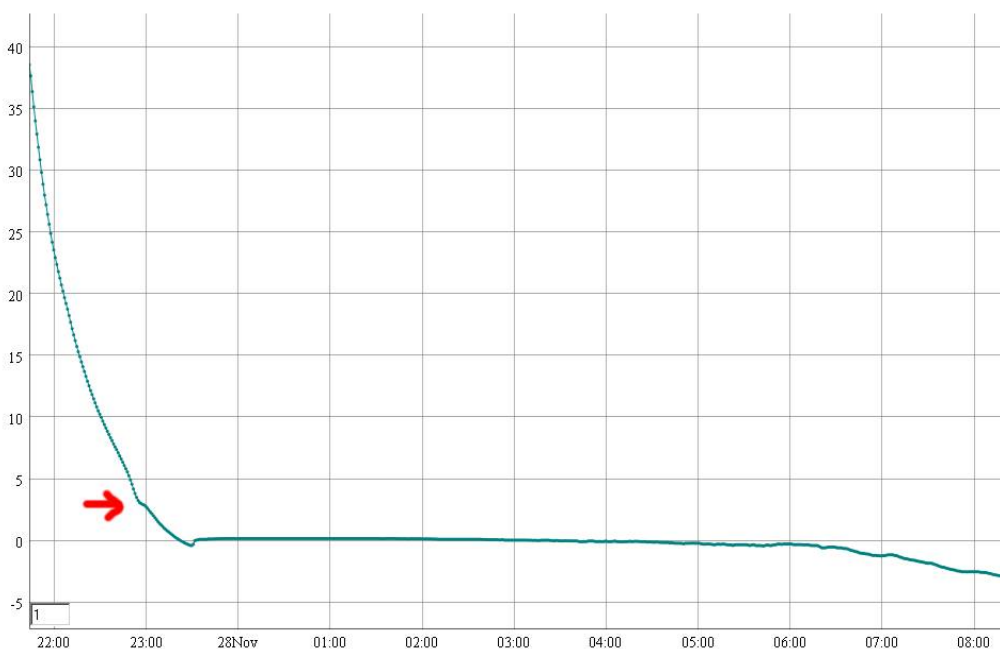


rysunek 3

Jak widać temperatura początkowo spada do  $0^{\circ}\text{C}$ , następnie nieznacznie wzrasta i utrzymuje się na stałym poziomie  $0,125^{\circ}\text{C}$ . Po 54 minutach niezmienniej temperatury  $0,125^{\circ}\text{C}$  eksperyment przerwałem i postanowiłem przeprowadzić go ponownie z wykorzystaniem nie wody z kranu, lecz wody demineralizowanej aby wyeliminować potencjalny wpływ substancji rozpuszczonych w wodzie. Różnica pomiędzy temperaturą zamarzania wody ( $0^{\circ}\text{C}$ ) a zaobserwowaną stałą temperaturą ( $0,125^{\circ}\text{C}$ ) jest mniejsza niż dokładność termometru DS18B20. Widać też, że woda uległa przed zamarznięciem przechłodzeniu. Ciekawa jest natomiast zmiana szybkości stygnięcia wody trochę poniżej  $4^{\circ}\text{C}$

