

Художник Н. Крашин

Глядя в замерзшую воду

Казалось бы, что может быть проще, чем самое распространенное вещество на нашей планете – вода? Два атома водорода, один кислорода, какие уж тут загадки! Однако иногда появляется ощущение, что поведение гигантских молекул ДНК известно ученым гораздо лучше, чем этой простой молекулы. Взять хотя бы проблему замерзания кипящей воды. Не раз и не два мы писали об этом загадочном явлении, а ответ на вопрос, какая вода замерзает быстрее, горячая или холодная, так и не получен. Причем не получен он в мировом масштабе, о чем свидетельствует статья **Филипа Болла**, известного популяризатора науки (см. «Химию и жизнь», 2005, № 8), опубликованная в апрельском номере журнала «Physics World» за этот год. С любезного разрешения автора приводим здесь эту статью в вольном пересказе.

Из общих соображений следует, что холодная вода замерзнет быстрее, нежели горячая. Это же следует из выведенного Ньютоном закона охлаждения: время, за которое тело остывает, пропорционально разности температур этого тела и окружающей его среды.

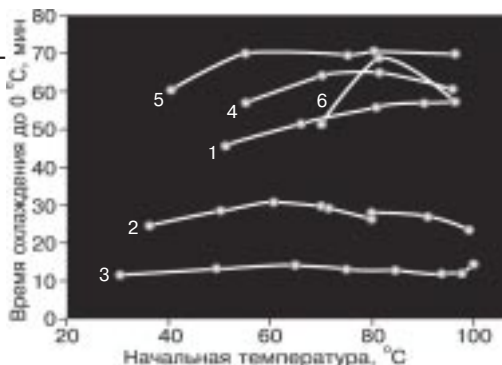
Но почему-то и Аристотель, и Фрэнсис Бэкон, и Рене Декарт утверждали, что горячая вода замерзает быстрее. Эрасто Мпемба из Танзании, будучи учеником средней школы, возможно, не

знал о своих великих предшественниках. Однако современный этап этого многотысячелетнего спора начался именно с того наблюдения, которое он сделал в 1963 году. Более того, обсуждаемое явление так и называется «эффект Мпембы». Опыт же состоял в следующем. Во время школьной лабораторной работы ученики должны были приготовить мороженое: вскипятить молоко, охладить и затем поместить его в холодильник. Опасаясь, что времени для выполнения задания

ему не хватит, Мпемба поставил в холодильник еще горячее молоко, а потом обнаружил, что оно застыло раньше, чем порции мороженого, сделанные его коллегами.

С тех пор одни ученые утверждают, что эффект Мпембы существует, другие же его яростно отрицают. Причем в пользу обеих версий говорят экспериментальные данные: оригинальная особенность эффекта состоит в том, что он проявляется отнюдь не всегда. Как утверждает один из историков эффекта Мпембы Монвеа Джен из университета Южного Иллинойса, ученым гораздо труднее поверить в существование этого явления, чем людям, не учившим физику, поскольку они точно знают, почему оно невозможно. Мпемба первым столкнулся с таким подходом спустя несколько лет после открытия, когда спросил своего учителя по физике, в чем тут может быть дело. «Видимо, это какая-то специальная физика Мпембы, а не общая физика», — отшутился тот.

Эти данные получил Джерл Уокер, разными способами охлаждая воду: 1 — 50 мл в маленьком стакане; 2 — 50 мл в большом стакане; 3 — 50 мл в большом стакане в холодильнике с контролем размораживания; 4 — 100 мл в большом стакане с градусником около дна; 5 — 100 мл в большом стакане, обмотанном пищевой пленкой, с градусником около дна; 6 — 100 мл в большом стакане с градусником наверху



РАССЛЕДОВАНИЕ

К счастью, однажды в школе побывал Деннис Осборн, профессор физики из университета Дар-эс-Салама. И Мпемба обратился к нему с тем же вопросом. Профессор был настроен менее скептически, сказал, что он не может судить о том, чего никогда не видел, и по возвращении домой попросил сотрудников провести соответствующие эксперименты. Похоже, они подтвердили слова мальчика. Во всяком случае, в 1969 году Осборн рассказал о работе с Мпембой в журнале «Physics Education». В том же году Джордж Келл из канадского Национального исследовательского совета опубликовал статью с описанием явления в «American Journal of Physics».

