



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

MPEMBŮV JEV

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Daniel Doležel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Mauder, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	Daniel Doležel
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Tomáš Mauder, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Mpembův jev

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mpembův jev/Mpemba effect označuje zdánlivě nesmyslnou a paradoxní skutečnost, že teplá voda může zmrznout (tj. změni se skupenství z kapalného na tuhé, změni se v led) dříve než voda studená. Objev tohoto účinku byl zjištěn na střední škole v Tanzánii, studentem Erasto Mpembou, v Africe v roce 1969. Na zdokumentování tohoto jevu bylo provedeno mnoho experimentů s rozdílnými výsledky. Příčiny Mpembova jevu dosud nebyly uspokojivě objasněny. Tato práce se věnuje popisu tohoto jevu, kdy k němu může docházet, jaké jsou pokusy o jeho vysvětlení a posoudit, kde by se dal využít v praxi.

Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je popsat Mpembův jev, kdy k tomuto jevu může dojít a jaké jsou možné příčiny tohoto jevu. Autor práce by měl zpracovat rešerši výzkumů probíhajících v posledních letech a posoudit využitelnost jevu v praxi.

Seznam doporučené literatury:

ÇENGEL, Yunus A. a Michael A. BOLES. Thermodynamics: an engineering approach. 8rd ed. Boston: WCB/McGraw-Hill, 2014. McGraw-Hill series in mechanical engineering. ISBN 978-0073398174.

WAGNER, Craig F. The Mpemba Effect: A Thermodynamic Paradox, Or, why Hell May Freeze Over Sooner Than You Think. Reed College, 2007.

TYROVOLAS, Ilias J. Explanation for the Mpemba Effect. Journal of Modern Physics. 2017, (8), 2013-2020. Dostupné z: doi:10.4236/jmp.2017.812121.

JENG, Monwhea. The Mpemba effect: When can hot water freeze faster than cold? American Journal of Physics. 2006, (74), 514-522. Dostupné z: doi:10.1119/1.2186331.

PŘÍPLATOVÁ, Miroslava. Mpembův jev [online]. Brno, 2008 [cit. 2020-10-22]. Dostupné z: .
Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta. Vedoucí práce Vladislav Navrátil.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá dosud neobjasněnou anomálií vody nazývanou Mpembův jev. Tak je obecně označováno pozorování toho, že horká voda zmrzne dříve než studená za stejných podmínek. V rámci rešerše dominantně anglicky psaných publikací vědců z posledních desítek let byl sestaven celkový přehled problematiky, který by měl čtenáři přinést vhled na to, jak k tomuto na první pohled nesmyslnému jevu přistupovat, jak ho vysvětlit, zda by ho bylo možné v praxi využít a případně jak. I když existuje několik poměrně dobrých teorií, jak by mohlo k Mpembovu jevu docházet, tak vědecká obec zatím žádnou z nich neuznala. A tak bádání probíhá dál. Na nadšené nebo možná i zklamané závěry, které by přinesly jasnou odpověď a tím i možná objasnit potenciální využití, si tedy zatím musíme stále počkat. Naopak se zdá, že namísto toho, aby výzkum řady vědců po celém světě konvergoval k jednotnému výsledku, tak vzniká více a více nových teorií, které přináší široké možnosti dalšího bádání.

Klíčová slova

Mpembův jev, chlazení vody, vlastnosti vody, změna skupenství vody

ABSTRACT

This thesis focuses on so far not cleared up anomaly of water called the Mpemba effect. This term is used for observation of hot water freezing faster than cold water under the same circumstances. By researching dominantly English written scientific publications from last few decades, a complete overview of the whole problem was compiled, which should introduce the nonsense seeming effect, its possible explanations and possible utilization to the reader. Even though several good theories on explaining the Mpemba effect exist, the members of scientific community still have not found an agreement on any of them. Therefore, the search for explanation continues. So far there is no room for enthusiastic or disappointed conclusions as there is no bulletproof theory in sight which would also bring light on possible exploitation of the effect. On the contrary, it seems like the scientists do not seem to converge on a single conclusion, but new theories are popping up introducing new domains of the research.

Key words

Mpemba effect, water cooling, water properties, phase changes of water

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DOLEŽEL, Daniel. *Mpembův jev*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132456>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Tomáš Mauder.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Mpembův jev** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

.....
Daniel Doležel

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Tomášovi Mauderovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce. Dále děkuji všem přátelům a členům rodiny za neutuchající psychickou podporu v těžkých časech.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Popis Mpembova jevu	12
1.1 Historie.....	12
1.2 Teoretický popis chladnutí vody.....	12
1.2.1 Přenos tepla vedením	13
1.2.2 Přenos tepla konvekcí.....	14
1.2.3 Přenos tepla radiací	15
1.2.4 Ochlazování odpařováním.....	16
1.3 Fázové přeměny vody	18
1.4 Matematický popis problému	19
1.5 Paradox?.....	21
1.6 Definice Mpembova jevu.....	22
1.7 Průběh experimentu	22
2 Možná vysvětlení Mpembova jevu	23
2.1 Vnější vlivy v průběhu chladnutí.....	23
2.2 Kontakt s podložkou	23
2.3 Odpařování.....	24
2.4 Rozpuštěné látky	25
2.5 Podchlazení	27
2.6 Konvekce	29
3 Výzkum v posledních letech	32
3.1 Kritický pohled	32
3.2 Vliv vodíkových můstků.....	32
3.3 Mpembův jev mimo vodu.....	33
3.4 Markovianský Mpembův jev a inverzní jev	33
3.5 Simulace na základě granulárních tekutin	34
4 Využití v praxi	35
4.1 Výroba ledu.....	35
4.2 Ledové povrchy zimních stadionů	35
4.3 Výměníky tepla a chladiče.....	36
4.4 Chlazení potravin	36
4.5 Praskání trubek s horkou vodou.....	36
4.6 Využití inverzního jevu	37
ZÁVĚR.....	38
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	40
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK	47

ÚVOD

Jako Mpembův jev je obecně označováno pozorování toho, že původně teplejší voda zmrzne dříve než studená. Na tento paradoxní úkaz upozorňovali autoři napříč historií už od Aristotela. První vědecká publikace na toto téma však vznikla před více než 50 lety. V ní Erasto Mpemba, po kterém je jev pojmenován, a Denis Osborne publikovali výsledky vědeckého bádání, které byly až šokující, a pro které neměli jasné vysvětlení. Tím odstartovali závod na dlouhou trať, který dodnes nemá vítěze. Za desítky let vzniklo mnoho odborných prací, které se zabývaly jevem experimentálně, teoreticky a v poslední době i na bázi simulací. I přesto vědecká obec dosud neshledala jev za objasněný a je tak terčem stále dalšího bádání. I proto je mimořádně zajímavé se problematikou, která se čas od času dostane i do povědomí nevědecké veřejnosti, zabývat.

Tato práce by měla sloužit jako základní vhled do problematiky pro dosud neseznámého čtenáře, který se chce Mpembovým jevem dále zabývat nebo se o něm více dozvědět. Čtenáři poskytuje základní přehled teorie a dějů, ke kterým při chladnutí vody a přeměně v led dochází. Shrnuje základní poznatky historického výzkumu a jeho závěrů, ale také zmiňuje teorie zkoumané v posledních letech, které vznikly s rozvojem moderní vědy. Čtenář by tak po přečtení měl mít základní pojem o tom, jak a proč může k Mpembovu jevu docházet. Cím však práce vystupuje oproti podobným shrnujícím publikacím je to, že se zabývá stále okrajově diskutovaným tématem případného využití Mpembova jevu v praxi, jelikož hlavním cílem vědců je prozatím stále samotné objasnění jevu, hledání vstupních parametrů, které na jeho nastoupení mají vliv a jeho možné replikovatelnosti. Tradičně pokládanou otázkou k jakémukoliv vědeckému výzkumu však bývá: „K čemu je to dobré?“ I na to se tato práce snaží s kritickým pohledem odpovědět.

Práce je členěna do čtyř kapitol. První kapitola obsahuje základní fakta z historie, popis toho, co to vlastně Mpembův jev je, proč je paradoxní a proč je jeho zkoumání značně problematické. Ve druhé kapitole je možné najít důvody, proč by k Mpembovu jevu mohlo docházet. Obsahuje tak výčet možností, které se za desítky let upevnily jako několik základních. Třetí kapitola se pak odděleně zabývá závěry výzkumu z posledních let, kdy se více rozvinula možnost počítačových simulací. Vznikly však i publikace k jevu velmi kritické, které ho zcela zatracují jako vědecký blud. Poslední čtvrtá kapitola odpovídá na otázku možného využití jevu v praxi. Nabízí jak pohled na možné využití jevu v různých formách, tak případy, které zmiňují, že Mpembův jev již využívají. Závěr práce obsahuje celkové zhodnocení problematiky jevu, jaké se zdají být problematické faktory při jeho výzkumu a kam by se měl výzkum ubírat. Dále odpovídá na otázku, zda má výzkum Mpembova jevu praktický význam nebo ne, a kde by se případně dal využít.

1 Popis Mpembova jevu

Tato kapitola by měla čtenáře uvést do problematiky Mpembova jevu z historického hlediska a nastínit potřebné znalosti z oblasti přenosu tepla a fázových přeměn pro jeho zevrubné pochopení. Dále tato kapitola elaboruje nad paradoxností jevu a problematičností jeho zkoumání.

1.1 Historie

Popis Mpembova jevu by neměl postrádat ani jeho poměrně zajímavou historii a příběh. Nejedná se totiž tak docela o objev minulého století, jak by se mohlo zdát podle první datované publikace. Zdá se, že pro některé byl úkaz toho, že horká voda mrzne rychleji než studená běžnou součástí života po celá tisíciletí. První zmínkou toho, že by se tak mohlo dít, naznačuje již Aristoteles ve starověkém Řecku, když ve své knize Meteorologie (zhruba 350 př. n. l.) popisuje, že: „*Fakt, že voda byla předem ohřáta, napomáhá jejímu zamrznání, proto se ochladí dříve. Takže mnozí lidé nejprve dávají vodu na slunce, pokud chtějí, aby zchladla rychleji* [1].“

Dále pak tento jev popsal například i Francis Bacon, když ve svém díle Nové Organon z roku 1620 píše: „*O něco teplejší voda zamrzá snadněji než voda, která je úplně studená* [2],“ své pozorování si však nebyl schopný vysvětlit.

Nejdůležitějším datem historie jevu je však rok 1969, kdy E. B. Mpemba a D. G. Osborne publikovali svůj článek s názvem „Cool?“ [3]. Ten je rozdělen do dvou částí – Otázky a Odpovědi. V první části Mpemba popisuje svůj původní objev z roku 1963, ke kterému došlo, když ve škole vyráběl se spolužáky zmrzlinu. Aby nepřišel o poslední místo v mrazáku, umístil do něj svou směs na bázi mléka ještě za vroucího stavu. Když se po hodině a půl vrátil, aby směs zkontroloval, zjistil, že ta jeho již zmrzla, zatímco směsi jeho spolužáků, kteří nechali směs nejprve vychladnout, nikoliv. Jelikož si nedokázal tento jev vysvětlit, začal se tázat svých pedagogů. Těm se pochopitelně jeho tvrzení zdálo stejně nesmyslné jako všem, kteří by o něčem podobném slyšeli a zdůvodňovali ho pouhým pomatením. Mpemba, který trval na tom, co viděl, sklízel pak několik let posměšky svých spolužáků [3].

První, kdo Mpembovu otázku nezatrátil, byl až doktor Osborne, který navštívil střední školu Mkwawa v Tanzánii, kam Mpemba docházel. Ač nebyl Osborne na otázku proč se něco takového může stát, schopný odpovědět, slíbil, že se tím bude zabývat. Toto zkoumání pak popisuje Osborne ve své části článku – Odpovědi. Nejprve zadal technikovi univerzity Dar es Salaam, aby experiment sám vyzkoušel. Ten skutečně potvrdil, že horká voda zamrzla první, ale entuziasticky dodal, že: „*Budou nadále provádět experiment, dokud nedostanou správný výsledek.*“ Další testy však potvrdily ty předchozí. Osborne tedy provedl se studenty univerzity sérii experimentů, v které se už tehdy snažil přijít na možná vysvětlení a snažil jiná eliminovat [3]. Některé výsledky této publikace jsou zmiňovány v dalších kapitolách.

Objev Mpembova jevu odstartoval v následujících letech výzkum několika desítek vědeckých týmů po celém světě s rozporuplnými závěry. Možnými teoriemi, které by paradoxní jev mohly vysvětlit se věnují kapitoly 2 a 3 této práce. Mezi širší veřejnost se jev dostal v roce 2012, kdy londýnská Royal Society of Chemistry vyhlásila soutěž o nejlepší a nejkreativnější vysvětlení s odměnou 1 000 liber pro vítěze. Soutěž obdržela 22 000 příspěvků a vítězem se stal Nikola Bregović [4]. Ten jev objasňoval především součinností podchlazení vody a konvekce kapaliny způsobené teplotním gradientem [5]. Nicméně ani jeho vysvětlení nebylo pro vědeckou obec postačující.

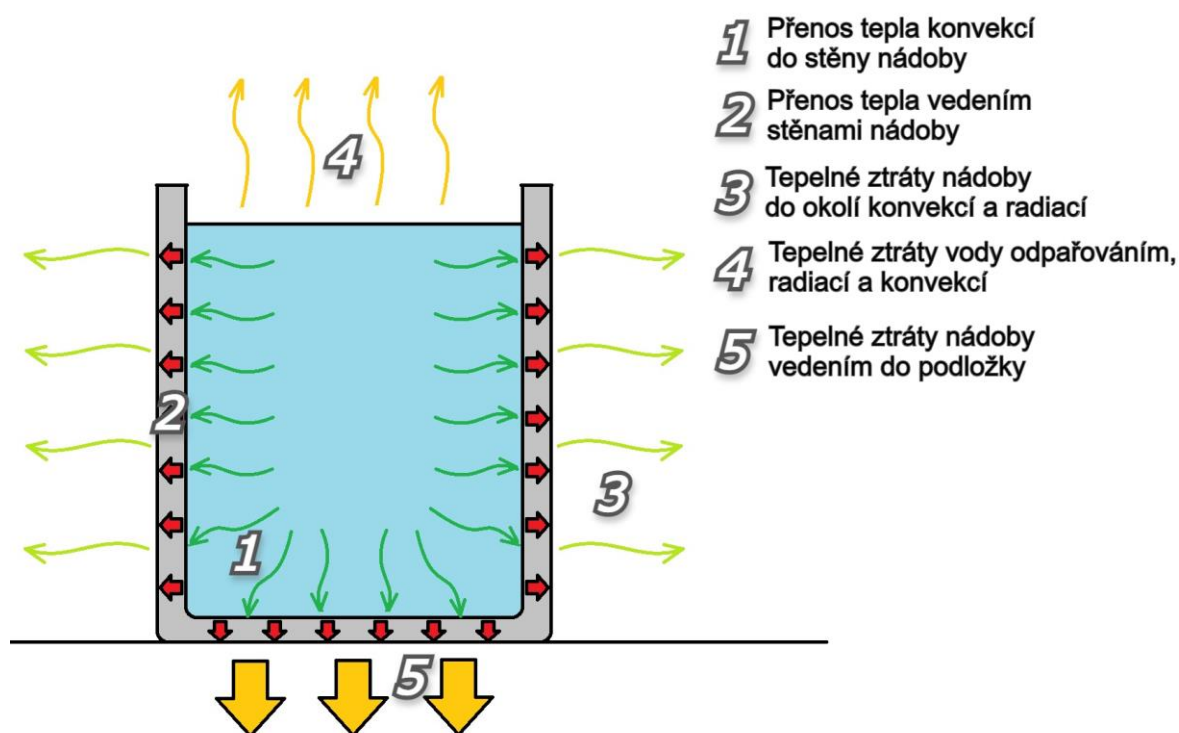
1.2 Teoretický popis chladnutí vody

Pokud jde o popis celého případu chladnutí vody v prostředí pod bodem tuhnutí vody a její následné přeměny na led v čase, pak se zcela jistě jedná o problematiku přenosu tepla, v tomto případě nestacionární. I v případě uvažování toho, že teplota okolí s předávaným teplem zůstává

díky chodu chladicího zařízení přibližně konstantní¹, se teplota kapaliny uvnitř nádoby v čase výrazně mění s tím, jak chladne.