## Eksperyment 2

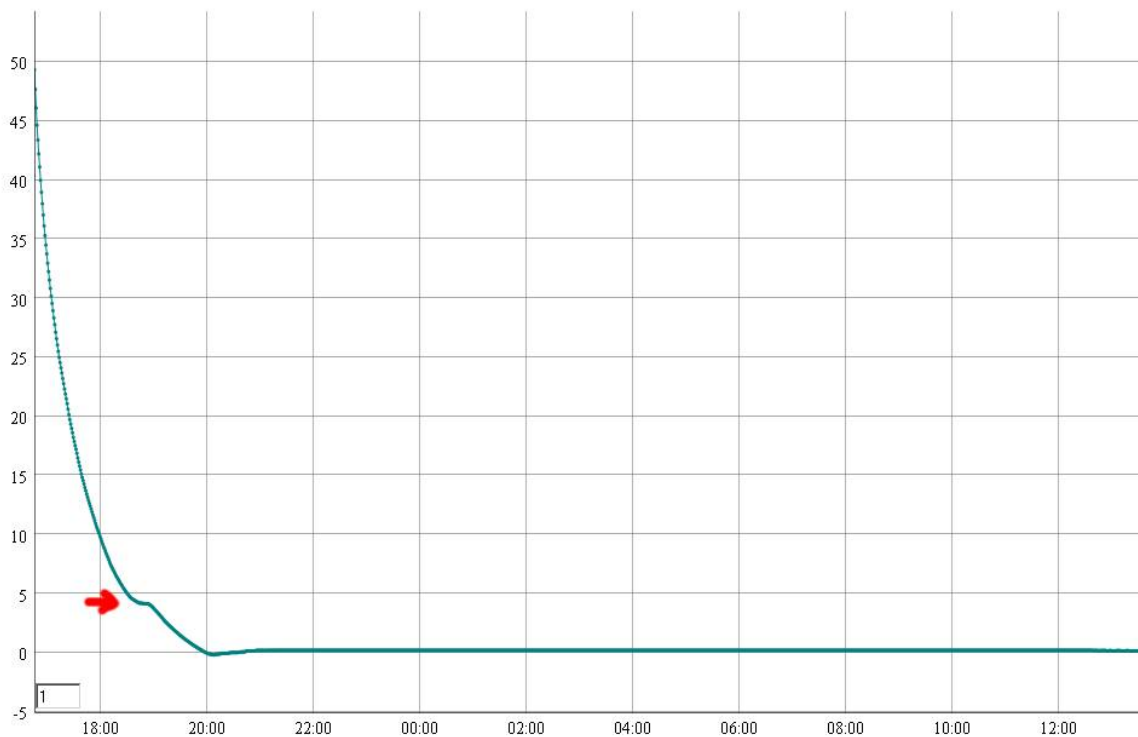
Drugi eksperyment od pierwszego różni się tylko rodzajem wody - tym razem w tej samej butelce była woda demineralizowana. W czasie jego trwania temperatura powietrza spadała od  $-4$  do  $-6^{\circ}\text{C}$ . Na rysunku 4 przedstawiony jest wykres (oś X to czas a oś Y to temperatura) na którym zobrazowane są zmiany temperatury wody w czasie trwania eksperymentu. Jak widać eksperyment został zakończony dopiero po ponad 10 godzinach, kiedy woda całkowicie zamarzła a powstały lód schłodził się do temperatury  $-3^{\circ}\text{C}$ . Przebieg doświadczenia jest podobny do poprzedniego eksperymentu, przechłodzenie jest tu jednak znacznie większe i osiąga wartość  $-0,375^{\circ}\text{C}$ . Stała temperatura widoczna w późniejszym czasie to  $0,1875^{\circ}\text{C}$  i jest ona niezmienna przez 76 minut. W tym przypadku zamrażana była czysta woda można więc przyjąć, że błąd wskazania temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  wynosi  $0,1875^{\circ}\text{C}$ . Ponownie pojawia się też (zaznaczony na wykresie czerwoną strzałką) uskoki w okolicach temperatury  $+4^{\circ}\text{C}$ , co wyklucza jego przypadkowość (ponieważ temperatura otoczenia nie jest stała teoretycznie mogłoby się tak zdarzyć, że akurat w tym czasie było trochę cieplej). Aby dokładniej przyjrzeć się temu uskokowi postanowiłem ponownie zamrozić większą ilość wody demineralizowanej.



