



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku



KINETIKA FAZNIH PRELAZA VODE IZ TEČNOG U ČVRSTO STANJE : MPEMBA EFEKAT

- Master rad -

Mentor : dr. Agneš Kapor

Kandidat : Nataša Šovš

Novi Sad, 2013.

Apstrakt

Voda ima brojne anomalije, a jedna od njih je da pri određenim, ali istim uslovima, vruća voda zamrzne brže od hladne vode. Ova pojava je nazvana Mpemba efekat. Mpemba efekat je na prvi pogled u suprotnosti sa osnovnim zakonima termodynamike, zakonima toplove. Za problem za koji se mislilo da je jednostavan i prost, da će nauka brzo da ga reši, već se u prvim istraživanjima pokazalo da je jako složen. Pošto brojni faktori utiču na ovu pojavu, naučnici koji su je proučavali, imali su zaista obiman eksperimentalan i teorijski rad da utvrde koji faktori su relevantni u objašnjavanju Mpemba efekta, a takođe i da utvrde da li su faktori nezavisni ili međusobno zavisni, kako utiču jedni na druge, da li postoji jedan ili pak više uslova koji su zaslužni za ispoljavanje ovog efekta. Iako je ovaj fenomen u nauci poznat već dugi niz godina i dalje ne postoji jedinstven odgovor ni rešenje ovog problema. Izvodeći brojne eksperimente i istraživanja, naučnici su poslednjih nekoliko godina počeli da naziru razlog zbog čega je to tako. Struktura vode je izuzetno složena, a organizacija i grupisanje molekula vode, od najmanjih gradivnih jedinica do najvećih, je jako kompleksno. Čak i male promene fizičkih parametara uzorka vode uzrokovale će da se ove mikrostrukture promene, a to će onda dovesti do toga da voda promeni svoje osobine. Grupisanje i prostorna organizacija molekula su jako osetljivi na procese kao što su zagrevanje, ključanje, hlađenje, pothlađivanje vode... Pošto je ovo nova i neistražena tematika, neophodno je da dalja proučavanja faznih prelaza vode idu u ovom pravcu.

SADRŽAJ

1.	Uvod.....	3
2.	Sastav i struktura vode.....	5
3.	Fazni prelazi.....	8
4.	Mpemba efekat.....	13
5.	Razmatranje mogućih uzroka i relevantnih uslova za pojavljivanje Mpemba efekta.....	14
6.	Istorijat.....	19
7.	Eksperimentalne provere Mpemba efekta.....	29
7.1.	“ Mpemba efekat : Kada vruća voda može da zamrzne brže od hladne? ”, M. Jeng (2006.).....	30
7.2.	“ Mpemba efekat i fazni prelaz vode pri adijabatskom hlađenju pre zamrzavanja ”, S. Esposito, R. De Risi, L. Soma (2007.).....	31
7.3.	“ U potrazi za Mpemba efektom : Kada vruća voda zamrzava brže od hladne? ”, Dž. Braunridž (2011.).....	35
7.4.	“ Razmatranje Mpemba efekta sa stanovišta eksperimentalnog fizičkog hemičara ”, N. Bregović (2012.).....	42
8.	Zaključak.....	47
9.	Literatura.....	50
	Kratka biografija kandidata.....	53
	Ključna dokumentacijska informacija.....	54

1. UVOD

Voda je jedna od osnovnih komponenata svakog živog bića. Ona je od izuzetnog i vitalnog značaja za živi svet, šta više, ako bi osobine vode bile samo malo drugačije, život na Zemlji bi bio radikalno drugačiji ili čak nemoguć. Bez vode nema života. Možemo reći da su njene osobine za nas životodavne i dragocene. Voda je ujedno i najrasprostranjenija supstanca na planeti Zemlji, a nalazimo je svuda oko nas. 75% površine Zemlje prekriveno je vodom, a nalazi se i pod zemljom, u atmosferi... Nalazimo je i u svakoj ćeliji, u svakom delu našeg organizma. U zavisnosti od životnog doba, ljudski organizam može da sadrži i do 87% vode (kod novorođenčadi), ljudski mozak sadrži oko 85% vode, a krv 90%.



Slika 1. Voda

Planeta Zemlja je telo čiji je krvotok upravo voda, ona kruži neprestano u prirodi, održava bioravnovežu, ekosisteme, biosisteme, utiče na klimu, menja i oblikuje životnu sredinu... Neophodna je za održavanje života, rast, razvoj svih živih bića, učestvuje u raznim procesima i hemijskim reakcijama u našoj okolini i našim organizmima koje su vitalne i neophodne za normalno funkcionisanje organizama. Poznata su mnoga isceljujuća i blagotvorna dejstva vode koja se danas koriste veoma rasprostranjeno. Vodu koristimo svakodnevno, na razne načine, u raznim situacijama. Pošto je voda, barem za sada, prisutna svuda oko nas i lako nam je dostupna ni ne razmišljamo o njenom značaju.