I bez ohledu na stacionaritu, je však problém značně komplexní, jelikož se zde v určitém podílu vyskytují všechny tři mechanismy přenosu tepla, tedy vedení, konvekce a radiace. Navíc ještě dochází k ztrátám tepla vlivem odpařování kapaliny. V dalších podkapitolách je navíc popsána řada parametrů, které se s průběhem chladnutí mění.

Pro ilustrační popis problému je použita zjednodušená původní sestava experimentu podle Osborna [3]. Ta poslouží jako příklad pro následující podkapitoly. Na základě tohoto modelového příkladu by čtenář měl získat základní pojem o mechanismech tepelných ztrát a komplexnosti celého problému, se kterými je potřeba se potýkat v případě snahy o co nejpřesnější matematický popis. Mechanismy přenosu tepla mezi kapalinou, nádobou a okolím jsou znázorněny na obrázku 1.1 včetně popisků. Z tohoto obrázku je dobře patrná celková komplexnost problému.



Obr. 1.1 Mechanismy přenosu tepla a tepelných ztrát chlazení nádoby s vodou

1.2.1 Přenos tepla vedením

Přenos tepla vedením (kondukcí) je založen na neuspořádaném pohybu částic, které mají nějakou kinetickou energii a vlivem srážek s ostatními částicemi dochází k přenosu tepla. K přenosu tepla vedením dochází především v pevných látkách, ale do jisté míry taky v kapalinách a plynech [6]. V ukázkovém případě tedy do jisté míry dochází k přenosu tepla vedením všemi stěnami nádoby a podložkou. Jelikož se ve vnějším okolí nádoby nachází vzduch, pak je v něm vedení tepla zanedbatelné, jelikož je vzduch poměrně dobrým tepelným izolantem. Přenos tepla mezi kapalinou samotnou do stěn nádoby je konán především mechanismem konvekce.

¹ Ve skutečnosti ani ta nezůstává konstantní, jak moc se změní záleží na způsobu ochlazování, regulaci a odvodu tepla.

Přenos tepla vedením se řídí Fourierovým zákonem, jehož rovnice má pro jeden rozměr má tvar:

$$\dot{Q}_\lambda = -\lambda \cdot S \cdot \frac{dT}{dx}, \quad (1.1)$$

kde \dot{Q}_λ je tepelný tok vedením, λ je součinitel tepelné vodivosti materiálu, S je plocha, přes kterou dochází k přestupu tepla, T je teplota a x je obecná souřadnice. V této aplikaci je možné uvažovat konstantní rozložení teploty u spodní stěny, pak lze pro tuto rovinnou stěnu použít vztah dle [6] ve formě:

$$\dot{Q}_{\lambda r} = \lambda \cdot S \cdot \frac{\Delta T_r}{\delta}, \quad (1.2)$$

kde $\dot{Q}_{\lambda r}$ je tepelný tok vedením přes rovinnou stěnu, ΔT_r je rozdíl teplot mezi okraji vrstvy, v našem případě rozdíl teplot mezi vnitřním a vnějším okrajem stěny a δ je tloušťka vrstvy (stěny). Pro tepelný tok válcovými stěnami je pak možné použít vztah odvozený z diferenciální rovnice vedení tepla dle [6] jako:

$$\dot{Q}_{\lambda v} = \lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot h \cdot \frac{\Delta T_v}{\ln \frac{r_{out}}{r_{in}}}, \quad (1.3)$$

kde $\dot{Q}_{\lambda v}$ je tepelný tok vedením přes válcovou stěnu, h je výška nádoby, ΔT_v je rozdíl teplot mezi vnitřním a vnějším okrajem válcové stěny a r_{out} a r_{in} jsou poloměry vnější, respektive vnitřní stěny nádoby. Je nutné poznamenat, že jelikož nejde o stacionární vedení tepla, tak se rozdíly teplot ΔT_r a ΔT_v zmenšují v čase a tím pádem klesají i tepelné toky $\dot{Q}_{\lambda r}$ a $\dot{Q}_{\lambda v}$.

1.2.2 Přenos tepla konvekcí

K přenosu tepla konvekcí (prouděním) dochází nejčastěji mezi tekutinami a povrchem tuhého tělesa. Tento mechanismus je způsoben prouděním, které pevné látky nemohou realizovat, jelikož je k němu potřeba proudící médium [6]. V uvažovaném případě kádinky tedy dochází k přenosu tepla konvekcí jak zvenku, tak zevnitř válcových stěn nádoby, pak jde o konvekci při vnitřním proudění, respektive vnějším. Do jisté míry pak dochází ke konvekci u spodní stěny a u hladiny.

Konvekce se skládá ze dvou dílčích mechanismů. Prvním je kondukce, což je difuzní mechanismus, při kterém je u povrchu tělesa nulová rychlost proudění a dochází tak v podstatě k přenosu tepla vedením. Druhým mechanismem je advekce, kdy jde o makroskopický pohyb tekutiny, tedy proudění, kdy jsou kolektivně molekuly přemísťovány ve velkých objemech [6].

V uvažovaném modelovém případě dochází ke vzniku těchto proudů rozdílnými teplotami tekutin, které se tím pádem liší hustotou a chladnější z nich má vyšší hustotu a klesá, zatímco teplejší s nižší hustotou stoupá vzhůru. V tomto případě lze mluvit o tzv. přirozené konvekci, jelikož nedochází k ovlivnění proudění zásahem zvenčí. Nicméně k nucené konvekci by do jisté míry docházet mohlo vlivem manipulace s chladicím zařízením v průběhu experimentu například otevíráním dveří chladicího zařízení atp., tím by docházelo k ovlivňování proudění média obklopujícího nádobu.

Přenos tepla konvekcí se řídí Newtonovým ochlazovacím zákonem, jehož rovnice má tvar:

$$\dot{Q}_\alpha = \alpha \cdot S \cdot (T_w - T_{\infty 1}), \quad (1.4)$$

kde \dot{Q}_α je tepelný tok konvekci, α je lokální součinitel přestupu tepla, T_w je teplota stěny a $T_{\infty 1}$ je teplota v dostatečné vzdálenosti od stěny. Tuto rovnici je bez problémů možné aplikovat pro rovinné stěny, kterou je například dno, pokud u něj bude docházet k proudění. V uvažovaném modelovém případě dochází k největším tepelným ztrátám konvekci na vnitřní i vnější válcové stěně nádoby. Celkový tepelný tok přes válcovou stěnu v součinnosti s přenosem tepla vedením, které bylo zmíněno v rovnici (1.3) vystihuje dle [6] následující rovnice:

$$\dot{Q}_{(\alpha+\lambda)v} = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot (T_{\infty in} - T_{\infty out})}{\frac{1}{r_{in} \cdot \alpha_{in}} + \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{r_{out}}{r_{in}} + \frac{1}{r_{out} \cdot \alpha_{out}}}, \quad (1.5)$$

kde $\dot{Q}_{(\alpha+\lambda)v}$ je celkový tepelný tok přes válcovou stěnu, $T_{\infty in}$ je teplota uvnitř nádoby v dostatečné vzdálenosti od vnitřní stěny, $T_{\infty out}$ je teplota okolního média v dostatečné vzdálenosti od vnější stěny, α_{in} je součinitel přestupu tepla na vnitřní stěně a α_{out} je součinitel přestupu tepla na vnější stěně nádoby. I v tomto případě teplota $T_{\infty in}$ v čase významně klesá a úměrně se tak snižuje i tepelný tok $\dot{Q}_{(\alpha+\lambda)v}$.

Členy α_{in} a α_{out} je však velmi problematické určit. Jsou totiž závislé na mnoha parametrech, významně však na rychlosti proudění tekutiny. Ta se v uvažovaném modelovém případě bude v čase měnit. Krom toho mohou být odlišné v jiných částech nádoby podle toho, k jak intenzivnímu proudění by docházelo v jednotlivých částech.

1.2.3 Přenos tepla radiací

Třetím mechanismem přenosu tepla je radiace (záření). Touto formou předávají teplo látky, které mají teplotu vyšší než 0 K formou elektromagnetických vln. V případě radiace není potřeba žádná zprostředkující látka k přenosu tepla, může tedy k němu docházet i ve vakuu [6]. Přenos tepla radiací se řídí Stefanovým–Boltzmannovým zákonem, jehož rovnice má pro dokonalý zářič tvar:

$$\dot{Q}_0 = \sigma_0 \cdot S \cdot T^4, \quad (1.6)$$

kde \dot{Q}_0 je tepelný tok černého tělesa a σ_0 je Stefanova–Boltzmannova konstanta. V tomto případě musí být teplota T v Kelvinech. Při uvažované aplikaci tělesa však nejsou dokonalými zářiči, tedy černými tělesy, ale nedokonalými, tedy šedými tělesy. Pro ty se zavádí do rovnice tzv. poměrná zářivost ε a rovnice pro tepelný tok zářením \dot{Q}_z má pak tvar:

$$\dot{Q}_z = \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot S \cdot T^4. \quad (1.7)$$

Pro další výpočet je uvažováno zjednodušení na pouze dvě přítomná tělesa, která mohou zářit, tedy nádobu s vodou jako jedno těleso a stěny chladičího zařízení, které ji obklopují, jako druhé těleso. Jelikož mají obě tělesa teplotu vyšší než 0 K, tak se ovlivňují a září na sebe navzájem. Uvažovaný případ je možné brát jako jedno těleso o vyšší teplotě obklopené tělesem druhým. To demonstruje obrázek 1.2. V takovém případě je možné použít pro výpočet tepelného toku \dot{Q}_{12} z tělesa 1, kterým je nádoba s vodou do tělesa 2, kterým je chladičí zařízení, rovnici (1.8).

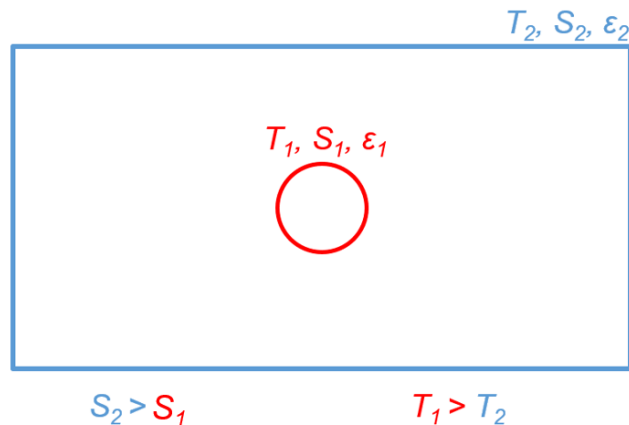
$$\dot{Q}_{12} = \varepsilon_{12} \cdot \sigma_0 \cdot S_1 \cdot (T_1^4 - T_2^4), \quad (1.8)$$

kde T_1 je přibližná termodynamická teplota v Kelvinech celé nádoby s vodou jako celku, T_2 je termodynamická teplota v Kelvinech stěn chladičího zařízení, S_1 je plocha nádoby s kapalinou,

která může zářit (není v přímém kontaktu s podložkou) a ε_{12} je součinitel vzájemné emisivity, který se vypočítá jako:

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{S_1}{S_2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)}. \quad (1.9)$$

V této rovnici je ε_1 poměrná zářivost nádoby s vodou², ε_2 je poměrná zářivost stěn chladicího zařízení a S_2 je plocha chladicího zařízení, které může zářit (není v přímém kontaktu s nádobou).



Obr. 1.2 Znárodnění tělesa případu tělesa zářícího na těleso s výrazně větší plochou a s nižší teplotou

Tepelný tok mezi tělesy \dot{Q}_{12} je opět výrazně proměnný v čase, jelikož termodynamická teplota T_1 se snižuje, a navíc v rovnici vystupuje ve čtvrté mocnině. Ostatní členy rovnice je možné brát jako přibližně konstantní.

1.2.4 Ochlazování odpařováním

Odpařováním se rozumí tvorba páry pouze na volném povrchu kapaliny na rozhraní voda – pára, pokud je parciální tlak páry nižší než tlak sytých par kapaliny při dané teplotě. Dochází k ní tedy pokud je okolní vzduch nenasycený vodní parou a soustava se snaží dosáhnout rovnováhy. Teplotu kapaliny je možné považovat za **průměrnou** kinetickou energii jejich molekul. Jelikož jde právě o průměrnou kinetickou energii, tak se přirozeně v kapalině budou nacházet i molekuly s vysokou kinetickou energií. Právě ty jsou schopny překonat energetickou bariéru na povrchu a překonat tlak sytých par a uniknout do okolí. Díky tomu dojde ke snížení průměrné kinetické energie, tedy teploty kapaliny a ochlazení [6]. Z fyzikální podstaty plyne, že s vyšší teplotou je rychlost vypařování vyšší.

Pro odpaření, tedy změnu skupenství z kapalného na plynné, je potřeba dodat těmto molekulám měrné skupenské teplo odpařování l_{23} . V tuto chvíli se stává matematický popis opět problematickým, jelikož toto měrné skupenské teplo se liší v závislosti na teplotě a tlaku, přičemž při uvažovaném okolním tlaku 100 kPa je při teplotě 100 °C jeho hodnota přibližně 2 260 kJ·kg⁻¹ [6].

Při odpařování tedy dochází k přenosu tepla a látky. Na to, jaký efekt má skutečně odpařování kapaliny při chladnutí je možné provést aproximační výpočet, který alespoň nastíní, jaký

² Je možné brát jako jednu konstantu, jelikož sklo a voda mají velmi podobnou poměrnou zářivost.

teplotní pokles může vypařování v kapalině způsobit. K tomu poslouží to, že bude známý rozdíl hmotností vody na začátku a na konci experimentu. Při uvažování toho, že veškeré dodané teplo pro přeměnu části kapaliny na plyn je odebráno zbývajícím kapalině, je možné zapsat rovnici tepelné rovnováhy:

$$-m_{res} \cdot c_w \cdot \Delta T = m_{ev} \cdot l_{23}, \quad (1.10)$$

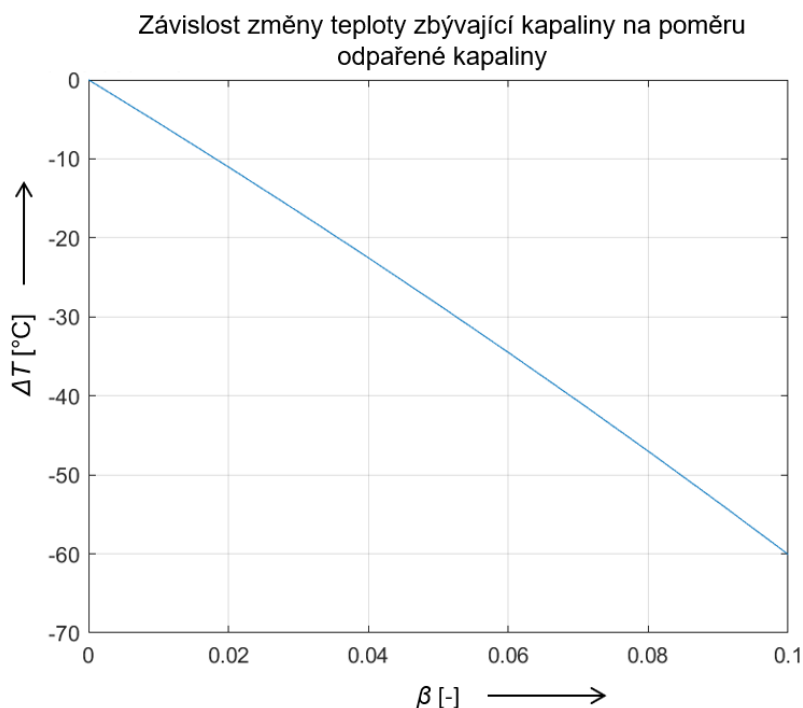
kde m_{res} je zbývajícím hmotnost vody, m_{ev} je odpařená hmotnost vody, c_w je měrná tepelná kapacita vody, ΔT je rozdíl teplot a l_{23} je měrné skupenské teplo odpařování.