rysunek 4

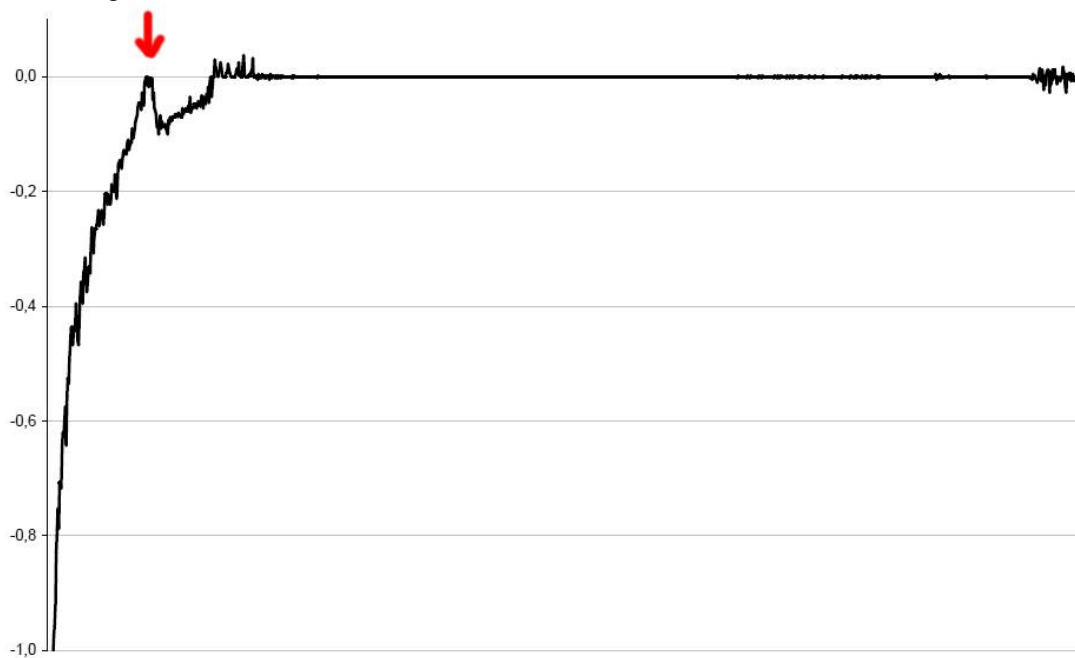
### Eksperyment 3

W trzecim eksperymencie zamrażałem ok. 500 ml wody demineralizowanej w litrowej, plastikowej butelce. Na początku temperatura otoczenia wynosiła  $-3^{\circ}\text{C}$  a pod koniec eksperymentu blisko  $-4^{\circ}\text{C}$ . Rysunek 4 to wykres zmian temperatury w czasie tego eksperymentu z zaznaczoną zmianą szybkości stygnięcia wody w okolicach  $4^{\circ}\text{C}$ .



rysunek 5

Wykres szybkości zmian temperatury w czasie tego eksperymentu widoczny na rysunku 5. Temperatura  $0,1875^{\circ}\text{C}$  utrzymywała się przez 507 minut; ponieważ pomiary odbywają się co 1s daje to 30420 pomiarów z identycznym wynikiem - to musi być temperatura przemiany fazowej wody. Eksperyment przerwałem po 20 godzinach, kiedy temperatura znowu zaczęła spadać. Ponownie widać, zaznaczoną czerwoną strzałką, zmianę szybkości stygnięcia wody w okolicach  $+4^{\circ}\text{C}$  a nigdzie w Sieci nie mogłem znaleźć wytłumaczenia tego faktu ...



rysunek 6

#### **Eksperyment 4**

Z tego eksperymentu nie udało mi się odszukać wykresu, lecz tylko fotografię 7. Tym razem kupiłem 5l wody destylowanej i ją zamrażałem w aluminiowym garnku na balkonie. Przebieg eksperymentu za każdym razem był taki sam, w okolicach  $+4^{\circ}\text{C}$  woda stygła wolniej.