В обоих сообщениях было отмечено, что эффект Мпембы, вообще говоря, хорошо известен людям, не связанным с наукой. Сам Келл, чьи соотечественники имеют огромный опыт наблюдения за замерзанием воды, пишет: «Поговаривают, что машину в мороз не следует мыть горячей водой, поскольку она замерзнет быстрее». Мпемба, в свою очередь, отмечает, что мороженщики в Танзании действительно предпочитают охлаждать в холодильнике горячее молоко, поскольку так мороженое получается быстрее. С другой стороны, публикация 1969 года в «New Scientist» статьи об эффекте Мпембы породила множество анекдотов про то, как труба с горячей водой лопалась на морозе, а холодная вода продолжала течь по своей трубе.

Как бы то ни было, современные исследователи эффекта Мпембы оказались в хорошей компании. Аристотель в 350 году до н. э. писал в своей «Метеорологии»: «Если воду предварительно нагреть, то это скажется на скорости ее затвердевания, поскольку остынет она быстрее». Роджер Бэкон в XIII веке поставил этот результат под сомнение, однако Фрэнсис Бэкон в XVII веке утверждал, что «слегка нагретая вода лучше застывает, чем весьма холодная». А уж кто лучше него понимал в науке об охлаждении! Говорят, что, изучая способы сохране-

ния цыпленка с помощью снега, он подхватил простуду, от которой и умер. Примерно в то же время Рене Декарт тщательнейшим образом изучил процесс замерзания воды, обнаружил аномалию плотности при четырех градусах и отметил, что «вода, которую долго грели, замерзает быстрее, чем всякая другая». (Впрочем, есть мнение, что все это — результат неточного перевода, а на самом деле эти великие ученые ничего такого не утверждали, см. «Химию и жизнь», 2005, № 10. — Примеч. ред.)

Что это было? Плохая постановка эксперимента? Тогда почему никто не может поставить хороший и решить вопрос раз и навсегда? Потому что все не так просто. Первая трудность заключена в самой формулировке проблемы: «горячая вода застывает быстрее холодной». Для большей точности Монвеа Джен предлагает изменить ее. «Существует такая область начальных параметров и такие пары температур, что из двух порций воды с идентичными параметрами и разными температурами первой застынет та, что горячее».

Действительно, существует множество параметров, которые могут сказываться на скорости замерзания. Наиболее очевидные — объем используемой воды, размер и форма сосуда, температура холодильника. Это обстоятельство дает широкий простор для деятельности экспериментаторов, которые, изменяя форму сосудов, объем воды и тип холодильника, способны построить многомерный массив данных, а потом его проанализировать. (Хорошо бы сюда добавить и такие факторы, о которых не любят говорить физики, например параметры солнечной активности. — Примеч. ред.)

Существует также серьезная методическая проблема: что считать точкой замерзания? Появление первого кристалла или полное исчезновение жидкости? «И то, и другое трудно зафиксировать, особенно когда опыт проходит в холодильнике», — говорит Чарльз Найт из американского Национального центра атмосферных исследований.

Видимо, эти сложности привели к тому, что эффект Мпембы остается до сих пор столь же загадочным, как и сорок лет назад. Многие исследователи пытались внести ясность, но ничего путного у них не получилось. Например, в 1977 году Джерл Уокер опубликовал в «Scientific American» заметку с результатами своих опытов по охлаждению воды до 0°С. В некоторых из них эффект Мпембы проявлялся, причем даже воспроизводился, однако порой возникали сильные отклонения от построенных кривых. «Я не могу разрешить возникающие противоречия», — честно признается автор.

А в самом деле, сколь сильно эффект Мпембы противоречит физике? Пабло Дебенедетти из Принстонского университета считает, что несколько. Самое простое объяснение: горячая вода быстрее испаряется и, стало быть, остывает и замерзает меньшим объемом, чем в сосуде с холодной водой. Поскольку скорость испарения зависит от площади свободной поверхности, эту гипотезу можно проверить, поставив опыты с сосудами разной формы.