Dále je patrné ze zákona zachování hmotnosti, že celková původní hmotnost vody je rovna $m_i = m_{res} + m_{ev}$. Je tedy možné zavést parametr β , který bude vyjadřovat poměr odpařené hmotnosti ku původní hmotnosti. Z rovnice pak je možné vyjádřit ΔT podle rovnice (1.12):

$$\beta = \frac{m_{ev}}{m_i}, \quad (1.11)$$

$$\Delta T = \frac{-\beta \cdot l_{23}}{c_w \cdot (1 - \beta)}. \quad (1.12)$$

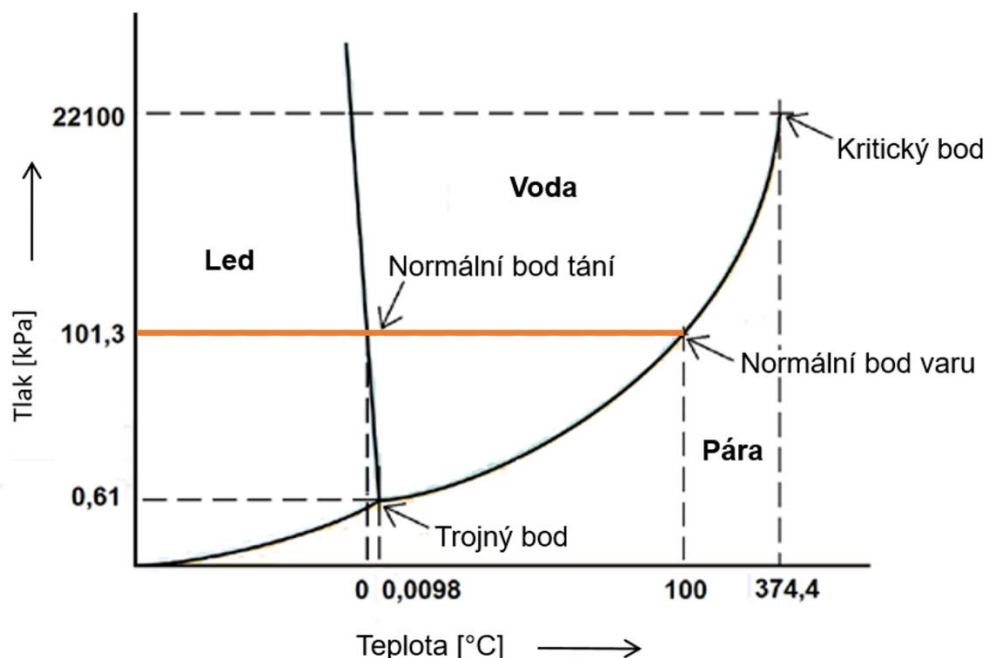
I když jsou parametry c_w a l_{23} v realitě závislé na teplotě, tak v tomto případě jsou pro zjednodušení brány jako konstanty s přibližnými hodnotami $c_w = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a zmíněnou hodnotou $l_{23} = 2\,260 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ [6]. Toto zjednodušení nemá na výsledek změny teploty významný vliv a ovlivní ho jen o jednotky stupňů Celsia. Závislost změny teploty na parametru β lze vyjádřit jako přímku v grafu na obrázku 1.3. Jeho exaktnost je potřeba brát s rezervou. Je z něj však patrné, že ztráty jednotek procent hmotnosti způsobují výrazný pokles teploty, tedy ztráty tepla vypařováním jsou velmi významné.



Obr. 1.3 Graf závislosti změny teploty zbývajícím kapalinou na poměru hmotnosti odpařené kapaliny

1.3 Fázové přeměny vody

Pokud je vodě odebíráno teplo, klesá kinetická energie jejich molekul a její teplota se snižuje, dokud nedojde celý systém do stavu rovnováhy, tedy že bude mít voda, nádoba i okolí stejnou teplotu. Dochází tak ke změně termodynamické proměnné, kterou je právě teplota. Jelikož tlak zůstává konstantní, probíhají děje ve fázovém diagramu po horizontální přímce, tak jak je znázorněno na obrázku 1.4.



Obr. 1.4 Fázový diagram vody se zvýrazněnou přímkou konstantního atmosférického tlaku [7]

Je zřejmé, že pokud se rovnovážný teplotní stav celé soustavy nachází pod bodem tuhnutí (respektive tání) vody, pak dojde k fázovému přechodu. Tak se obecně nazývá změna makroskopických vlastností látky, která souvisí s přidáním nebo odebráním energie. V tomto případě dojde k tzv. skupenskému fázovému přechodu, konkrétně k přechodu ze skupenství kapalného – vody do skupenství pevného – ledu.

Tento děj probíhá za konstantní teploty právě v bodě tuhnutí, což je při normálním atmosférickém tlaku přibližně při 0 °C. Nutné je podotknout, že aby změna fáze proběhla v celém objemu, je potřeba i po ochlazení na 0 °C stále odebírat teplo. Toto teplo vztažené na jeden kilogram látky se nazývá měrné skupenské teplo tuhnutí, které je rovno měrnému skupenskému teplu tání s opačným znaménkem. Teplo, které je potřeba odebrat pro přeměnu v led, je pak možné srovnat s teplem, které je potřeba odebrat pro ochlazení vody v kapalném stavu o 1 °C. Při uvažování hodnot pro normální atmosférický tlak a uvažování měrné tepelné kapacity vody jako konstanty s hodnotou $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ jsou hodnoty dle [6] následující:

- Měrné skupenské teplo tuhnutí: $l_{21} = -334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Měrné teplo pro ochlazení vody o 1 °C: $q_{w,-1^\circ\text{C}} = -4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Při porovnání hodnot je zřejmé, že přeměna jednoho kilogramu vody na led energeticky odpovídá ochlazení vody o zhruba 80 °C. Při uvažování přechodu celého objemu kapaliny na led je tedy potřeba vzít v úvahu, že značná část celkového tepla je odebrána až při fázové přeměně.

1.4 Matematický popis problému

Po popsání všech mechanismů, kterými dochází ke ztrátám tepla kapaliny, se může zdát až nemožné popsat problém exaktně matematicky či ho věrohodně modelovat. A je to do značné míry pravda. Skutečný matematický popis a případný model, v kterém by všechny veličiny, z nichž velká míra je závislá na teplotě, čase a prostoru, byly poplatné realitě, je značně komplexní úloha řešitelná pouze počítačovou simulací. Ani tak však nebudou postihnuty všechny probíhající děje uvnitř kapaliny. Existují totiž doprovodné děje, které rovnice přenosu tepla nepopisují, jako jsou podchlazení vody nebo děje na molekulární úrovni.

Chladnoucí kapalinu v nádobě je však možné popsat alespoň zjednodušeně pomocí Newtonova ochlazovacího zákona. A to hlavně díky tomu, že vliv radiace, u níž je tepelný tok závislý na rozdílu teplot ve čtvrtých mocninách, je v uvažované aplikaci zanedbatelný [8]. Tento zákon uvažuje, že rychlost ochlazování je úměrná rozdílu teplot mezi tělesem a okolním prostředím. V jeho původním znění ho je možné zapsat identicky se zápisem z podkapitoly 1.2.2, s tím, že tepelný tok \dot{Q}_α je nahrazen časovou derivací tepla:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha \cdot S \cdot (T - T_\infty), \quad (1.13)$$

kde Q je teplo, t je čas, α je součinitel přestupu tepla, který v tomto případě nesouvisí nutně pouze s konvekcí, T je okamžitá teplota tělesa jako celku a T_∞ je teplota okolí. Jelikož kapalina není schopna konat práci, tak je teplo možné podle prvního zákona termodynamiky upravit na:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha \cdot S}{c \cdot m} \cdot (T - T_\infty) = -\kappa \cdot (T - T_\infty), \quad (1.14)$$

kde c je měrná tepelná kapacita nádoby a kapaliny jako celku a m je hmotnost nádoby a kapaliny jako celku. Podíl před závorkou je záměrně nahrazen jedinou konstantou κ se záporným znaménkem. Díky ní je rovnice schopna postihnout celou termodynamickou soustavu jako celek bez ohledu na to, že se skládá z objemu kapaliny v pevné nádobě, souběžných mechanismů přestupu tepla, rozměrů atd. Problematické je však to, že i tak je tato konstanta opět neznámá a je ji možné získat pouze experimentálně.

Řešením diferenciální rovnice (1.14) pro teplotu v čase je exponenciála ve tvaru:

$$T = k \cdot e^{-\kappa t} + T_\infty. \quad (1.15)$$

Ve funkci teploty závislé na čase se tedy vyskytují dvě neznámé konstanty k , která vznikla integrací a κ . Pro jejich určení je tedy potřeba znát dva údaje o teplotě v čase. Dá se očekávat, že známá bude počáteční podmínka, tedy teplota na počátku experimentu $T(0) = T_i$. O konstantě k je tedy možné říct, že je závislá na počáteční teplotě a po dosazení má vztah podobu:

$$T_i = k \cdot e^{-\kappa \cdot 0} + T_\infty = k + T_\infty, \quad (1.16)$$

$$k = T_i - T_\infty. \quad (1.17)$$

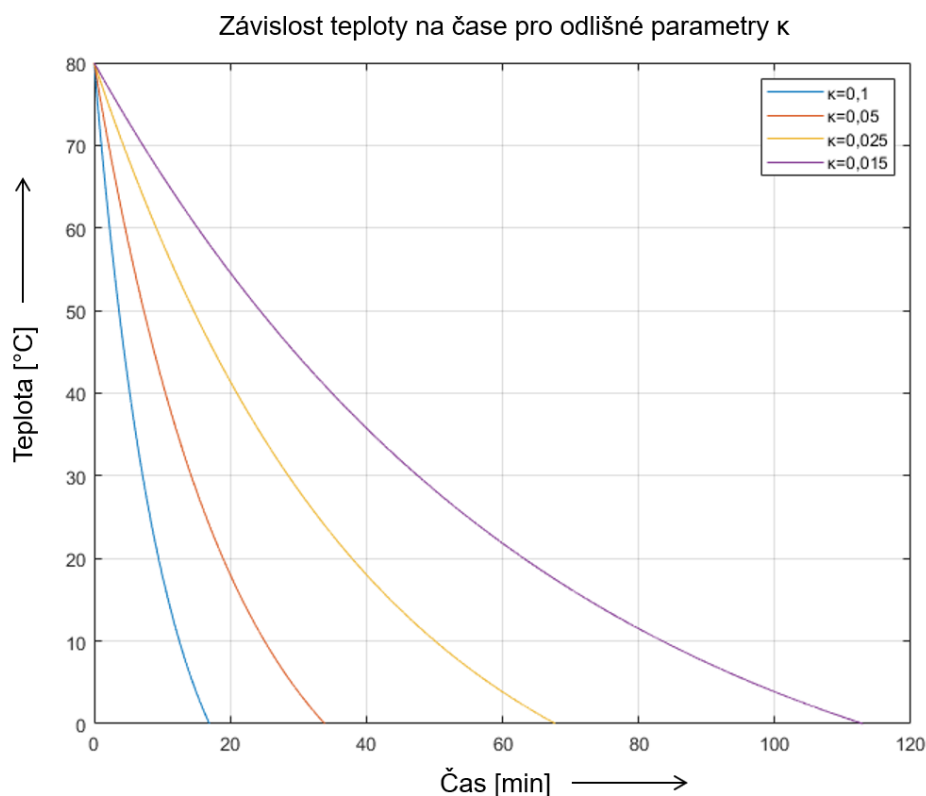
Jak již bylo zmíněno, tak konstanta κ je závislá na parametrech chladnutí. Nicméně ji lze získat na základě experimentu, pokud by byla změřena teplota v libovolném jiném čase $T(t_{ev}) = T_{ev}$. Z rovnice je pak možné vyjádřit neznámou konstantu jako:

$$\kappa = \frac{-\ln \frac{T_{ev} - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}}}{t_{ev}} \quad (1.18)$$

Finální vztah pro teplotu jako funkci času při známé počáteční podmínce a jedné měřené hodnotě má tedy podobu:

$$T = (T_i - T_{\infty}) \cdot e^{-\kappa \cdot t} + T_{\infty} = (T_i - T_{\infty}) \cdot e^{-\frac{-\ln \frac{T_{ev} - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}}}{t_{ev}} \cdot t} + T_{\infty}. \quad (1.19)$$

Pro další popis je nicméně v rovnici výhodné nadále ponechat konstantu κ jako parametr. Tímto parametrem je tak možné zjednodušeně vystihnout konkrétní podmínky ochlazování, z kterých je tento parametr odvozený viz (1.14) a které mohou být modifikovány. Průběh teploty v závislosti na čase je možné pozorovat na obrázku 1.5. V něm jsou vyneseny čtyři křivky s odlišnými hodnotami parametru κ při ochlazování shodně z 80 °C.



Obr. 1.5 Graf závislosti teploty na čase s odlišnými parametry κ

S jeho snižující se hodnotou parametru κ je chladnutí pomalejší a chladnoucí kapalina dosáhne určité teploty za delší dobu. Křivky chladnutí se asymptoticky blíží teplotě okolí T_{∞} . Nicméně v tomto případě je možné chování podle Newtonovy rovnice popsat pouze do hodnoty 0 °C, kdy zůstává voda zaručeně v celém objemu v kapalném stavu. Pod touto teplotou dochází k přechodu v tuhou fázi. Fázová přeměna probíhá za konstantní teploty 0 °C, při které musí být odebráno kapalině měrné skupenské teplo tuhnutí l_{21} . Až po přeměně veškerého objemu na led začne jeho teplota opět klesat.

Celkové množství tepla, které je potřeba kapalině odebrat, je možné odvodit z kalorimetrické rovnice a odpovídajícího množství měrného skupenského tepla tuhnutí, které je potřeba odebrat ve tvaru:

$$Q = m_w \cdot c_w \cdot (T_i - T_s) + m_w \cdot l_{21}, \quad (1.20)$$

kde m_w je hmotnost vody, l_{21} měrné skupenské teplo tuhnutí a T_s teplota tuhnutí. Pokud by tedy byl známý průběh tepelného toku v čase, pak by bylo možné odhadnout i za jak dlouho dojde k přeměně celého objemu na led. Jelikož je počítáno s celkovou hmotností vody, tak není započítáno odpaření části objemu.

1.5 Paradox?

Zdánlivý paradox si může každý poměrně lehce zformulovat. Pro tuto úvahu je možné použít dvě identické nádoby s vodou, které se budou lišit pouze svou teplotou, tedy například o teplotách 100 °C a 35 °C. Ty jsou ochlazovány za stejných podmínek na 0 °C. To by v odvozené rovnici (1.19) znamenalo, že oba vzorky mají stejnou hodnotu parametru κ a při svém chladnutí se tedy pohybují **po identické křivce chladnutí**.

Voda o teplotě 35 °C dosáhne teploty okolí, tedy 0 °C za čas t_c . Voda o teplotě 100 °C se dostane na 0 °C za čas t_h . Čas t_h je však možno rozdělit do dvou částí, první budiž t_1 , za který se dostala voda na teplotu shodnou s počáteční teplotou druhého vzorku, tedy 35 °C a za čas t_2 se pak ochladila na 0 °C.

Je tedy možné zapsat, že:

$$t_1 + t_2 = t_h. \quad (1.21)$$

Jelikož jsou podmínky po dobu chladnutí stejné, a vlastnosti vody by měly být taky stejné, pak by oba vzorky z teploty 35 °C dosáhly 0 °C za stejnou dobu a tím pádem platí:

$$t_2 = t_c. \quad (1.22)$$

Po dosazení t_c zpátky do rovnice (1.22) dostáváme tedy vztah:

$$t_h = t_1 + t_c. \quad (1.23)$$

A jelikož t_1 nemůže být z fyzikální podstaty rovno 0, pak platí, že:

$$t_h > t_c. \quad (1.24)$$

Závěrem by tedy bylo, že horká voda musí zaručeně dosáhnout teploty 0 °C, a tedy i zmrznout později. Toto by samozřejmě byla pravda za předpokladu, že by byly obě nádoby popsány pouze jedinou stavovou veličinou, kterou je teplota, a oba vzorky vody budou tak při 35 °C identické [8].

