Úloha IV.E ... Vy nečetli, a přesto rozmrazili?

7 bodů; průměr 6,72; řešilo 18 studentů

Obyčejná voda tuhne zhruba při 0 °C *za pokojového tlaku, avšak vodné roztoky mohou tuhnout i při nižších teplotách. Nemrznoucí kapaliny používané pro provoz dopravních prostředků za třeskutých mrazů využívají tohoto principu a ve směsi s vodou posouvají bod tuhnutí o více než* 30 °C *níže. Obvykle jde však o jedovaté látky s dalšími zvláštními vlastnostmi. My si vyrobíme vlastní nemrznoucí kapalinu z netoxické jedlé soli NaCl a vody. Určete teplotu ve vašem*[1] *mrazáku, a pokud je vyšší než* −20 °C *(v opačném případě mu můžete snížit výkon), najděte, jaký je minimální obsah soli ve vašem roztoku, při kterém za této teploty roztok nezmrzne. Vyhodnoťte také přesnost vašeho měření.*

Úvod

Důležitost vyšetřovaného jevu spočívá ve více směrech. Nejen, že se nemrznoucí směsi používají do strojů jako chladicí kapaliny, ale také po takových směsích například chodíme, když nám semišovou obuv znečišťuje posypová sůl na zimní chodníky, a dokonce kolem nás ovlivňují podnebí, když jsou tepelné vlastnosti moří a oceánů pozměněny tajícími ledovci, které zase naopak koncentrace nemrznoucích přísad snižují, protože fungují jako přírodní úložiště sladké vody.

Důvodem pro zmínění teploty −20 °C v zadání je fakt, že přidáváním soli do vody není možno snižovat teplotu tání roztoku neomezeně. Existuje nejvyšší hraniční množství soli, které je možno v daném množství vody rozpustit (tj. mícháním zmizí viditelné krystalky, ale po přisypání další soli už můžete míchat, jak chcete, ale krystalky nikdy nezmizí), které pro čistou vodu činní zhruba 36 g na 100 ml (ověřte si sami!),[2] a to v širokém rozsahu teplot od 0 °C až po zhruba 40 °C. Pokud se dostaneme na tuto hodnotu, roztok je tzv. *nasycený*. Ten má nejnižší teplotu tání: −21,1 °C. Pokud započítáme vliv nečistot a možnou nízkou přesnost měření teplot, bylo by racionální uvažovat −20 °C jako spodní omezení na teplotu vaší mrazničky.

Základní úvaha pro vypracování úlohy spočívá v nalezení nejmenší potřebné koncentrace soli ve vodě, pro kterou daný roztok neztuhne při teplotě vaší mrazničky. Teplota mrazničky může být víceméně jakákoli mezi 0 °C až −20 °C, avšak bylo by rozumné tuto teplotu fixovat a zmínit ji v řešení.

Největším úkolem v této úloze je nalézt jednu dostatečně přesnou hodnotu, a proto ověřuje přemýšlení nad tím, jak lze experiment zefektivnit. Protože pravděpodobně nemáme spoustu zkumavek nebo tolik času pro hrubé otestování velkého množství různých koncentrací, můžeme si pomoci chytrou úvahou. Mám-li k dispozici N nádob a čas třeba jen na $n = 3$ zopakování měření (tj. 3krát připravit roztoky a čekat na jejich úplné ztuhnutí), mohu využít metodu *dělení intervalu*.

Na základě znalosti nasyceného roztoku mohu například zmíněných 36 g/100 ml rozdělit na N-tiny a pro 1. kolo chlazení nechat zchladit na danou teplotu všech N nádob vedle sebe, ve kterých bude postupně $1 \times (1/N)$ až $N \times (1/N)$-koncentrovaný roztok (např. 60 g/ℓ, 120 g/ℓ atd. až po maximálních 360 g/ℓ). Část roztoků na straně méně koncentrovaných ztuhne, a jistě zbudou některé koncentrovanější, které „vydrží“. Pak se stačí jen podívat na koncentraci sousedícího ztuhlého roztoku a vedle něj stále kapalného roztoku, a zúžit rozmezí koncentrací, ve kterých hledáme, na vymezené těmito dvěma. Připravíme tedy roztoky jemněji naměřené (krok

[1] či v jakémkoliv jiném nebo jinak dostupném

[2] SÝKORA, Václav. *Chemickoanalytické tabulky*. Praha: SNTL, 1976.

v koncentraci mezi nimi činí už N^2-tiny z nejvyšší koncentrace), opakujeme proces chlazení. Celkem opakujeme n-krát. Tímto procesem dokážeme již získat velmi přesné výsledky.

Experiment a jeho výsledky

V našem případě zkoumáme chování roztoku NaCl a H_2O při nízké teplotě. Zajímavých výsledků však jistě dosáhneme i použitím doma běžně dostupné kohoutkové vody, která by měla mít obsah předem rozpuštěných látek výrazně méně než 1 g na 100 ml. Stejně tak sůl může být běžná „jodidovaná“, protože množství přísad v ní obsažených je prakticky stopové. V našem případě jsme použili široce prodávanou kuchyňskou sůl Castello, v níž údajně obsah jodu ve formě KJO_3 nepřesahuje tisícinu hmotnostního procenta, a to samé lze tvrdit i o protispékavé látce („éčko“ E536 – hexakyanoželezitan draselný aneb $K_4[Fe(CN)_6]$).