Другая возможность — влияние растворенного газа, крошечные пузырьки которого способствуют зарождению кристаллов. Казалось бы, в горячей воде газов должно быть меньше — они улетают при кипении. Нет, говорит Дебенедетти, растворимость в воде неполярных газов вроде азота или метана не обязательно монотонно зависит от температуры; может существовать область температур, где она наибольшая. Для проверки этой гипотезы следует работать с дегазированной водой.

Не следует забывать и о роли случайности при зарождении льда в воде — эта жидкость может долго пребывать в переохлажденном состоянии. «Мне пришлось немало времени провести в комнате с температурой 15 градусов мороза, наблюдая за тем, как замерзает вода в формочках для коктейля. Некоторые кубики образовывались уже через пятнадцать минут, а другим и часа было мало. Из-за того что процесс сильно зависит от случайностей,



никак невозможно утверждать, что все эксперименты проходили в одних и тех же условиях», — говорит Чарльз Найт.

В 1995 году немецкий физик Давид Ауэрбах из геттингенского Института жидкостной динамики им. Макса Планка подробно изучил влияние переохлаждения на эффект Мпембы, однако его результаты еще больше запутали дело. Он обнаружил, что горячая вода застывает при более высокой температуре и, значит, быстрее холодной. Однако холодная вода достигает переохлажденного состояния за меньшее время и, таким образом, застывает с большей скоростью, чем горячая. Помимо прочего, его выводы прямо противоречат ранее полученным данным, что горячая вода способна достичь большего переохлаждения. Так, Ноа Дорси из американского Национального бюро стандартов в 1948 году писал, что это происходит из-за уменьшения числа неоднородностей в воде, которые становятся местами зарождения ледяных кристаллов.

Что же касается дальнейших перспектив изучения эффекта Мпембы, то мнения ученых здесь разделились так же, как и по поводу самого существования эффекта. Тот же Найт не собирается ставить новые эксперименты, поскольку они отнимают много сил, а толку от них не получишь. А Дебенедетти считает, что проверка эффекта — отличное поле деятельности для школьников. Самое главное при этом — грамотно поставить эксперименты. «Одно дело, когда сосуд с водой замерзает посреди пустого холодильника и совсем другое — если он зажат между замороженной пиццей и покрытым инеем брикетом мороженого», — говорит ученый.

Конечно, это не престижный эксперимент в области высоких технологий, однако он может пролить свет на загадку, которая насчитывает два тысячелетия. Попробуем?

От редакции: Кстати говоря, зима — самое лучшее время для масштабной проверки эффекта Мпембы. Если среди вас, уважаемые читатели, наберется достаточно энтузиастов, которые смогут поставить эксперименты (причем не только с водой, но и с прочими имеющимися под рукой жидкостями — молоком, чаем, кофе, какао, матэ), составить их подробное описание и прислать протоколы, мы с радостью эти материалы опубликуем. Статьи из «Химии и жизни», где сказано о возможных методических ошибках, выложены по адресу www.hij.ru/mpemba.shtml.

Ледяная особенность русской ВОДКИ



НОУ-ХАУ

Водка находится в стороне от других крепких напитков. Ее водно-спиртовой раствор содержит минимальное количество добавок или не содержит их вовсе. Однако при смешении спирта с водой возникает одна существенная проблема. Давно замечено, что свежеприготовленная водно-спиртовая смесь по вкусу существенно отличается от хорошей водки: в этой смеси преобладают запах и вкус чистого спирта, как будто компоненты раствора существуют сами по себе, в виде неоднородной смеси. Вкус напитка удастся улучшить выдержкой, как это проделывают с виски или коньяком. А нет ли способа без выдержки добиться хорошего вкуса, превратить смесь воды и спирта в однородный раствор?

Взаимодействие этанола с водой — реакция экзотермическая. Тепловой эффект растворения спирта при 18°С для приготовления 1 кг раствора 33%вес. составляет 5,99 кДж. Будем рассматривать формирование водки как равновесную химическую реакцию образования раствора:

$\text{Спирт} + \text{Вода} \leftrightarrow \text{Раствор} + Q$,
где Q — тепловой эффект взаимодействия спирта с водой. В этой реакции мы хотим сместить равновесие в сторону образования конечного продукта — водно-спиртового раствора. Согласно принципу Ле Шателье, если реакция идет с выделением тепла, то, охладив систему, мы смещаем равновесие в требуемую сторону. Так что, если вместо воды взять лед, он окажется не только источником умягченной воды, но и охлаждающим агентом, с помощью которого температуру раствора можно быстро понизить до отрицательной величины и этим сместить равновесие в нужном направлении.