To však není tak úplně pravda, jelikož při chladnutí dochází k mnoha přidruženým procesům, jako jsou například odpařování nebo konvekce tekutiny v nádobě, které od sebe oba vzorky odlišují a umožňují tak vysvětlit Mpembův jev, aniž by docházelo k paradoxu, který by porušoval první zákon termodynamiky. Tedy, že by se teplo horké nádoby někam ztratilo a ochladila se tak dříve. Těmto možným vysvětlením, která spočívají v odlišnostech obou vzorků, se věnuje kapitola 2.

1.6 Definice Mpembova jevu

Pro popis a případné pozorování jevu je potřeba jasná definice toho, co je vlastně zkoumáno. Pouhé tvrzení, že teplá voda může zmrznout rychleji než studená, je už na první pohled velmi vágní. Taková definice také vůbec nejde proti teoretickým poznatkům termodynamiky. Je jasné, že velmi malý objem horké vody zmrzne rychleji než velká nádrž studené. Takových srovnání se při hlubším zamyšlení nabízí hned několik. Je však potřeba vzít v úvahu pouze parametry, které mají na experiment přímý vliv. Monwhea Jeng tedy navrhuje definici v této podobě:

„Existuje soubor počátečních parametrů (objem vody, obsah rozpuštěných plynů, tvar a typ nádoby a způsob ochlazování) a dvě teploty tak, že voda je v obou nádobách v těchto parametrech identická a liší se pouze svou teplotou, za kterých zmrzne horká voda dříve [9].“

Jak však Jeng upozorňuje, tato definice není neprůstřelná, jelikož nijak nespecifikuje, v jakém okamžiku již je možné experiment považovat za ukončený. Nabízí se například varianta, kdy bude celý objem nádoby přeměněn na led nebo kdy se vyskytnou první krystaly pevné fáze. Experiment lze teoreticky zjednodušit pouze na ochlazení vody na bod tuhnutí tedy 0 °C.

Absence absolutně jasné definice tak bohužel umožňuje značnou variabilitu toho, co je potřeba měřit a dokazovat. To rozhodně nenapomáhá tomu, že by se měly výsledky nějak jednotně porovnávat či replikovat.

1.7 Průběh experimentu

Jev samotný je už od počátku založen na experimentu, jehož případné neintuitivní výsledky je následně potřeba teoreticky vyložit a dokázat. Je tedy nutné zmínit, jak je experiment zpravidla prováděn. Už to je totiž značným problémem samo o sobě.

Neexistuje totiž žádný univerzálně dodržovaný průběh experimentu, který by bylo potřeba dodržovat, aby byly výsledky srovnatelné. Většina experimentů probíhá obecně tak, že do nádob se vzorky o různých teplotách jsou umísťovány termometry a je sledována teplota kapaliny v čase. To se zdá až jako absurdní zjednodušení, nicméně jde o jediného společného jmenovatele většiny experimentů. Opravdovým kamenem úrazu jsou naopak rozdíly. Převážná část publikací specifikuje, v jakých podmínkách voda chladla, nicméně se ukazuje, že experiment může být velmi náchylný na velmi malé odchylky v těchto podmínkách, jako je třeba hloubka, v jaké je termometr ponořen [10]. Při uvažování toho, že až takto absurdní detail může mít na experiment vliv, pak je těžké srovnávat experimenty, které použily jinak upravenou vodu, jiný systém chlazení, jiný tvar nádoby, jiné prostředí atd.

Jak je popsáno na různých efektech v kapitole 2, při chladnutí dochází k mnoha doprovodným jevům, které více či méně mohou jeho průběh ovlivnit. Samotná přeměna na led je navíc do jisté míry velmi závislá na náhodě [10]. Kvůli tomu je potřeba experiment provádět opakovaně a výsledky prezentované na základě malého počtu vzorků jsou velmi těžko obhajitelné.

2 Možná vysvětlení Mpembova jevu

Následující podkapitoly se věnují možným vysvětlením a zdůvodněním nastoupení Mpembova jevu, a to jak v laboratorních podmínkách, tak při pozorování jevu v běžném životě.

2.1 Vnější vlivy v průběhu chladnutí

Při experimentu je nezbytně potřeba, aby bylo vzato v úvahu okolní prostředí v případě obou vzorků. Krom toho, že by měly být počáteční podmínky z tohoto hlediska stejné tak, jak je zmíněno v kapitole 1.6, tak by měly zůstat stejné i po dobu chladnutí vody.

Již v roce 1971 publikoval závěry svého pozorování I. Firth [11], který se snažil replikovat Osbornovy výsledky. Po pozorování konstatoval, že: „*Okolní prostředí ovlivňuje rychlost chladnutí více než kterýkoliv aspekt kádinky s vodou samotné.*“ Ve své práci poukazyval na vlivy, který experiment do značné míry ovlivnily, mezi nimi zmiňuje například velikost chladicího zařízení, který může ovlivňovat proudění vzduchu uvnitř po dobu chladnutí. Dále například mezi jakými teplotami chladicího zařízení teplotu reguluje, ale také to, že případné výsledky pozorování může zcela znehodnotit otevírání dveří zařízení za účelem pozorování, zda už se začala voda přeměňovat v led [11].

Je tedy jasné, že pro skutečně korektní zhodnocení výsledků je třeba brát v úvahu i to, zda nedošlo v průběhu chladnutí k nějakým odlišnostem, které se týkají okolí nádob, ve kterém voda chladne.

2.2 Kontakt s podložkou

Na povrchu chladicího zařízení se často nachází vrstva námrazy, nikoliv však čistého ledu. Jedním z vysvětlení jevu je, že horká nádoba předává více tepla, tím pádem při kontaktu s povrchem chladicího zařízení roztaví onu vrstvu, která se pod nádobou nachází. Díky tomu se dostane nádoba do přímého kontaktu s materiálem, který bude odvádět teplo rychleji, jelikož bude mít vyšší tepelnou vodivost. Tím může být buď led nebo samotný povrch chladicího zařízení. Navíc pokud roztavená vrstva opět přejde do pevné fáze v podobě ledu, může to být z hlediska tepelného kontaktu ještě lepší [12]. V tabulce 1 jsou zaznamenány přibližné hodnoty koeficientu tepelné vodivosti materiálů, které se mohou v různé míře pod nádobou v běžném chladicím zařízení nacházet, přičemž koeficient tepelné vodivosti námrazy se bude nacházet na intervalu mezi koeficientem vzduchu a ledu [13].

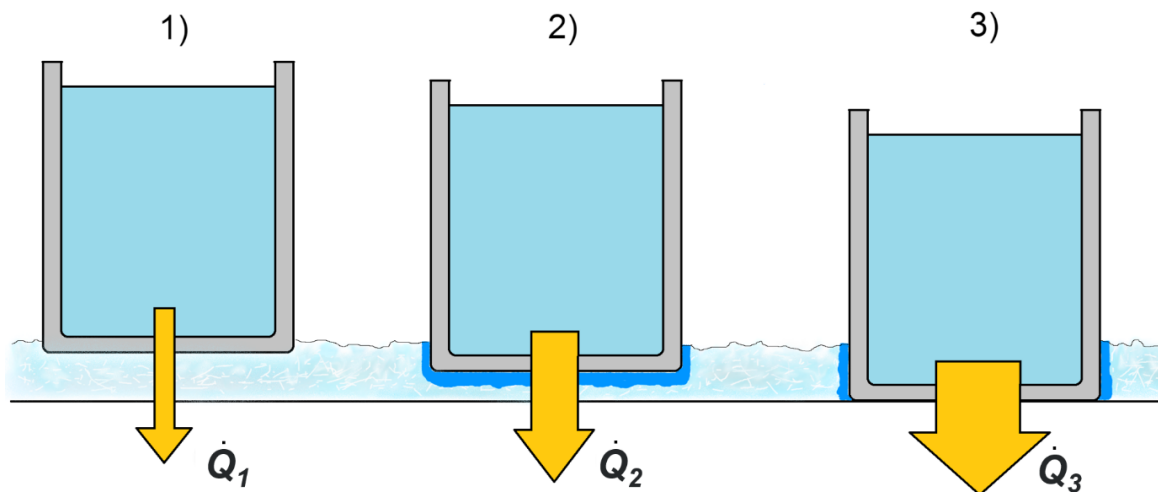
Tab. 1 Koeficienty tepelných vodivostí [14]

Materiál	Koeficient tepelné vodivosti [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
Suchý vzduch (0 °C)	0,025
Voda (20 °C)	0,597
Led	2,25

Dalším faktorem je to, že se vrstva nejen mění v tepelně vodivější, ale navíc i snižuje svou tloušťku, jelikož nádoba vytlačuje rozpouštěnou vodu pod sebou. Oba tyto efekty tedy přispívají k tomu, že se snižuje celkový odpor přenosu tepla vedením R_λ , který lze získat z rovnice vedení tepla v tomto případě rovinnou deskou v podobě, která je analogická s rovnicí z podkapitoly 1.2.1 jako:

$$\dot{Q}_\lambda = S \cdot \frac{\Delta T_r}{\delta} = S \cdot \frac{\Delta T_r}{R_\lambda} \quad (2.1)$$

Se zmenšujícím se odporem R_λ se úměrně zvyšuje tepelný tok \dot{Q}_λ a je tedy umožněné rychlejší ochlazování vedením tepla přes dno nádoby, tak jak je znázorněno na obrázku 2.1. Tepelný tok dnem je nejvyšší v případě 3), kdy mezi dnem a podložkou není žádná vrstva námrazy. V případě 1) je tepelný odpor nejvyšší a tím pádem nejnižší tepelný tok. Příklad 2) pak umožňuje vyšší tepelný tok než v případě 1), jelikož se zmenší vrstva námrazy a část se jí přemění na vodu či led, což umožňuje lepší tepelnou vodivost.



Obr. 2.1 Odlišné tepelné toky vedením přes dno nádoby podle přítomné vrstvy mezi nádobou a podložkou

Zatímco horká nádoba tedy může získat tuto výhodu, nádoba s chladnou vodou vrstvu pod sebou nerozpustí a zůstane na vrstvě námrazy, která funguje v podstatě jako tepelný izolant, jelikož je ze značné části tvořena i vzduchem.

Toto poměrně jednoduché vysvětlení je zcela určitě potřeba brát v úvahu při pozorování jevu v nelaboratorních podmínkách. Nicméně už první experiment, který provedl Osborne počítal s vyloučením tohoto faktoru tím, že byly vzorky pokládány na vrstvu polystyrénu jako izolantu, aby k přestupu tepla vedením přes podložku v podstatě nedocházelo [3]. I některé další publikace ve svých experimentech pak buďto používají vrstvu izolantu nebo jsou vzorky chlazeny jinak než okolním vzduchem.

Lze tedy zhodnotit, že kontakt s podložkou může hrát roli při pozorování Mpembova jevu v běžném domácím prostředí. Jakožto jeden z faktorů, který by přímo vědecky vysvětloval jeho nastoupení při prováděných výzkumech v laboratoři, však uvažovat nelze, jelikož je v těchto případech tento faktor eliminován nebo vědomě kontrolován.

2.3 Odpařování

Tepelné ztráty odpařováním byly popsány v podkapitole 1.2.4. Vlivem molekul opouštějících kapalinu ale nedochází pouze ke snižování teploty, ale i objemu kapaliny. Z odkryté volné hladiny se tedy část původního objemu odpaří. Tento odpařený objem bude větší u vzorku s horkou vodou. Mechanismus odpařování z volné hladiny tedy sníží celkovou hmotnost, která musí projít fázovou přeměnou v led. Tím pádem by bylo nutné odebrat kapalině o něco méně měrného skupenského tepla tuhnutí a očekávat dřívější zmrznutí.

Toto vysvětlení se jeví jako velmi jednoduché, intuitivní a snadno obhajitelné. Díky tomu je často chybně považováno za právě to vysvětlení, které celý problém řeší. Tedy, že Mpembův jev může být vysvětlen pouze vlivem odpařování vody. Zda by tomu tak mohlo být, řeší ve svém článku z roku 1968 G. S. Kell [15]. Ten zformuloval matematický model, podle kterého

docházelo pouze k ochlazování vlivem vypařování, tedy stěny byly adiabatické a vypařená voda nekondenzovala zpět. Skutečně tak našel rozsah počátečních teplot, pro které horká voda mrznula první. Navíc podle jeho modelu by ztratila voda, která bude ochlazována ze 100 °C 16 % původní hmotnosti při ochlazení na 0 °C a dalších 10 % hmotnosti před zamrznutím. Dohromady tedy 26 %, což rozhodně není zanedbatelná část [15]. Kellova práce by tedy mohla být postačujícím vysvětlením Mpembova jevu, jedná se však pouze o model, a to navíc velmi zjednodušený.

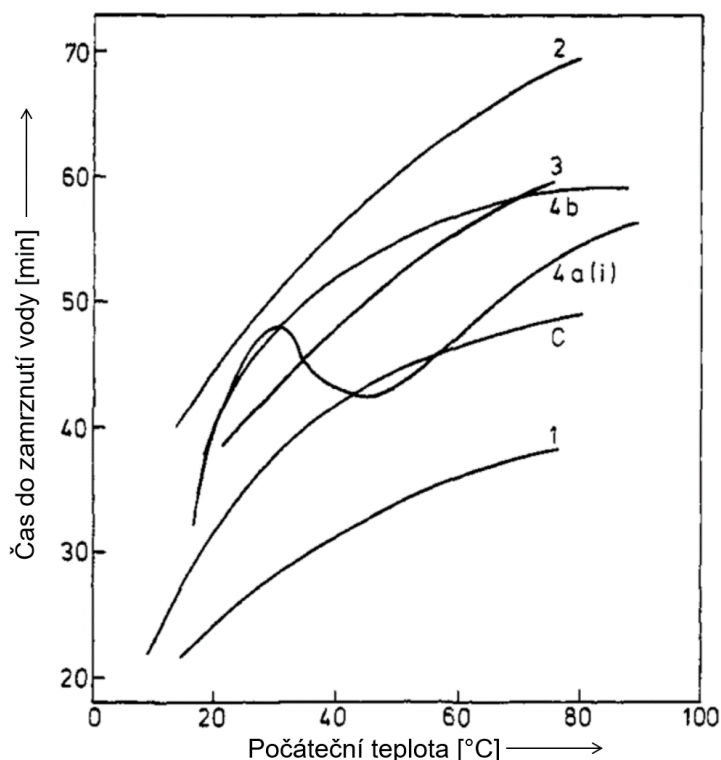
V praxi provedené experimenty neprokázaly tak vysokou ztrátovost způsobenou vypařováním [3]. Zřejmě nejvíce popírajícím vysvětlení pouze pomocí vypařování je pak práce Wojciechowského a kolektivu [16], kteří úspěšně pozorovali Mpembův jev i pro nádobu, která byla uzavřena shora a žádná voda se tedy vypařit nemohla.

Vypařování při chladnutí vody je rozhodně důležité zohlednit vzhledem ke ztrátě tepla a snížení objemu kapaliny, která se mění na led. Jakožto vysvětlení Mpembova jevu však vypařování samotné z dostupných dat není dostačující.

2.4 Rozpuštěné látky

Dalším rozdílem mezi horkou a studenou vodou je obsah rozpuštěných plynů. Rozpustnost plynů v kapalině se zvyšující se teplotou klesá [9]. Díky tomu bude mít horká voda mnohem menší podíl rozpuštěných plynů než studená. Je pak spekulativní, do jaké míry může jejich snížená koncentrace ovlivnit proces chladnutí či fázové přeměny. Navíc s postupným ochlazováním vody se do ní zpátky plyny z atmosféry rozpouští, což je exotermický proces, který by spíše chladnutí zpomaloval.