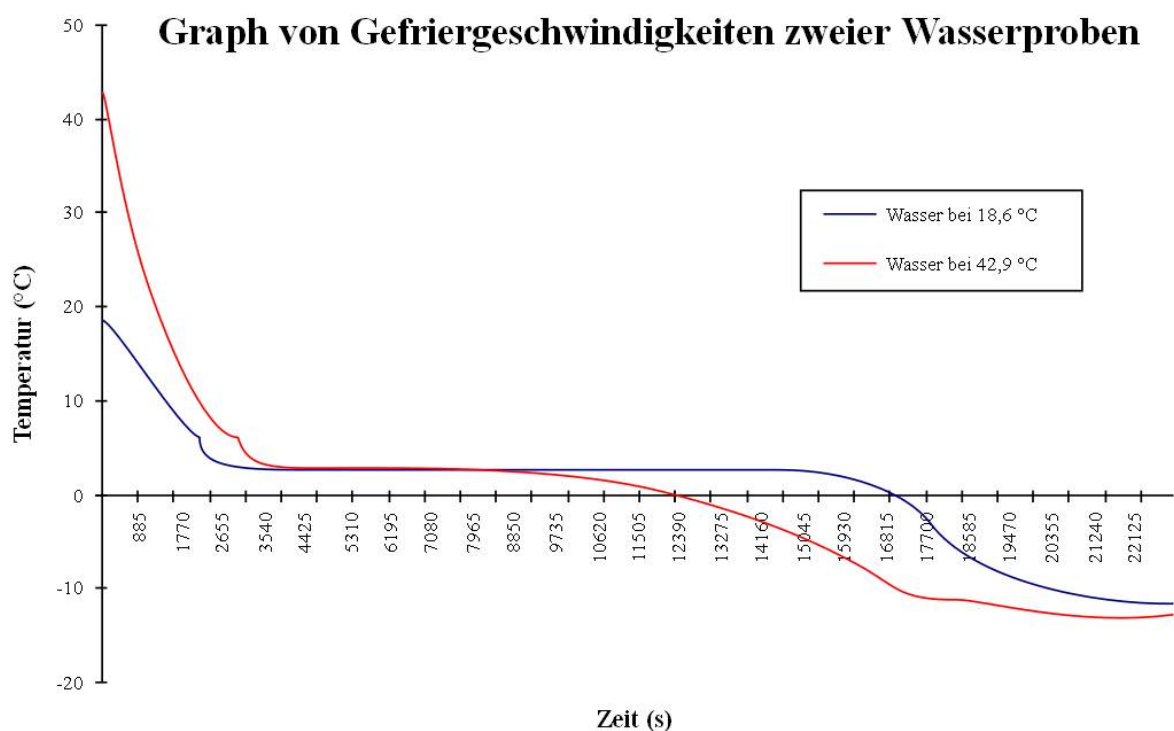
fotografia 7

Opisane powyżej eksperymenty przeprowadziłem w 2010 roku i były one dla mnie pewnym zaskoczeniem. Ponieważ nie udało mi się odszukać w Internecie wyjaśnienia temat był dla mnie cały czas intrygujący. Owszem, już w szkole podstawowej uczymy się o zadziwiających właściwościach wody i o tym, że woda w temperaturze  $+4^{\circ}\text{C}$  ma największą gęstość, dzięki czemu lód pływa po tafli jeziora a rybki dzięki temu nie zamarzają - ale nigdzie nie mogłem znaleźć wyjaśnienia, dlaczego woda przestaje stygnąć ...

Błąd mógł być spowodowany również jakimiś związkami rozpuszczonymi w wodzie (wyeliminowałem to poprzez użycie wody destylowanej) czy też przyczyną mogła być zmiana temperatury zewnętrznej w czasie chłodzenia wody (wyeliminowałem to poprzez wielokrotne powtarzanie doświadczenia). Moje podejrzenia skierowałem też na czujnik temperatury DS18B20 oraz oprogramowanie – może to jakiś błąd sprzętowy bądź programowy?