Почему температура смеси льда и спирта становится отрицательной? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим подробнее процесс образования раствора из спирта и измельченного льда в литровом стакане. После смешивания измельченного льда, взятого при 0°С, и этанола, взятого при 20°С, лед начинает плавиться. На это требуется немало тепла, которое он получает, охлаждая всю смесь в стакане. Однако это не

мешает образованию жидкости — спирт замерзает при — 50°С, 49,4%-ный раствор спирта — при — 36°С, а 35,4%-ный — при — 25,7°С. Поэтому температура системы быстро понижается и становится ниже 0: стенки стакана покрываются инеем (рис. 1). Далее формируется трехслойная структура: верхний слой — этанол, средний — лед, нижний — расплав. При этом нижний слой увеличивается за счет уменьшения верхних слоев, а температура системы остается постоянной и отрицательной: стенки сосуда по-прежнему покрыты инеем (рис. 2). Такое распределение по стакану всех трех участвующих в процессе фаз связано с плотностями компонентов, которые имеют следующие значения при 0°С: этанол — 0,80645; лед — 0,917; 50%-ный раствор этанола в воде — 0,922. Когда весь этанол прореагирует со льдом и перейдет в расплав, температура системы повышается, иней со стенок сосуда исчезает, а на поверхности раствора тают последние кусочки льда (рис. 3).

Эффект понижения температуры системы в отрицательную область сразу после смешения компонентов хорошо известен для многих двухкомпонентных систем с участием льда, например для охлаждающих смесей на основе льда и солей. Необходимое условие длительного (до тех пор, пока не растает лед) поддержания постоянной температуры, согласно правилу фаз Гиббса, — невариантность системы, то есть ее число термодинамических степеней свободы должно быть равно нулю. При постоянном внешнем давлении это число ($C_{\text{усл.}}$) определяется по формуле

$C_{\text{усл.}} = K - \Phi + 1$,
где K — количество независимых компонентов системы (в данном



случае $K = 2$), Φ – число термодинамических фаз, из которых состоит система. Чтобы система была невариантной, то есть $C_{\text{усл.}} = 0$, необходимо чтобы $\Phi = 3$.

Этого можно достичь, если смешать этанол и лед без присутствия воды. Только тогда сформируется трехфазная система, причем две жидкие фазы (этанол и образующийся раствор) благодаря промежуточному значению плотности льда будут разделены твердой фазой. Несоблюдение этого условия разрушает специфическую трехфазную систему. Так, например, если добавить к ней воду, лед тотчас всплывает на поверхность, а иней на стенках сосуда растает. Это вполне объяснимо с точки зрения правила фаз Гиббса. Действительно, прили-

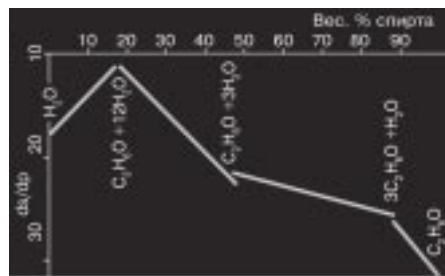
ваемая вода перемешивается с этанолом (верхний слой) и образует с ним раствор. С этого момента в системе присутствуют только две фазы (лед и раствор), и наблюдаемый эффект исчезает.

Здесь затронут лишь один секрет производства русской водки, который мне удалось восстановить в виде патента РФ № 2266951 от 27.12.05. При этом, конечно, следует помнить, что из плохого сырья и плохо очищенного спирта хорошей водки не получится. Стало быть, вода должна быть мягкой, спирт надо делать из ржи и пшеницы, а очищать его желательно березовым углем и молоком. Но обо всем этом истинные ценители конечно же знают.