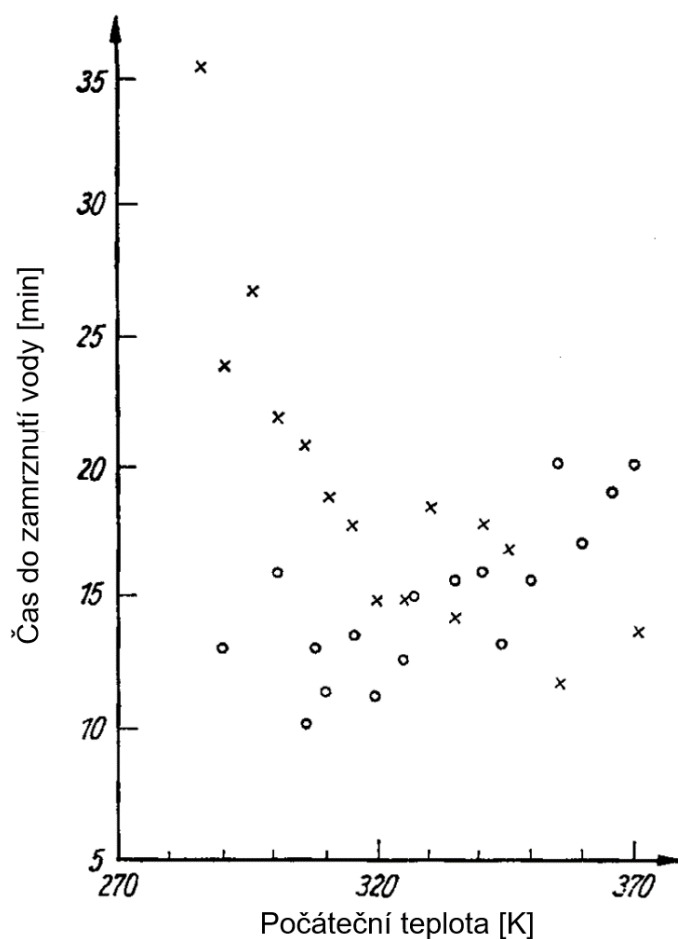
Ve své publikaci z roku 1979 M. Freeman [17] uvádí, že při svém experimentu vůbec nezaznamenal Mpembův jev kromě případu, kdy do vody uměle přidal CO₂. Pak zaznamenal na křivce závislosti času do zamrznutí na počáteční teplotě výskyt extrému, který by potvrzoval Mpembův efekt, viz obrázek 2.2 [17].



Obr. 2.2 Výsledky experimentů M. Freemana za různých podmínek, křivka 4a znázorňuje závislost při přidání CO₂, křivka 4b při přidání O₂ [17]

Při srovnání s jiným plynem, který je běžně rozpuštěný ve vodě, tedy O_2 , se však podobný výsledek nedostavil. Freeman zmiňuje jako možný důvod například velikost molekul, polaritu nebo jejich rozpustnost ve vodě. Jak by mohly mít tyto odlišné vlastnosti vliv na schopnost rychleji předávat teplo, však sám nebyl schopen objasnit [17].

Již zmiňovaný kolektiv polských autorů [16] se v roce 1988 zabýval primárně efektem rozpuštěných plynů, který by mohl napomoci Mpembovu jevu. Experimentem skutečně dokázali, že horká voda, která měla být převařením zbavena plynů při nízkém tlaku, mrzla rychleji [16]. V grafu, který odpovídá výsledkům měření závislosti času do zmrznutí na počáteční teplotě na obrázku 2.3 je dobré si povšimnout přibližné korelace jednotlivých vzorků. Zatímco u neodplyněné vody s klesající počáteční teplotou čas do zamrznutí roste, u odplyněné vody je to přesně naopak, tedy vykazuje chování, které je očekávané.



Obr. 2.3 Výsledky experimentů Wojciechowského a kolektivu závislosti doby do zamrznutí na počáteční teplotě, \circ – odplyněná voda, \times - neodplyněná voda [16]

Ani v této publikaci se nenachází zcela jasné vysvětlení. Autoři navrhuji, že například obsah rozpuštěných plynů zpomaluje možné konvektivní proudění a tím zpomaluje tepelný tok [16].

Další příbuzné vysvětlení naznačuje J. I. Katz [18]. Totiž, že většina vody z veřejné sítě je tvrdá a obsahuje tak kromě rozpuštěných plynů i minerály, konkrétně hořčík a vápník. Pokud voda projde varem, tak dojde k jejich vyloučení (a tím dochází k tvorbě vodního kamene). Zatímco voda, která varem nikdy neprošla, bude mít o poznání vyšší koncentraci těchto minerálů.

Katz pak argumentuje tím, že chladná voda, která tedy nebyla nikdy zahřata, při tuhnutí vylučuje z ledu právě tyto látky a ty výrazně snižují teplotu tuhnutí zbývající vody a masa vody jakožto celek tak zmrzne později než horká voda, v které se těchto látek nacházelo výrazně méně. Svá tvrzení pak obhajuje výpočtem, nikoliv však experimentem [18].

Toto vysvětlení by mohlo být pravdivé za několika předpokladů. Určitě by jako konečný čas experimentu muselo být vzato, kdy všechna voda přešla v led. Dalším předpokladem je, že skutečně chladná voda neprošla varem. V řadě experimentů však byla všechna použitá voda převařená. Poté je také potřeba předpokládat, že skutečně formující se krystaly ledu netuhnou i s obsaženými tvrdostmi, ale vylučují je, o čemž lze pochybovat. Katzovo vysvětlení tak selhává na několika frontách, pokud se má potýkat se skutečným experimentem.

Lze tak konstatovat, že látky rozpuštěné ve vodě samotné, mohou mít nějaký efekt na proces chlazení či fázové přeměny. Jak se ukazuje, tak zřejmě v součinnosti s podchlazením, které rozebírá kapitola 2.5 a konvekci v kapitole 2.6. Efekt rozpuštěných látek samotných je značně diskutabilní a nemá výrazné teoretické podklady [12].

2.5 Podchlazení

Podchlazení (přechlazení) je jev, ke kterému ve větší či menší míře zaručeně dochází u vody, která přechází v led. Dochází k němu, když voda nezačne mrznout při teplotě tuhnutí, tedy 0 °C, ale vyskytuje se v kapalném skupenství i pod touto teplotou [12]. Voda se tak nachází v metastabilním stavu a k přechodu do rovnovážného stavu, kterým je led, potřebuje nukleační zárodky. Příkladem budiž populární experiment s podchlazenou destilovanou vodou, kdy celý objem nádoby přejde v led následkem zásahu zvenčí v podobě otřesu nádobou. Tím dojde k zformování molekul tak, že může začít růst krystal ledu, který poté projde celým objemem nádoby.

Za běžných podmínek se voda podchladí pod 0 °C a při určité teplotě pod tímto bodem po určitém čase zformuje první krystal ledu. Fázovou přeměnou v led dojde k odevzdání měrného skupenského tepla tuhnutí l_{21} zbytku kapaliny, která se tím ohřeje zpět na 0 °C a poté dochází k postupné přeměně zbytku kapaliny za již konstantní teploty tuhnutí.

Jak tedy může efekt podchlazení souviset s Mpembovým jevem? Jelikož je cílem hledat odlišnosti, které může mít teplá a studená voda v průběhu chlazení, tak se nabízí i možnost, že případný průběh podchlazení by nějak závisel na počáteční teplotě, z které voda chladla.

Tím se zabýval D. Auerbach [19], který prováděl experimenty se vzorky o objemu 50 ml horké vody o počáteční teplotě 90 °C, která byla zbavena plynů a dvakrát destilována a studené vody o počáteční teplotě 18 °C. Parametrem, který se měnil byla teplota okolí v kryostatu s nádobami.

Při teplotách kryostatu 0 °C až - 6 °C vůbec nedocházelo k přeměně v led a voda setrvala v metastabilním stavu. Naopak při teplotách nižších než - 18 °C došlo k podchlazení pouze u stěn nádoby, než došlo k tuhnutí kapaliny. Pro rozsah mezi těmito teplotami, tedy okolních teplot mezi - 6 °C až - 18 °C sestavil Auerbach tabulku pravděpodobnosti nejnižších teplot podchlazení vody před počátkem tuhnutí, její replikace je uvedena v tabulce 2 [19].

Tab. 2 Pravděpodobnosti podchlazení vody na jednotlivé teploty [19]

Teplota podchlazení	Pravděpodobnost	
	Horká	Studená
(0 °C; - 2 °C)	0,41	0,03
(- 2 °C; - 4 °C)	0,15	0,22
(- 4 °C; - 6 °C)	0,13	0,56
(- 6 °C; - 8 °C)	0,10	0,19
(- 8 °C; - 10 °C)	0,21	0,00

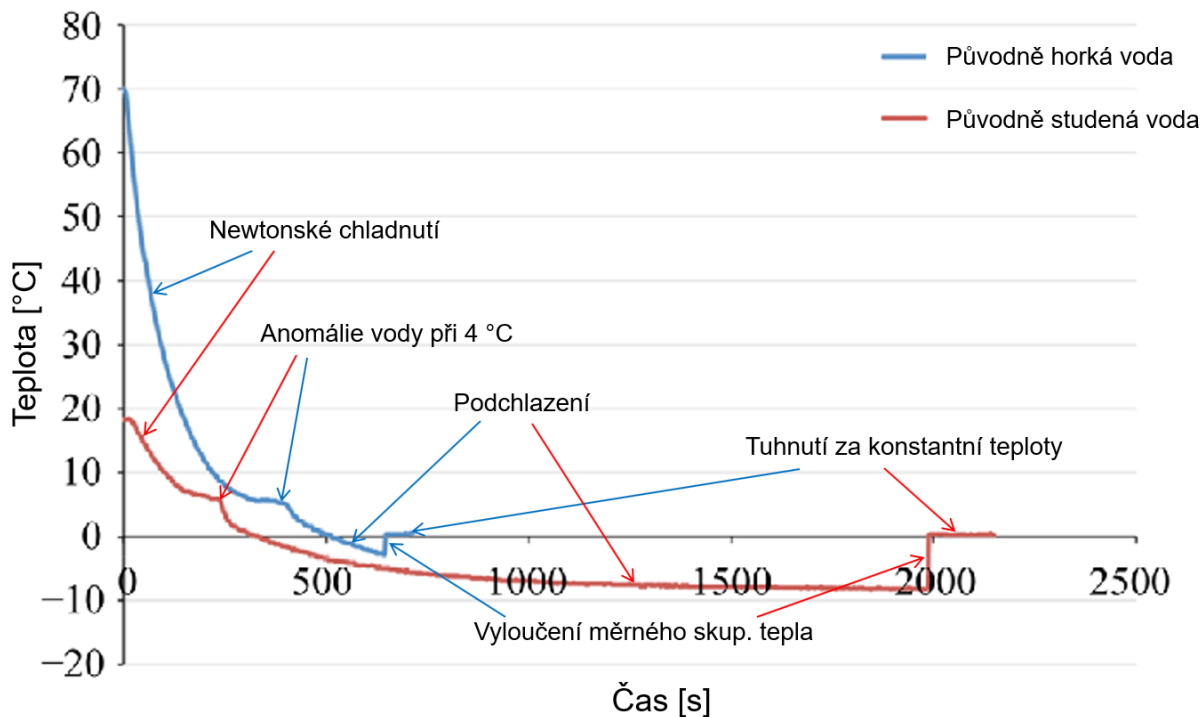
Z naměřených pravděpodobností vyplývá, že horká voda se podchladuje nejčastěji na nukleační teplotu v rozmezí 0 °C až -2 °C (41 % případů). Zatímco studená voda se podchladuje na ještě nižší teploty, s největší pravděpodobností na -4 °C až -6 °C (56 % případů). To naznačuje, že horká voda začala krystalizovat dříve. Proč by tomu tak však mělo být? Vysvětlením Mpembova jevu by tak byla pouze další neobjasněná záhada, jelikož podchlazování vody je samo o sobě velmi málo prozkoumané.

Jedním z nabízených vysvětlení je, že by fungovala jakási historie či paměť vody, která by ovlivňovala její schopnost být přechlazená. Příkladem jsou uváděny rozpuštěné plyny, kterými se zabývala kapitola 2.4. Samotný Auerbach tuto možnost logicky zavrhuje. Z hlediska rozpuštěných plynů by totiž měla mít výhodu v nukleaci naopak studená voda, která rozpuštěných plynů zbavena nebyla, jelikož právě tyto látky by měly mít příznivý vliv na tuhnutí jako nukleační zárodky. I vzorky s vodou, která byla saturována CO_2 nebo dokonce voda ze špinavé řeky vykazovaly velmi podobné křivky chladnutí jako původní vzorky vody při experimentu [20].

Dalším vysvětlením je, že původně horká voda při podchlazení bude mít vyšší teplotní gradient, který by měl součinnost s konvekcí, které se věnuje kapitola 2.6 a měla by tak tendenci přejít dříve k mrznutí.

Nutné je též podotknout, že Auerbachova data jsou pouze na základě 103 vzorků v součtu. Z nich pouze část, konkrétně 41, odpovídá datům uvedeným v tabulce 2. Jelikož data naznačují pouze zhruba poloviční pravděpodobnosti v nejpravděpodobnějších intervalech, pak je těžké o měření vynášet absolutní závěry.

Pro názornou ilustraci nástupu Mpembova jevu formou podchlazení je vhodné studovat například obrázek 2.4, kterým je graf z publikace A. Gholaminejada a R. Hosseiniho [20]. Ti odlišné chování původně horké a studené vody v podchlazeném stavu potvrdili. Graf znázorňuje kromě jasněho výskytu Mpembova jevu v podobě dřívějšího nástupu procesu zamrzání u původně horké vody poměrně dobře i celý proces chladnutí. Je v něm tak možné identifikovat jednotlivé charakteristické etapy chladnutí.



Obr. 2.4 Mpembův jev projevující se odlišným chováním v oblasti podchlazené vody [20]

Je nutné podotknout, že z pohledu Mpembova jevu v této podobě je rozhodujícím časovým údajem právě vyloučení měrného skupenského tepla tuhnutí nebo výskyt prvních krystalů. Jak je patrné z obrázku 2.4, tak chladná voda dosáhla $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ za kratší dobu. Je navíc očekávatelné, že z energetického hlediska nezískala horká voda výhodu v tom, že vyloučila větší množství měrného skupenského tepla později.

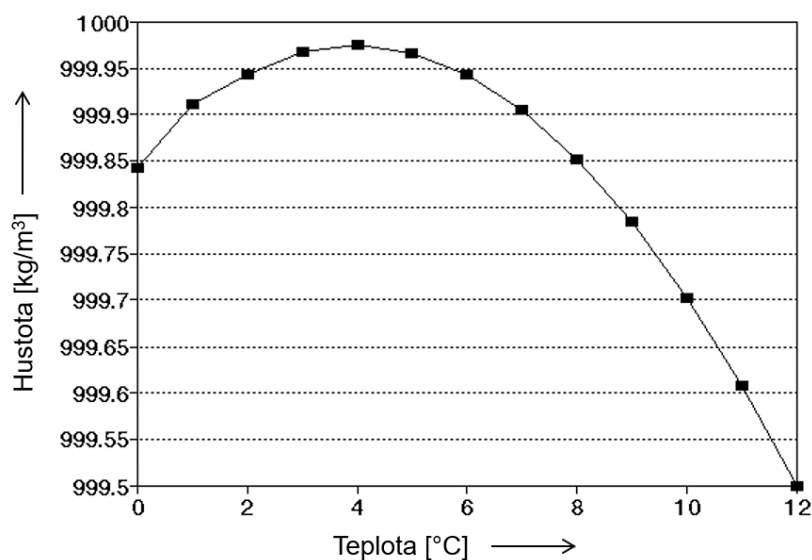
Nicméně právě závěry Auerbachova pozorování se tedy dalšími měřeními potvrzují [20]. Navíc v posledních letech vznikly i počítačové simulace, které odlišné chování podchlazené vody v závislosti na teplotě, z které chladla taktéž potvrzují [21, 22].