## Wnioski z eksperymentu

Dlaczego stygnąca woda w okolicach  $+4^{\circ}\text{C}$  stygnie wolniej? Prawdę mówiąc szukałem odpowiedzi w Internecie, lecz mimo starań nie znalazłem. Przedstawione wcześniej na rysunku 2 wykresy nie wykazują opisywanej anomalii w okolicach  $+4^{\circ}\text{C}$ , więc może to jest mój błąd? Nikła jest szansa aby odkryć w stygnięciu wody coś, co jeszcze nie zostało odkryte. Przeoczenie czegoś takiego przez wszystkich wcześniejszych obserwatorów jest bardzo mało prawdopodobne, choć oczywiście kojarzy się to z efektem Mpemby, kiedy to uczeń szkoły średniej z Tanzanii zauważył zjawisko dotyczące zamarzania gorącej wody umykające wcześniej uwadze naukowców. Wspominam tutaj o tym efekcie, ponieważ na niemieckojęzycznej Wikipedii jest bardzo ciekawy rysunek ilustrujący właśnie „Der Mpemba-Effekt”, przedstawiam go na rysunku 11.



rysunek 11

Widać tutaj bardzo wyraźnie, że stygnąca woda przestaje stygnąć w temperaturze  $+4^{\circ}\text{C}$  i nikt się temu nie dziwi. Przyczyna jest więc zapewne powszechnie znana i niemalże niewarta nawet wzmianki. Jednak ja w dalszym ciągu nie mogę odszukać opisu wyjaśniającego zaobserwowane zjawisko. Czasami nie możemy znaleźć odpowiedzi na nasze pytanie, choć wiemy doskonale, że ta odpowiedź gdzieś jest ...

W Wikipedii czytam: „woda nie zwiększa swojej objętości monotonicznie ze wzrostem temperatury w całym obszarze występowania w stanie ciekłym, lecz przyjmuje wartość minimalną dla  $3,98^{\circ}\text{C}$ . W temperaturach niższych od tej wartości objętość wody zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury, co wśród ogółu substancji chemicznych jest anomalią. Zjawisko to spowodowane jest specyficznym kształtem cząsteczki wody oraz istnieniem silnych wiązań wodorowych. Wiązania te nadają wodzie względnie dużą gęstość, a ponadto pękają w obszarze anomalnym, zwiększając nieuporządkowanie wśród cząsteczek, a co za tym idzie, zwiększając również objętość cieczy”. Wspomniane pękanie silnych wiązań wodorowych w obszarze anomalnym nie wymaga jednak jakiegś dodatkowej energii, ponieważ ciepło właściwe wody to zawsze  $4200 \text{ J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$  i nie ma nigdzie wzmianki o innym cieple właściwym przy  $4^{\circ}\text{C}$ . Jest ciepło topnienia, jest ciepło parowania a tutaj nic. Wyjaśnienie musi być więc inne.

Aktualnie największym dla mnie kandydatem na wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska jest następująca moja teoria: ciepło właściwe wody jest stałe i w całej swojej objętości stygnie ona równomiernie, jednak termometr zlokalizowany jest nie „w całej” objętości, lecz w określonym miejscu. Kiedy stygnie woda o temperaturze  $>4^{\circ}\text{C}$  to nad termometrem znajduje się woda cieplejsza a poniżej woda zimniejsza; w przypadku wody o temperaturze  $<4^{\circ}\text{C}$  nad termometrem znajduje się woda zimniejsza a pod termometrem woda cieplejsza. Natomiast przy temperaturze  $4^{\circ}\text{C}$  nie ma w naczyniu wody o innej temperaturze i w całej objętości temperatura jest identyczna. Dlatego też termometr umieszczony np. na dnie naczynia najpierw pokazuje temperaturę najzimniejszej warstwy wody a potem temperaturę najcieplejszej wody w naczyniu. Natomiast przy  $4^{\circ}\text{C}$  nie ma warstwy wody „najcieplejszej” czy „najzimniejszej”, ponieważ następuje właśnie zamiana tych warstw. I to właśnie jest mój kandydat na teorię wyjaśniającą obserwowaną zmianę szybkości stygnięcia wody. Zaskoczony jednak jestem tym, że nigdzie nie mogę znaleźć potwierdzenia mojej teorii ... czyżbym źle szukał?

Marian Gabrowski