Elektronickým multimetrem jsme změřili teplotu v mrazničce 9krát v průběhu 10 hodin, přičemž teplota vzduchu pomalu kolísala (i 2 °C za hodinu) mezi −10 a −17 °C. Protože však má voda velmi vysokou tepelnou kapacitu oproti vzduchu, je možné, že její teplota bude výrazně stálejší. Vytvořili jsme proto prakticky nasycený roztok soli, kdy jsme do mrazničky na zkoušku umístili zhruba 100 ml vody s více než 40 g co nejvíce rozpuštěné soli (bylo jisté, že jde o nasycený roztok, který neztuhne). Poté jsme teplotu měřili obdobně, ale se sondou teploměru ponořenou v roztoku. Po 7 hodinách se v mezích přesnosti multimetru ukázala být teplota roztoku jako stálých −12 °C, bez ohledu na okamžitou teplotu vzduchu, a tu můžeme také považovat za pro tento experiment efektivní teplotu v mrazničce.

Metodu dělení intervalu jsme provedli pomocí šesti shodných sklenic, které jsme v kuchyni našli. Chlazení jsme opakovali dvakrát, tudíž jsme se mohli dostat na přesnost $1/6^2 = 1/36$ intervalu, pro nějž maximální obsah soli na 100 ml vody činil 35,08 g (vizte tabulku 1) – to znamená přesnost zhruba 10 g/ℓ. Ke všem úkonům byla využita digitální váha DS-22, umožňující měřit nejméně setiny gramu.

Každou sklenici zvlášť bylo nutno zvážit (mezi sebou se lišily řádově o gram), váhu vynulovat, přidat požadované množství soli, váhu opět vynulovat a nato přidat 100 g vody. Tato hmotnost odpovídá přibližně 100 ml vody, avšak vyjadřovat koncentrace jako hmotnostní podíl je také užitečné a v úloze u toho zůstaneme.[3]

V tabulce 1 je přehled všech výsledků. Nejistoty je v tomto případě na místě odhadnout jako odpovídající průměrné míře odchylek od střední hodnoty na displeji váhy při každém pokusu. Tyto odchylky byly vždy vyšší než systematická nejistota váhy samotné. Položme je bez újmy na přesnosti jako 0,05 g.[4]

Dalším faktem, zdokumentovaným v tabulce 1, je velikost nejistoty konečné koncentrace pro každé měření. Dva zvýrazněné řádky dole vymezují interval, ve kterém by se měla nacházet pravděpodobná hodnota pro daných −12 °C, a tento interval je o poznání větší než spočtená nejistota: 22,12 °C − 20,89 °C = 1,23 °C. To také znamená, že měření bylo možno opakovat ještě vícekrát, než by se přesnost výsledku a velikost nejistoty začaly vyrovnávat.

[3] Mezi tímto podílem a známým *hmotnostním zlomkem* je zásadní rozdíl. Hmotnostní zlomek vyjadřuje obsah jako podíl k hmotnosti celého roztoku (voda+sůl), zatímco my zde uvažujeme veličinu rozpustnosti, která je pouze podílem k hmotnosti rozpouštědla samotného.

[4] V našem textu k experimentálním úlohám jste se mohli dočíst, že procentuální nejistota podílu dvou veličin – jako v tomto případě hmotnosti soli a hmotnosti vody pro výpočet koncentrace – je součtem jejich procentuálních nejistot. Tento výsledek je v tabulce přepočítán zpět na absolutní hodnotu nejistoty, aby mohl být napsán k ±. Po zaokrouhlení však všude vychází stejně jako velmi malý.

Tab. 1: Naměřené hodnoty spolu s dopočtenými koncentracemi. Hmotnosti soli nejsou takové hezké násobky zejména kvůli vysoké obtížnosti přesnějšího dávkování pomocí použité lžičky. Čára v polovině odlišuje první a druhé chlazení.

Sklenice	Hm. vody [g]	Hm. soli [g]	Obsah v roztoku [g/100 g]	Zmrzl?
1	100,00	5,91	$5{,}91 \pm 0{,}01$	ano
2	100,00	11,69	$11{,}69 \pm 0{,}01$	ano
3	100,00	17,53	$17{,}53 \pm 0{,}01$	ano
4	100,00	23,46	$23{,}46 \pm 0{,}01$	ne
5	100,00	29,53	$29{,}53 \pm 0{,}01$	ne
6	100,00	35,08	$35{,}08 \pm 0{,}01$	ne
1	100,00	17,50	$17{,}50 \pm 0{,}01$	ano
2	100,00	18,70	$18{,}70 \pm 0{,}01$	ano
3	100,00	19,90	$19{,}90 \pm 0{,}01$	ano
4	101,00	21,10	$20{,}89 \pm 0{,}01$	**ano**
5	100,80	22,30	$22{,}12 \pm 0{,}01$	**ne**
6	100,90	23,50	$23{,}29 \pm 0{,}01$	ne

Závěr

Výsledkem je pravděpodobná hodnota 21,51 g soli (v polovině pravděpodobného intervalu) na 100 g vody s maximální chybou 0,62 g/100 g pro $-12\,^{\circ}\mathrm{C}$. Pro určení požadované koncentrace na řádově desetiny gramu bychom museli provést ještě alespoň jedno kolo chlazení ($36/6^3 \doteq 0{,}2$). Největší obtíží pro srovnání získané hodnoty s jakoukoli tabulkou je fakt, že naše mraznička neudržovala stálou teplotu, kterýžto vliv jsme neověřili častým měřením teplot. V tomto smyslu byla práce ztížena také výkyvy teploty, ke kterým došlo po každém otevření dveří. Dosahovaly i $10\,^{\circ}\mathrm{C}$ a mraznička je posléze odstraňovala vždy alespoň půl hodiny.

Daniel Slezák
dans@vyfuk.mff.cuni.cz

Korespondenční seminář Výfuk je organizován studenty a přáteli MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Katedrou didaktiky fyziky MFF UK, jejími zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/.