Jako skutečný důvod, proč k Mpembově jevu dochází, bere podchlazení i J. D. Brownridge [23]. Ten se několik let věnoval výzkumu jevu včetně všech rozebíraných odůvodnění a provedl tak sérii různých experimentů. Ve své publikaci uvažuje za rozhodující část experimentu právě vyloučení měrného skupenského tepla, které je spolehlivě identifikovatelné. Jeho závěr je jasný a rezolutní v tom, že ke skutečnému Mpembovu jevu došlo pouze, pokud se voda podchládila a původně studená voda měla skutečnou nukleační teplotu o několik stupňů nižší než původně horká. Uvažoval při tom tedy splnění definice zmiňované v kapitole 1.5 s tím, že pokud by vzorek ovlivnil podmínky prostředí (rozpusťl vrstvu námrazy pod sebou), a zlepšil by tak svůj tepelný kontakt, pak se podle něj nejedná o Mpembův jev [23].

Podchlazení je tedy při objasňování Mpembova jevu dozajista potřeba brát v úvahu, i když nemáme zcela objasněné teoretické podklady, jak je podchlazování vody možné ovlivňovat. Je však třeba mít na paměti, že proces tvorby ledu z vody je do jisté míry velmi náhodný a těžko předvídatelný. I proto samotnou tvorbu ledu některé výzkumy zcela neberou v potaz a uvažují za rozhodující pouze moment, kdy voda dosáhne $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10].

2.6 Konvekce

Poměrně vděčným vysvětlením Mpembova jevu je přirozená konvekce. Jelikož horká voda začíná chladnout z vyšší teploty, vytvoří se v ní výraznější teplotní gradient, který způsobí proudění. Důvodem je především závislost hustoty kapaliny na teplotě [12]. Hustota vody je závislá na teplotě, přičemž pro teplotu nad $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rostoucí teplotou hustota vody klesá, viz obrázek 2.5.



Obr. 2.5 Závislost hustoty vody na teplotě [24]

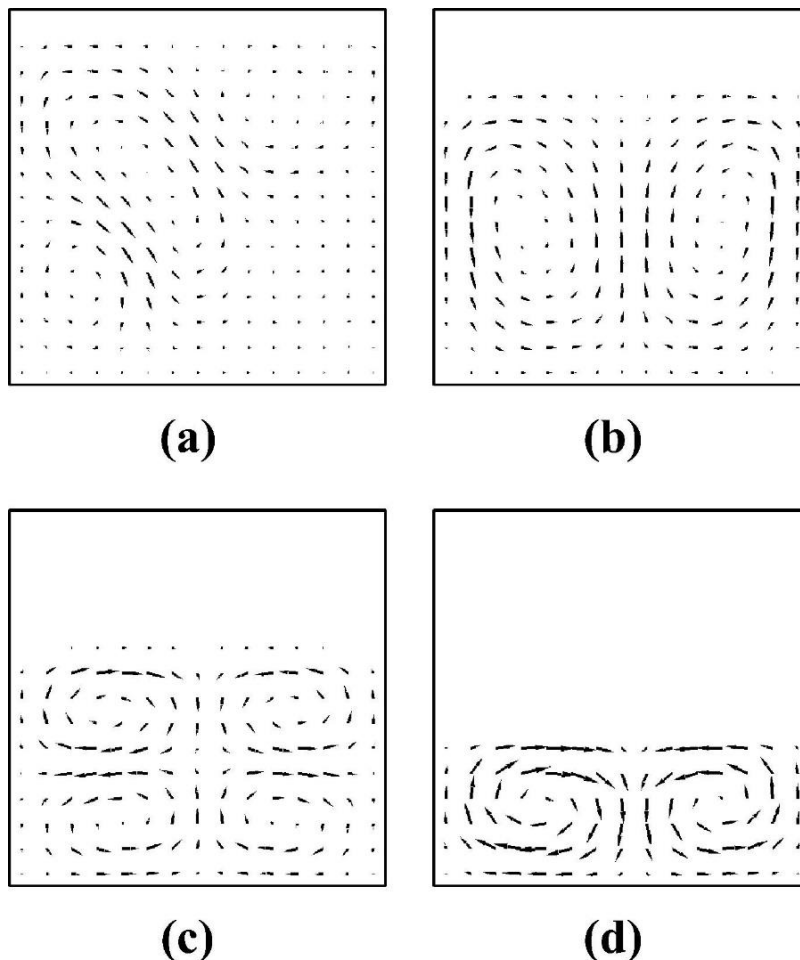
Pro tyto teploty tedy platí, že je teplejší voda lehčí a má tendenci stoupat na povrch. V tomto případě by ale reálnou situaci lépe vystihlo tvrzení, že studená voda z povrchu klesá. Dochází tak k makroskopickému proudění kapaliny. To by mělo pro vysvětlení Mpembova

jevu silný význam. Mechanismus proudění by totiž umožňovalo transportovat nejteplejší vodu do míst, kde dochází k nejrapidnějšímu ochlazení – na povrch, a zároveň by se zvýšil koeficient přestupu tepla mezi kapalinou a stěnami, který je závislý na rychlosti proudění [6].

I když byla v experimentech pozorována očekávaná horká hladina vody [3,17], nebylo jasné, zda kapalina i proudí v celém objemu a zda může způsobovat Mpembův jev. Odpověď přinesla práce M. Vynnyckyho a S. Kimury [25], kteří se zabývali specificky tím, zda může pouze konvekce samotná způsobit Mpembův jev. Jako jedna z mála prací obsahuje tato jak experimentální část, tak výpočtovou podpořenou počítačovou simulací, jelikož jde o poměrně nedávnou publikaci z roku 2015.

Vynnycky a Kimura použili pro experiment krychlovou uzavřenou nádobu o délce strany 50 mm z dvou vrstev plexiskla. Mezi vrstvami se nacházel vzduch jakožto izolant. Pouze vrchní stěna krychle byla tvořena měděnou destičkou, přes kterou obíhalo chladivo [25]. Voda se tak ochlazovala pouze z vrchní strany, což poměrně dobře napodobuje chladnutí s volnou hladinou na vzduchu, jelikož majoritní část tepla ztrácí kapalina přes hladinu.

Mezi výsledky experimentální části a simulace se neobjevil zásadní rozpor a výsledky potvrdily výskyt konvekce při ochlazení [25]. To poměrně dobře vizualizuje obrázek 2.6 se znázorněnými vektory rychlosti v různých časových úsecích pomocí simulace. Je vidět, že i v případě (d) po 150 minutách ochlazení probíhá ve spodní části nádoby výrazný pohyb kapaliny v důsledku rozdílných teplot.



Obr. 2.6 Vektory rychlosti v nádobě chlazené z 49,85 °C po a) 3 minutách, b) 30 minutách, c) 70 minutách a d) 150 minutách [25]

Výpočtový model nepoukázal na žádný výskyt Mpembova jevu. Měřená data pak byla často nekonzistentní, takže by mezi nimi bylo možné najít konkrétní vzorky tak, aby se jev „objevil.“ Tyto případy byly doprovázeny podchlazením, které nastávalo v případech slabší konvekce, tedy u původně chladnější vody, což by nahrávalo Mpembovu jevu [25].

Na základě výsledků Vynnyckyho a Kimury lze tedy usoudit, že konvekce může hrát významnou roli na chladnutí vody. Není však možné říct, že konvekce samotná by jev jednoznačně vysvětlila. Nicméně čtenář může pozorovat, jak se propojuje komplexní síť souběžně probíhajících dějů, které se mohou vzájemně ovlivňovat a případný nástup Mpembova jevu podpořit.

3 Výzkum v posledních letech

Možná vysvětlení, která byla shrnuta v kapitole 2 nenabízí vysvětlení, které by bylo shledáno vědeckou obcí jako dostatečné. I proto s progresivním vývojem vědy přibývají publikace, které se jevu i nadále věnují ze zcela odlišných pohledů. Závěry nejdůležitějších z nich se nachází právě v této oddělené kapitole, přičemž poskytují další možná vysvětlení jevu na teoretické bázi.

3.1 Kritický pohled

Celý koncept Mpembova jevu jako takového zpochybnili H. C. Burrridge a P. F. Linden [10]. V přehledové studii vybrali řadu experimentálních prací, které sledovali Mpembův jev. Klíčovým parametrem byl čas, za který voda dosáhla 0 °C, jelikož ostatní kritéria, která nějakým způsobem popisují i část přeměny vody na led jsou silně ovlivnitelné faktory, které jsou těžce kontrolovatelné jako jsou drobné nečistoty nebo povrchové nedokonalosti nádoby. V rámci vlastních pečlivě sledovaných měření Mpembův jev nepozorovali. Navíc výrazně zpochybňují výsledky všech ostatních prací. Očekávané odchylky mezi časem, za který dorazila horká voda k bodu tuhnutí oproti vodě studené, považují za marginální. To především kvůli tomu, že tyto publikace neuvádí, v jaké výšce pod hladinou byl umístěný termometr a tím pádem mohlo velmi lehce dojít ke zkreslení výkladu dat. Případně se vyskytují v popisech experimentů jiné nejistoty, které mohly měření ovlivnit tak, že došlo k výkladu naměřených dat jako výkladu pozorování Mpembova jevu. Jedinou publikaci, jejíž výsledky do této kategorie nelze zařadit, jelikož vykazují dramaticky rychlejší chladnutí horkých vzorků vody, jsou právě původní výsledky Osborna a Mpemby [3]. Nicméně právě jejich výsledky nikdo po desítky let nebyl schopen replikovat [10].

Závěry Burrridge a Lindena jsou poměrně razantní: „Podle naší definice Mpembova jevu, což je i definice v původní publikaci Mpemby a Osborna, musíme shledat, že Mpembův jev není skutečným fyzikálním jevem a jde o vědecký blud [10].“

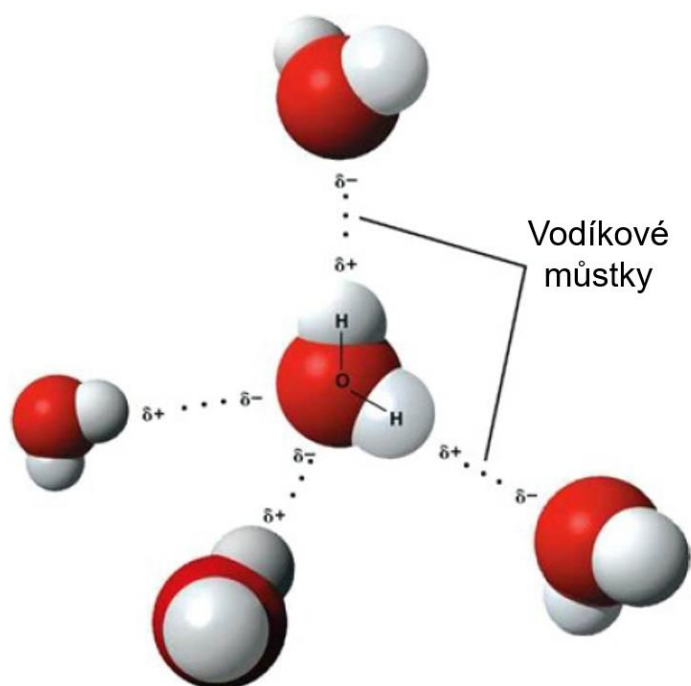
K pozorováním, která zahrnují i čas procesu fázové přeměny na led, se autoři staví vzhledem k variabilitě procesu velmi kriticky. Za jediné obhajitelné výsledky považují takové, kde by k dřívějšímu zamrznutí vzorku horké vody docházelo se 100 % předvídatelností. Za jiných okolností tyto výsledky není možné považovat za významné [10].

3.2 Vliv vodíkových můstků

Mpembův jev je řazen mezi 41 známých anomálií vody [26]. Z nich několik je přímo vysvětlováno jako důsledek existence vodíkových můstků jakožto vazeb mezi jednotlivými molekulami vody, tak jak je vidět na obrázku 3.1. Mezi tyto vlastnosti patří například vysoké teploty tání a varu v porovnání s jinými analogickými molekulami vodíku. Dále neobvyklá závislost hustoty na teplotě s maximem ve 4 °C nebo vysoká měrná tepelná kapacita [27].

Není tedy divu, že se možný efekt vodíkových můstků na Mpembův jev stal předmětem výzkumu, přičemž vzniklo několik teorií. První z nich je založená na odlišném chování vodíkových můstků a kovalentních vazeb při ohřevu. S ohráním se podle teorie vodíkové můstky prodlužují a oslabují, to ale naopak způsobuje, že kovalentní vazby mezi kyslíkem a vodíkem se zkracují a umožňují tak ukládání energie podobně jako pružinky. Při ochlazení se vodíkové můstky zkrátí, což aktivuje přechod kovalentní vazby do nižšího energetického stavu a uvolnění uložené energie, což způsobuje dodatečné ochlazení [28].

Nutné je podotknout, že autoři této teorie provedli i experiment, jehož výsledky odpovídaly vypočteným předpovědím dodatečného ochlazování [28]. To by tedy nabízelo působivé a poměrně přesvědčivé vysvětlení. Bohužel by však musela být popsána jakási doposud nepopsaná měřitelná vlastnost vody, která by chování kovalentní vazby vystihovala [29].



Obr. 3.1 Vodíkové můstky spojující molekuly vody [30]

Jiný tým vědců popsal na základě simulace řadu různých vodíkových můstků, které je možné seřadit podle jejich síly. Ty nejsilnější se blíží charakterem kovalentní vazbě, na opačné straně ty nejslabší měly spíše elektrostatický charakter. V simulacích molekul propojených vodíkovými můstky pak pozorovali, že pro vodu s vyšší teplotou se slabší můstky rozpadají, naopak ty silnější přibývají. Podle jejich teorie tím získává horká voda výhodu při ochlazení pod bod mrazu, protože ona „silná struktura vodíkových můstků“ zůstává víceméně zachována a umožňuje snadnější přeměnu v led. Zatímco u studené vody se struktura vodíkových můstků při chladnutí stále má tendenci přeformovávat, jelikož má silných vodíkových můstků mnohem méně [31]. Publikace obsahující tyto závěry je však pouze na bázi simulace a nemá žádné experimentální podklady.

3.3 Mpembův jev mimo vodu

Krom experimentů, které ukazují Mpembův jev ve vodě, byly pozorovány velmi podobné výsledky i v jiných látkách. Konkrétně se jedná o tetrahydrofuran (THF) hydráty, které patří mezi tzv. klathrátové hydráty, což jsou krystalické látky na bázi vody připomínající led [32]. Další látkou, u které historie teploty ovlivnila proces krystalizace, byl polyaktid, což je termoplastický polyester. U něj stejně jako u Mpembova jevu vzorky ochlazené z vyšší teploty krystalizovaly za kratší čas než vzorky studené [33].

3.4 Markovianský Mpembův jev a inverzní jev

O. Raz a Z. Lu publikovali v roce 2017 práci, v které pohlíží na proces chladnutí jako obecně systém mimo rovnováhu [34]. Z pohledu Markovianské pravděpodobnostní dynamiky se podle autorů může stát, že zatímco původně chladnější systém zamíří ke stavu rovnováhy podle Newtonova ochlazovacího zákona, tak původně teplejší systém „najde kratší cestu chladnutí“ a tedy se ochladí rychleji.

Krom toho, že byli schopni najít nutné podmínky, pro vyhledání souboru parametrů, pro které dojde k takovému Markovianskému Mpembově jevu, provedli simulaci i na tzv. Isingově

modelu. Ten se používá ve statistické mechanice pro modelování fázových transformací. Isingův model používá jako transformaci přechod kovových látek do feromagnetické oblasti [36].