Кандидат биологических наук
С. В. Ефимов

К вопросу о строении водки

Казалось бы, выпивая рюмку водки, человек принимает внутрь раствор спирта в воде. Однако, если пристальнее приглядеться к диаграмме состояния «вода—спирт», выяснится, что это совсем не так. Первым пригляделся Д.И. Менделеев в своем классическом труде «Исследование водных растворов по удельному весу». Проанализировав собственные результаты измерений удельного веса различных растворов спирта в воде, а также многочисленные данные других ученых, он пришел к выводу, что зависимость удельного веса от концентрации отнюдь не монотонная и ее можно представить четырьмя параболой. Сам график такой зависимости не очень яркий, а вот если изобразить зависимость производной ds/dp , где s – удельный вес, а p – весовая концентрация спирта, то на нем будет ясно видны четыре точки перелома (см. рис.). Поскольку у всякого следствия должна быть причина, такую необычную зависимость можно объяснить наличием в системе «вода—спирт» трех химических соединений: $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ и $3C_2H_5OH \cdot H_2O$.



Прямолнейность производных ds/dp спиртовых растворов, состав которых выражен весовым процентом p

Чтобы убедиться, что это именно устойчивые химические соединения, Д.И. Менделеев провел дополнительные опыты, в частности, по замораживанию гидратов спирта. Вот что он писал по этому поводу:

«Если с переменою температуры остаются все те же определенные соединения, то, допуская нашу гипотезу о природе растворов, должно ждать, что при низких температурах вместо растворов получатся только определенные соединения или их механическое смешение в твердом виде, подобное тем смешениям, какие известны в виде сплавов или, еще лучше, в виде кремнеземистых горных пород природы, между которыми также несомненно определенные химические соединения. Если растворы спирта содержат продукты диссоциации таких соединений, как $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$ и $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, то эти соединения при низкой температуре должны уединяться, а потому... я не мог утерпеть, чтобы не сделать предварительные наблюдения. Были составлены по удельному весу возможно точно два вышеуказанных определенных раствора спирта: 12-водный и 3-водный. В тонкостенных пробирных цилиндрах они были погружены в раствор твердого угольного ангидрида в эфире. Спустя немного времени оба раствора застыли, сперва 12-, а потом 3-водный. Оба были вынуты, расплавлены и вновь погружены в ту же смесь. И опять в прежнем порядке они застыли. При медленном застывании 3-водного раствора получились хорошо образованные прозрачные кристаллы в несколько миллиметров величиной. Таких кристаллов нельзя было наблюдать в 12-водном спирте. По мере нагревания



РАССЛЕДОВАНИЕ

смеси эфира с угольным ангидридом стал плавиться сперва 3-водный спирт, а затем температура дошла до того, что и 12-водный раствор расплавился. При этом температура смеси была около $-18^\circ C$. В смеси льда с солью, когда температура была -17° , оба раствора оставались жидкими, и потому температура плавления или затвердевания 12-водного спирта лежит около -18° , а 3-водного гораздо ниже, вероятно ниже -30° . Оба затвердевали вполне... а плавилась при извлечении из охлаждающей смеси медленно, что указывает на значительное скрытое тепло плавления».

Получается, что жидкость, содержащая 40% об. этанола, достигнув термодинамического равновесия, должна представлять собой отнюдь не спирт в воде, а раствор из 3- и 12-гидратов. А вот удастся ли системе достичь равновесия, зависит от способа ее приготовления: если смешивать быстро, система вполне может оказаться в каком-то неравновесном, а то и метастабильном состоянии. Поэтому свежеприготовленные водка из льда (когда процесс идет медленно) и водка из воды могут различаться по химическому составу.

Кстати, глядя на рисунок, можно узнать кое-что интересное о спиртных напитках. Если принять, что удельный вес чистого спирта равен 0,8, тогда 40% об. соответствуют 32% вес. То есть русская водка лежит в области смеси $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$ и $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$. Китайская водка крепостью 56° содержит 44,8% вес. спирта, то есть представляет собой практически чистый тригидрат. Сербская сливовица с 70% об. помимо тригидрата содержит еще и $3C_2H_5OH \cdot H_2O$. Одно из самых крепких вин, получаемых естественным путем — мадера, — со своими 19% об. оказывается уже в совсем другом фазовом состоянии, его основа — смесь воды и 12-водного спирта, объем которого по мере снижения крепости напитка становится все меньше.

Кандидат
физико-математических
наук
С. М. Комаров