Velmi zjednodušeně lze model popsat jako 2D mřížku, jenž má v každém uzlu částici kovového materiálu, která se může nacházet právě v jednom ze dvou stavů – spin „nahoru“ nebo „dolů“. V takovém systému je popsána kritická teplota, při které dochází k fázové přeměně. Tou je v tomto případě tzv. Curieova tepla, nad kterou ztrácí látka své feromagnetické vlastnosti. V případě, že je systém nad kritickou teplotou, je uspořádání sousedních částic a jejich spinů čistě náhodné. Pokud se systém ochladí pod kritickou teplotu, začnou částice orientovat svůj spin stejně jako sousední, tak aby se celková energie systému snížila, dokud nemají všechny částice stejný spin, čímž dosahují stavu rovnováhy a tím vzniká feromagnet [35].

Odsud je již jen krok k pozorování jevu podobnému Mpembovu. V rámci simulace jsou dva systémy s původně nemagnetickým materiálem připojeny k lázni, která se nachází pod Curieovou teplotou. Pokud původně teplejší systém feromagnetizuje jako první je na světě jev podobný Mpembovu.

Tento efekt skutečně Raz a Lu ve své simulaci pozorovali při specifických parametrech, které byli schopni určit. Při sestavování simulace se jim však povedlo dokonce nejprve nastavit parametry tak, že docházelo k inverznímu Mpembovu jevu, tedy že studenější systém se dokázal ohřát rychleji [34].

Jedná se dozajista o zajímavou teorii, která navíc ještě představuje jev inverzní. Co víc, by tato teorie byla aplikovatelná na celou řadu systémů fázových transformací, kterou Isingův model popisuje. Naopak však teorie nemá vůbec žádný důkaz o tom, že je použitelná mimo simulaci v reálném světě. Tím spíš pro látku tak složitou ve své podstatě jako je voda.

3.5 Simulace na základě granulárních tekutin

K podobným závěrům jako Raz a Lu včetně výskytu inverzního jevu dospěl A. Lasanty a jeho tým [36]. Ti popsali problém teoreticky a simulovali ho na bázi granulárních tekutin. Ukázali, že způsob, jakým je systém připraven, hraje významnou roli, která poté může ovlivnit proces chladnutí. Příprava totiž může ovlivnit parametry, které poté mají vliv na proces chladnutí. Byli tak i schopni specifikovat, jak je tyto parametry potřeba nastavit, aby k Mpembově jevu došlo. Specificky u simulace granulárního plynu ovlivňoval chladnutí specifický parametr, kterým byl statistický koeficient špičatosti rozdělení rychlosti částic. Tedy jak moc se rozdělení rychlosti částic lišilo od normálního Gaussova rozdělení [36].

4 Využití v praxi

Z předešlých kapitol vyplývá, že případné využití Mpembova jevu v praxi je značně diskutabilní, především protože není jasné, jak k němu dochází, ani či je reálný. Vezměme v úvahu, že jev v jakékoliv podobě reálný je, tedy že se nejedná o výsledek nepřesností měření. I pak ale narážíme na to, že se tomu zatím děje ve specifických laboratorních podmínkách. To samotné hraje velkou roli, jelikož nevíme nic o tom, jak by se chovala voda ve větších objemech, či jako kontinuální proud. V zmiňovaných aplikacích je tedy uvažováno, že je možné těchto specifických podmínek dosáhnout, či se jim přiblížit tak, aby k Mpembově jevu docházelo.

4.1 Výroba ledu

Z čistě energetického hlediska je výroba ledu jako takového z horké vody nesmyslná, především protože je nutné tepelnou energii dodat, aby pak musela být odebrána a voda se přeměnila na led za kratší čas, jelikož zpravidla dostupná voda nemá vysoké teploty. I přes potenciální výhodu získaného času, je to značně neekonomické. Využití této aplikace při velkovýrobě ledu z vody či ve výrobnících ledu používaných v gastronomii nepřipadá v úvahu. Při větších objemech by totiž cena za ohřev už hrála velmi významnou roli, navíc ve většině technických aplikací v průmyslu je využíván k chlazení tzv. suchý led vyráběný z plynného CO₂.

Jediným praktickým využitím je v tomto případě tedy skutečně výroba ledu v domácnostech v malém objemu, kde nehraje případné použití horké vody významnou ekonomickou roli. Fakt, že horká voda přejde v led rychleji, se koneckonců zdá alespoň v některých zemích součástí znalostí zcela nevědecké obce a je v praxi využíván. Je však otázkou, zda případné uspořádání tvorby ledu není výhodnější urychlit jinými způsoby – menší objemy, nádoba s vyšší tepelnou vodivostí atd.

4.2 Ledové povrchy zimních stadionů

Na zimních stadionech je běžně pro ledové povrchy používána horká voda. Rolby pro úpravu ledu jako poslední operaci provádějí nanesení vrstvy horké vody [37].

Nutno podotknout, že voda používaná na úpravu zimních stadionů není specifická pouze teplotou, ale pro maximální kvalitu ledu je také čištěna. Voda je ohřívána z několika důvodů. Prvním je, že díky vyšší teplotě je při nanesení natavena vrchní vrstva stávajícího ledu a díky tomu dojde k lepšímu propojení obou vrstev. Dalším důvodem je snaha o odstranění maximálního množství rozpuštěných plynů, jak bylo diskutováno v kapitole 2.4 [27].

Nicméně jedním z možných doprovodných důvodů je i uváděný fakt, že horká voda zmrzne rychleji. To v praxi může hrát roli podle toho, o jakém ušetření času se bavíme, jelikož bývá čas na úpravu ledu při sportovních akcích značně omezen. Problémem je, že i přestože se údajně Mpembův jev v této aplikaci využívá [27], v rámci rešerše nebyly nalezeny žádné prameny, které by měly oporu ve skutečných experimentálních datech, tím spíše ani vysvětlení. Na základě rešerše navíc nebyly zjištěny přímé zmínky o tom, že by horká voda byla využívána za účelem úspory času. Hlavním důvodem je především kvalita dosaženého ledu. Je tedy potřeba zachovat skeptický přístup.

Navíc se v posledních letech v rámci úspory energie aplikuje v rolbách pro odstranění rozpuštěných plynů nová technologie v podobě víru, kdy se rozpuštěné plyny odstraní vlivem silné rotace. Takto upravená voda údajně produkuje ještě kvalitnější led se značným ušetřením energie. Navíc led údajně mrzne ještě rychleji [27]. Jelikož je v tomto případě používána značně chladnější voda, pak by to znamenalo, že skutečně hlavním faktorem tohoto projevu Mpembova jevu by bylo množství rozpuštěných plynů. Protože by nejrychleji mrznula studená voda bez rozpuštěných plynů, poté horká voda bez rozpuštěných plynů a až poté studená voda s rozpuštěnými plyny.

4.3 Výměníky tepla a chladiče

Při úvaze, že by jádro Mpembova jevu nespočívalo pouze v oblasti přeměny ledu, ale horká voda se skutečně dokázala ať už jakýmkoliv mechanismem ochladit rychleji, mělo by to značný význam pro použití vody jakožto chladicího média. Využití by tak našla v tepelných výměnících nebo průtokových chladičích. Pomocí vypočteného hmotnostního toku by bylo možné modifikovat, na jakou teplotu se voda ohřeje a dospět tak k jakési ideální teplotě, z které bude poté chladnout nejrychleji. Jako příklad je možné vzít opět původní publikaci Osborna a Mpemby, kde lze najít data, z kterých vyplývá, že voda ochlazovaná z 90 °C dosáhla bodu mrazu za 30 minut, zatímco voda ochlazovaná z 20 °C za 100 minut [3]. To naznačuje až patnáctinásobně větší velikost tepelného toku. Jak již ale bylo zmíněno, takto výrazný rozdíl se nikomu již naměřit nepovedlo.

4.4 Chlazení potravin

Jednou ze zmiňovaných oblastí průmyslu, kde se údajně Mpembova jevu využívá, je potravinářství [12]. Problémem je, že se všechny veřejné zdroje zkoumané v rámci rešerše omezují pouze na tuto holou informaci. Těžko soudit, do jaké míry je tedy kredibilní.

Pokud by však bylo vzato v úvahu to, že původní experiment Mpemby proběhl při výrobě zmrzliny, pak lze uvažovat, že minimálně při takovýchto aplikacích by byl jev aplikovatelný. Není se tedy třeba omezovat ani na čistou vodu, jelikož v tomto případě tuhla směs z mléka.

Je však velmi těžké odhadnout pro kolik podobných aplikací mrazení původně teplých produktů či meziproduktů by byl jev aplikovatelný. Pokud by byly nalezeny optimální podmínky chlazení tak, aby nebylo potřeba přivádět dodatečnou tepelnou energii a zároveň byl čas mrazení potravin zkrácen, pak by byla v rámci celkové výroby umožněna vyšší časová efektivita.

4.5 Praskání trubek s horkou vodou

V tomto případě se nejedná o skutečné využití jevu, spíše o jev z praxe s ním často spojovaný, i když lze pochybovat o tom, zda právem. V roce 1916 F. C. Brown publikoval práci [38], v které zkoumal alespoň v té době známý jev, kdy trubky s horkou vodou v domácnostech praskaly až čtyřikrát častěji než ty se studenou.

Brown učinil sérii experimentů se skleněnými trubičkami o průměru 1 cm, s jedním uzavřeným koncem, které měly napodobit podmínky v železných trubkách. Do nich umístil vzorky s nepřevařenou vodou a vodou vroucí. Z přibližně 50 párů trubiček jich prasklo 44 těch, které obsahovaly převařenou vodu a pouze 4 s vodou nepřevařenou. Následně pokračoval v sérii experimentů, kdy všechny vzorky nechal dosáhnout pokojové teploty, než je umístil do podmínek pod bodem mrazu. V tomto případě se původně převařená voda ve většině případů výrazně podchlادila, zatímco nepřevařená začínala mrznout kolem 0 °C.

To umožňuje poměrně dobré vysvětlení. Brown spatřoval zásadní rozdíl v obsahu rozpuštěných plynů, který byl podle něj vyšší v nepřevařené vodě, protože výsledný led obsahoval mnoho bublin, zatímco převařená voda formovala poměrně čistou krystalickou strukturu.

Na základě toho, že nepřevařená voda začne mrznout zhruba při 0 °C, tak začne mrznout od nejchladnějšího místa tedy od stěny trubky a postupně uzavírá sloupec vody uprostřed, který vytlačuje vodu, nedochází tak k tlakovému působení, které by mohlo trubku roztrhat. Zatímco u převařené vody dojde k výraznému podchlazení, takže se při tvorbě prvního krystalu naráz zformuje velká dendritická struktura, která může vyvinout náhlý tlak, který způsobí prasknutí trubky [38]. Tento závěr potvrdil i o několik desítek let později Gilpin [39], který ale zaznamenal, že míra podílu dendritického ledu záleží také na tlakovém gradientu potřebného pro průtok vody. Navíc podle něj nejsou rozpuštěné plyny hlavním faktorem, jelikož podle jeho pozorování je obsahovala do velké míry i převařená voda [39].

Je tedy diskutabilní, zda toto téma je vůbec korektně spojováno s Mpembovým jevem. Dozajista v něm hrají roli faktory s Mpembovým jevem často spojované, tedy podchlazení a obsah rozpuštěných plynů. Nicméně při diskuzi o Mpembově jevu je v úvahu potřeba vzít čas, který je zde do značné míry ignorován, protože z žádných závěrů neplyne, že trubky s horkou vodou praskaly dříve než ty se studenou. Naopak to, že horká voda se podchlazuje více by jasně značilo, že k jejímu přechodu v led dochází později. Nicméně tento jev dobře demonstruje ověřený experiment, kde předchozí stav vody hraje roli při jejím chování pod bodem mrazu. Jelikož je toto téma však spjata s praxí a s Mpembovým jevem často spojováno, je příhodné ho nevynechat.

Z hlediska využití v dnešní době však už nedochází k vystavení vody v trubkách tak extrémním podmínkám díky izolaci, takže není potřeba se touto otázkou z praktického hlediska zabývat.

4.6 Využití inverzního jevu

Jak bylo nastíněno v kapitole 3.4, existuje čistě hypotetická možnost, že by fungoval i jev inverzní k Mpembovu jevu. Tedy, že by se studenější látky dokázaly zahřát rychleji než látky teplejší. To by dozajista našlo řadu využití, kdy je v praxi řada látek pro svůj užitek zahřívána, vodu nevyjímaje. V tuto chvíli však neexistuje žádný reálný důkaz toho, že by jakákoliv látka takové chování vykazovala. Tím pádem se otázkou využití doposud nikdo do hloubky nezabýval a diskuze o konkrétních potenciálních využitích by v tomto případě byla ještě více diskutabilní než ta o původním Mpembově jevu samotném.

ZÁVĚR

Tato závěrečná práce nabízí čtenáři celkový přehled o Mpembově jevu, jeho problematice i jeho případném využití v praxi. Možným nedostatkem pro čtenáře může být zjednodušení a povrchovost výkladu teoretických publikací z posledních let, které svou komplexností dalece přesahují současné vzdělání autora této práce. Práce taktéž není přehledem všech existujících publikací a zmiňuje pouze ty, které považoval autor této práce za významné.

Zkoumání jevu je po nastudování problematiky samo o sobě velmi komplikované. Především ani není jasné, co přesně má být dokázáno a jak. To umožňuje značnou variabilitu, která se poté projevuje jako velký kámen úrazu při srovnávání výsledků. Není totiž definované, jak provádět experiment, jaké mají být okolní podmínky, způsob chlazení, ale i to, co je závěrečným okamžikem experimentu. Zda je to bod tuhnutí vody, výskyt prvního krystalu ledu a vyloučení měrného skupenského tepla nebo přeměna veškerého objemu vody na led. Výzkum se tak velmi větví a zdá se, že zatím nekonverguje k jedinému ultimátnímu vysvětlení celého jevu.

Je totiž až fascinující, že v poměrně mnoha publikacích vědci Mpembův jev pozorovali experimentálně, zdůvodnili teoreticky nebo simulačně, přičemž některá zdůvodnění nejsou ani zdánlivě příbuzná. Přesto odpovídají konkrétnímu očekávání vědců. I když se tak nabízí jistá dávka konfirmačního zkreslení, tak to vede k zamyšlení, zda neexistuje více způsobů, jak k Mpembovu jevu může dojít. A to i díky tomu, jak komplexní látkou voda ve skutečnosti je. V tuto chvíli to však není možné nějak dokázat.

Pro objasnění Mpembova jevu se jeví jako nejlepší cesta skutečně hledání univerzálnosti ve všech směrech. Základem by měl být průběh experimentu, který skutečně bude do detailu kontrolovatelný a zároveň bude ukazovat Mpembův jev zaručeně s možností ho replikovat kdekoliv. Potom nastupují možnosti teoretického výkladu daných výsledků, které může každá laboratoř zkoumat samostatně. Bohužel zaměření pouze na jeden takto specifikovaný průběh experimentu naopak nebere v úvahu, že při jiné konfiguraci vstupních parametrů by k Mpembovu jevu mohlo docházet také. Přičemž za touto jinou konfigurací by mohlo stát vysvětlení jiné.

Není tedy možné o Mpembově jevu vynášet rezolutní tvrzení, protože o mnoha publikacích lze více či méně pochybovat. Není tedy překvapující, že mnoho vědců má na jev celkově velmi odmítavý názor. Nutné je však podotknout, že v tuto chvíli máme celou řadu mechanismů, které by mohly Mpembův jev, ať samostatně nebo ve vzájemné součinnosti, způsobovat. Žádný z nich nezpůsobuje porušování zákonů termodynamiky a možnost, že by v nějaké formě mohlo k jevu docházet tedy není zhora nesmyslná.

Je potřeba vzít v úvahu, že ač se to na první pohled nezdá, tak je voda poměrně komplikovanou a komplexní látkou, která má krom Mpembova jevu řadu dalších již objasněných anomálií. Zkoumání jevu tak možná není tak docela pouze problematikou přenosu tepla a výzkumu na úrovni kontinua, ale jak se podle výzkumu v posledních letech ukazuje do značné míry možná i výzkumu na úrovni diskrétních částic. Navíc má experiment spoustu dalších velmi těžko kontrolovatelných nejistot jako jsou obsahy rozpuštěných látek a nečistot nebo nerovnosti na povrchu nádoby. Ty pak mohou hrát roli nejen při ochlazení, ale především při přechodu vody v led, což je do jisté míry proces těžko kontrolovatelný a velmi náhodný.

Na základě všech těchto faktů je diskuse nad možným využitím jevu v praxi spíše spekulativní, jelikož není jasné, jak k Mpembovu jevu dochází ani zda je reálný. Tím spíše, zda je možné ho pozorovat i mimo laboratorní podmínky. I když se údajně efektu Mpembova jevu využívá v potravinářství a při tvorbě ledových ploch zimních stadionů, neexistují k tomu žádná relevantní data. Nicméně v těchto případech by nejspíš byla používána horká voda i bez ohledu na efekt uspořené času, jelikož pro to existují jiné důvody. Výroba ledu z horké vody sama o sobě nedává ekonomicky význam, jelikož by bylo potřeba jí nejprve ohřívat. Jedinou aplikací,

kteřá by tak teoreticky mohla hrát pro výzkum roli, je použití vody jako chladicího média v tepelných výměnících a chladičích. Zde by bylo možné využít toho, že by teoreticky mohla z některých teplot chladnout rychleji a mohl by se tak snížit průtok a nutná dodávaná energie.

Případná využitelnost jevu v praxi se tedy prozatím zdá značně omezená a nezdá se být vhodnou motivací pro další výzkum. Hlavní motivací tak zřejmě zůstane nadále snaha objasnit na první pohled nesmyslný jev.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ARISTOTELÉS a E. W. WEBSTER. *METEOROLOGY: Book I, Part 12* [online]. The Internet Classics Archive by Daniel C. Stevenson, Web Atomics, 2000 [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <http://classics.mit.edu/Aristotle/meteorology.mb.txt>
- [2] BACON, Francis. *The New Organon* [online]. Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2000, s. 212 [cit. 2021-5-12]. ISBN 0-511-01154-7. Dostupné z: <https://academiaanalitica.files.wordpress.com/2016/10/francis-bacon-the-new-organon.pdf>
- [3] MPEMBA, E. B. a D. G. OSBORNE. Cool? *Physics Education*. 1969, **4**(3), 172-175.
- [4] The Mpemba effect: competition and resources. *Royal Society of Chemistry* [online]. 2013 [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <https://edu.rsc.org/resources/the-mpemba-effect/1018.article>
- [5] BREGOVIĆ, Nikola. *Mpemba effect from a viewpoint of an experimental physical chemist* [online]. 2013 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: https://www.rsc.org/images/nikola-bregovic-entry_tcm18-225169.pdf
- [6] ÇENGEL, Yunus A. a Michael A. BOLES. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. 8. New York: McGraw-Hill, 2015, s. 91-149. ISBN 978-0-07-339817-4.
- [7] CÍDLOVÁ, Hana, Zuzana MOKRÁ a Barbora VALOVÁ. Skupenské stavy látek. *Obecná chemie* [online]. Brno, 2018 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js18/obecna_chemie/web/pages/20-skupenske-stavy-latek.html
- [8] DEMO, Pavel. Ještě jednou o zamrznání horké vody. *Vesmír* [online]. Praha: VESMÍR, 2003, 3. 7. 2003, (7) [cit. 2021-5-10]. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2003/cislo-7/jeste-jednou-zamrzani-horke-vody.html>
- [9] JENG, Monwhea. The Mpemba effect: When can hot water freeze faster than cold? *American Journal of Physics* [online]. 2006, **74**(6), 514-522 [cit. 2021-5-12]. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.2186331
- [10] BURRIDGE, Henry C. a Paul F. LINDEN. Questioning the Mpemba effect: hot water does not cool more quickly than cold. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2021-5-11]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep37665
- [11] FIRTH, Ian. Cooler? *Physics Education*. 1971, **6**(1), 32-41.
- [12] JENG, Monwhea. Can hot water freeze faster than cold water? *UC Riverside: Department of Mathematics* [online]. Riverside, 1998 [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: https://math.ucr.edu/home/baez/physics/General/hot_water.html

- [13] MONAGHAN, P. F. Frosting. *Thermopedia: A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering* [online]. 2011, 2 February 2011 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: doi:10.1615/AtoZ.f.frosting
- [14] PAVELEK, Milan, Eva JANOTKOVÁ, František KAVIČKA a Miroslav JÍCHA. *Termomechanika*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011, s. 190-192. ISBN 978-80-214-4300-6.
- [15] KELL, G. S. The Freezing of Hot and Cold Water. *American Journal of Physics* [online]. 1969, **37**(5), 564-565 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.1975687
- [16] WOJCIECHOWSKI, Dr. B., I. OWCZAREK a G. BEDNARZ. Freezing of aqueous solutions containing gases. *Crystal*. 1988, **23**(7), 843-848.
- [17] FREEMAN, M. Cooler still - an answer? *Physics Education*. 1979, **14**(7), 417-421.
- [18] KATZ, J. I. *When hot water freezes before cold* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://arxiv.org/pdf/physics/0604224v1.pdf>
- [19] AUERBACH, David. Supercooling and the Mpemba effect: When hot water freezes quicker than cold. *American Journal of Physics*. 1995, **63**(10), 882-884.
- [20] GHOLAMINEJAD, Amir a Reza HOSSEINI. A Study of Water Supercooling. *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control*. 2013, **03**(01), 1-6. ISSN 2162-6162. Dostupné z: doi:10.4236/jectc.2013.31001
- [21] JIN, Jaehyeok a William A. GODDARD. Mechanisms Underlying the Mpemba Effect in Water from Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, **119**(5), 2622-2629 [cit. 2021-5-11]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp511752n
- [22] ZHANG, Xi, Yongli HUANG, Zengsheng MA, Yichun ZHOU, Ji ZHOU, Weitao ZHENG, Qing JIANG a Chang Q. SUN. Hydrogen-bond memory and water-skin supersolidity resolving the Mpemba paradox. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2014, **16**(42), 22995-23002 [cit. 2021-5-11]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP03669G
- [23] BROWNRIDGE, James D. When does hot water freeze faster than cold water? A search for the Mpemba effect. *American Journal of Physics* [online]. 2011, **79**(1), 78-84 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.3490015
- [24] Phases of water. *Elements of Physics I* [online]. Tennessee: The University of Tennessee, Department of Physics and Astronomy [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: http://labman.phys.utk.edu/phys221core/modules/m9/phases_of_water.html

- [25] VYNNYCKY, M. a S. KIMURA. Can natural convection alone explain the Mpemba effect? *International Journal of Heat and Mass Transfer* [online]. 2015, **80**, 243-255 [cit. 2021-5-11]. ISSN 00179310. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.015
- [26] Forty-one Anomalies of Water. *Curso de Termodinámica* [online]. Granada: Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia Universidad de Granada [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://ergodic.ugr.es/termo/lecciones/water2.html>
- [27] OLOVSSON, Ivar. *Wonders of Water: The Hydrogen Bond in Action*. 1. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte., 2018, s. 53-109. ISBN 978-981-3229-11-2.
- [28] ZHANG, Xi, Yongli HUANG, Zengsheng MA a Chang Q. SUN. *O:H-O Bond Anomalous Relaxation Resolving Mpemba Paradox* [online]. 2013 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1310/1310.6514.pdf>
- [29] Why Hot Water Freezes Faster Than Cold—Physicists Solve the Mpemba Effect. *Medium: Where good ideas find you* [online]. Oct 29, 2013 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <https://medium.com/the-physics-arxiv-blog/why-hot-water-freezes-faster-than-cold-physicists-solve-the-mpemba-effect-d8a2f611e853>
- [30] BOJKOVSKÝ, Martin. Vodíková vazba. *Gymnázium Omská* [online]. 2009 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: http://www.omska.cz/Soubory/termodynamika/vodikova_vazba.html
- [31] TAO, Yunwen, Wenli ZOU, Junteng JIA, Wei LI a Dieter CREMER. Different Ways of Hydrogen Bonding in Water - Why Does Warm Water Freeze Faster than Cold Water? *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. 2016, **13**(1), 55-76 [cit. 2021-5-11]. ISSN 1549-9618. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jctc.6b00735
- [32] AHN, Yun-Ho, Hyery KANG, Dong-Yeun KOH a Huen LEE. Experimental verifications of Mpemba-like behaviors of clathrate hydrates. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2016, **33**(6), 1903-1907 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0256-1115. Dostupné z: doi:10.1007/s11814-016-0029-2
- [33] HU, Cunliang, Jingqing LI, Shaoyong HUANG, Hongfei LI, Chuanfu LUO, Jizhong CHEN, Shichun JIANG a Lijia AN. *Conformation Directed Mpemba Effect on Polylactide Crystallization* [online]. 2018, **18**(10), 5757-5762 [cit. 2021-5-11]. ISSN 1528-7483. Dostupné z: doi:10.1021/acs.cgd.8b01250
- [34] LU, Zhiyue a Oren RAZ. Nonequilibrium thermodynamics of the Markovian Mpemba effect and its inverse. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2017, **114**(20), 5083-5088 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1701264114
- [35] OUELLETTE, Jennifer. When cold warms faster than hot. *Phys. World*. 2017, **30**(12), 20-24.

- [36] LASANTA, Antonio, Francisco VEGA REYES, Antonio PRADOS a Andrés SANTOS. When the Hotter Cools More Quickly: Mpemba Effect in Granular Fluids. *Physical Review Letters* [online]. 2017, **119**(14) [cit. 2021-5-11]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.119.148001
- [37] Silvestrovský test: na zimním stadionu jsme řídili rolbu. *Novinky.cz* [online]. Praha: Seznam.cz, c2019-2021, 31. 12. 2016 [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.novinky.cz/auto/automoto-testy/clanek/silvestrovsky-test-na-zimnim-stadionu-jsme-ridili-rolbu-40019515>
- [38] BROWN, F. C. The Frequent Bursting of Hot Water Pipes in Household Plumbing Systems. *Physical Review* [online]. 1916, **8**(5), 500-503 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.8.500
- [39] GILPIN, R.R. The effects of dendritic ice formation in water pipes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [online]. 1977, **20**(6), 693-699 [cit. 2021-5-11]. ISSN 00179310. Dostupné z: doi:10.1016/0017-9310(77)90057-6

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Použité symboly fyzikálních veličin

Symbol	Jednotka	Význam
c	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita nádoby a kapaliny jako celku
c_w	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita vody
h	[m]	výška nádoby
k	[-]	integrační konstanta
l_{21}	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$	měrné skupenské teplo tuhnutí
l_{23}	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$	měrné skupenské teplo vypařování
m	[kg]	hmotnost nádoby a kapaliny jako celku
m_{ev}	[kg]	hmotnost odpařené vody
m_i	[kg]	původní hmotnost
m_{res}	[kg]	hmotnost zbývající vody
m_w	[kg]	hmotnost vody
Q	[J]	teplo
\dot{Q}_0	[W]	tepelný tok absolutně černého tělesa
\dot{Q}_{12}	[W]	tepelný tok mezi tělesy
\dot{Q}_z	[W]	tepelný tok zářením
\dot{Q}_α	[W]	tepelný tok konvekcí
\dot{Q}_λ	[W]	tepelný tok vedením
$\dot{Q}_{\lambda r}$	[W]	tepelný tok vedením rovinnou stěnou
$\dot{Q}_{\lambda v}$	[W]	tepelný tok vedením válcovou stěnou
$\dot{Q}_{(\alpha+\lambda)v}$	[W]	celkový tepelný tok válcovou stěnou
$q_{w,-1^\circ\text{C}}$	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$	měrné teplo pro ochlazení vody o 1 °C
R_λ	$[\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}]$	odpor přenosu tepla vedením
r_{in}	[m]	poloměr vnitřní stěny nádoby
r_{out}	[m]	poloměr vnější stěny nádoby
S	$[\text{m}^2]$	teplosměnná plocha
S_1	$[\text{m}^2]$	plocha nádoby
S_2	$[\text{m}^2]$	plocha chladicího zařízení
T	[K], [°C]	teplota
T_1	[K], [°C]	teplota nádoby s vodou
T_2	[K], [°C]	teplota chladicího zařízení
T_i	[K], [°C]	počáteční teplota
T_{ev}	[K], [°C]	změřená teplota v určitém čase
T_w	[K], [°C]	teplota stěny
T_∞	[K], [°C]	teplota okolí
$T_{\infty 1}$	[K], [°C]	teplota v dostatečné vzdálenosti od stěny
$T_{\infty in}$	[K], [°C]	teplota vody uvnitř nádoby v dostatečné vzdálenosti od vnitřní stěny
$T_{\infty out}$	[K], [°C]	teplota okolního média v dostatečné vzdálenosti od vnější stěny
t	[s]	čas
t_1	[s]	čas, za který se horká voda ochladí na počáteční teplotu studené vody

Symbol	Jednotka	Význam
t_2	[s]	čas, za který se horká voda ochladí z počáteční teploty studené vody na 0 °C
t_c	[s]	čas, za který se ochladí studená voda na 0 °C
t_{ev}	[s]	určitý čas, ve kterém byla změřena teplota
t_h	[s]	čas, za který se ochladí horká voda na 0 °C
x	[m]	obecná souřadnice
α	[W·m ² ·K ⁻¹]	lokální součinitel přestupu tepla
α_{in}	[W·m ² ·K ⁻¹]	součinitel přestupu tepla na vnitřní válcové stěně
α_{out}	[W·m ² ·K ⁻¹]	součinitel přestupu tepla na vnější válcové stěně
β	[-]	poměr odpařené hmotnosti vody ku původní hmotnosti vody
ΔT	[K], [°C]	rozdíl teplot
ΔT_r	[K], [°C]	rozdíl teplot mezi okraji rovinné stěny
ΔT_v	[K], [°C]	rozdíl teplot mezi okraji válcové stěny
δ	[m]	tloušťka vrstvy (stěny)
ε_1	[-]	poměrná zářivost (emisivita) nádoby
ε_2	[-]	poměrná zářivost (emisivita) chladicího zařízení
ε_{12}	[-]	součinitel vzájemné emisivity
κ	[-]	náhradní konstanta chladnutí
λ	[W·m·K ⁻¹]	součinitel tepelné vodivosti

Univerzální fyzikální konstanty

Symbol	Hodnota	Jednotka	Název
σ_0	$5,6704 \cdot 10^{-8}$	[W·m ⁻² ·K ⁻⁴]	Stefannova–Boltzmannova konstanta

Chemické značky zmiňovaných plynů

Značka	Název
CO ₂	oxid uhličitý
O ₂	kyslík

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1.1 Mechanismy přenosu tepla a tepelných ztrát chladnoucí nádoby s vodou
- Obr. 1.2 Znázornění tělesa případu tělesa zářícího na těleso s výrazně větší plochou a s nižší teplotou
- Obr. 1.3 Graf závislosti změny teploty zbývající kapaliny na poměru hmotnosti odpařené kapaliny
- Obr. 1.4 Fázový diagram vody se zvýrazněnou přímkou konstantního atmosférického tlaku [7]
- Obr. 1.5 Graf závislosti teploty na čase s odlišnými parametry κ
- Obr. 2.1 Odlišné tepelné toky vedením přes dno nádoby podle přítomné vrstvy mezi nádobou a podložkou
- Obr. 2.2 Výsledky experimentů M. Freemana za různých podmínek, křivka 4a znázorňuje závislost při přidání CO₂, křivka 4b při přidání O₂ [17]
- Obr. 2.3 Výsledky experimentů Wojciechowského a kolektivu závislosti doby do zamrznutí na počáteční teplotě, ○ – odplyněná voda, × - neodplyněná voda [16]
- Obr. 2.4 Mpembův jev projevující se odlišným chováním v oblasti podchlazené vody [20]
- Obr. 2.5 Závislost hustoty vody na teplotě [24]
- Obr. 2.6 Vektory rychlosti v nádobě chlazené z 49,85 °C po a) 3 minutách, b) 30 minutách, c) 70 minutách a d) 150 minutách [25]
- Obr. 3.1 Vodíkové můstky spojující molekuly vody [30]

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Koeficienty tepelných vodivostí [14]

Tab. 2 Pravděpodobnosti podchlazení vody na jednotlivé teploty [19]