Možda zato što nam je tako dobro poznata, često je smatramo "običnom" tečnošću, utoliko više što je jednostavnog hemijskog sastava. Međutim, za vodu se nikako ne može reći da je "obična" ili "normalna" tečnost. Ona se odlikuje izvanrednim i specifičnim fizičkim i hemijskim osobinama, ispoljava brojne anomalije. Neke njene osobine su izuzetno neobične u odnosu na druge tečnosti, ali upravo su te osobine zaslужne za to da postoji život na Zemlji. Poznavajući zakonitosti periodnog sistema elemenata i osobine elemenata, možemo reći da su osobine vode atipične. Međutim, zahvaljujući ovim osobinama i odstupanjima od dobro poznatih zakona fizike, život teče u svom neometanom kontinuitetu.

Neke od jedinstvenih osobina vode još uvek nisu objašnjenje, a neprestano se otkrivaju i nove, tako da pojedini naučnici zastupaju mišljenje da voda u sebi krije brojne misterije, tajne i potencijale i da je jedno čudo sama po sebi. Čuveni Leonardo da Vinči je takođe bio zapanjen vodom tako da je jednom prilikom izjavio : "Voda je pokretačka sila prirode".

Zahvaljujući anomaliji gustine vode, tokom zime biosistemi u vodenim oblastima ostaju zaštićeni i očuvani do dolaska proleća, s druge strane, voda može da se penje i unutar najviših drveća savladavajući pritiske od više desetina atmosfera. Možemo reći i da je odličan rezervoar toplosti, tako značajno utiče na umerenost klime i time nas štiti. Specifični toplotni kapacitet vode je daleko veći od vrednosti za bilo koju drugu tečnost,

vrednost topotne provodljivosti je jako mala, a ujedno ima najveći površinski napon od svih tečnosti. U isto vreme, voda je i najbolji i univerzalni rastvarač. Najnovija naučna istraživanja pokazuju da voda ima "memoriju", mogućnost da "pamti" predhodne uslove, stanje, uticaje... Nauka još uvek ne zna da objasni zašto je voda jedina prirodna supstanca na planeti koja može da postoji u tri agregatna stanja - čvrstom, tečnom, gasovitom. Čitav spektar raznoraznih osobina skladno i harmonično funkcioniše i omogućava održavanje života kakvog ga mi poznajemo.

Upravo su ove specifične osobine vode, njihov značaj i uticaj na živi svet i prirodu oko nas, inspiracija ovog master rada. Fokusiracemo se i analizirati samo jednu atipičnu pojavu koja se tiče faznih prelaza vode - Mpemba efekat. Mpemba efekat je svakako još jedno zbumujuće, čudesno ponašanje vode i neobična pojava. Mpemba efekat je pojавa da vruća voda brže zamrzne nego hladna voda pri određenim ali istim uslovima, što je na prvi pogled nelogično.

Opisaćemo pojavu sa aspekta molekularne fizike, analiziraćemo kinetiku faznih prelaza. Upravo su naučnici u molekularnoj strukturu vode pronašli odgovor na brojna pitanja i rešili mnoge probleme, jer tek kad razumemo ponašanje vode na mikro - nivou, razumećemo ga i na makro - nivou, što će nam omogućiti da to znanje i iskoristimo i praktično primenimo.

Posle uvodnog dela, u drugom delu master rada opisaćemo sastav i strukturu vode, a u trećem delu ćemo približiti pojam faznih prelaza vode, jer će nam ovo sve biti neophodno kako bi bolje i lakše razumeli sam Mpemba efekat. U četvrtom delu master rada uvešćemo pojam, definiciju i problematiku ovog efekta. Dalje, analiziraćemo spektar mogućih i potrebnih uslova za pojavljivanje ovog efekta, analiziraćemo koji su od njih (ne)relevantni za efekat, kao i parametre i druge fizičke faktore koji su ključni u izučavanju Mpemba efekta. U šestom delu sledi istorijski pregled proučavanja Mpemba efekta, a posle ovoga detaljna analiza nekoliko ključnih i najvažnijih eksperimenata. Osmi deo je zaključak.

Razmotrićemo čuveno pitanje na koje fizičari dugi niz godina nisu znali odgovor : Da li je objašnjenje Mpemba efekta trivijalno ili revolucionarno? Ako je objašnjenje senzacionalno onda će to biti još jedan dokaz da što više proučavamo prirodu to nam ona sve više otkriva njenu složenost, kompleknost, zadivljujuću usklađenost.

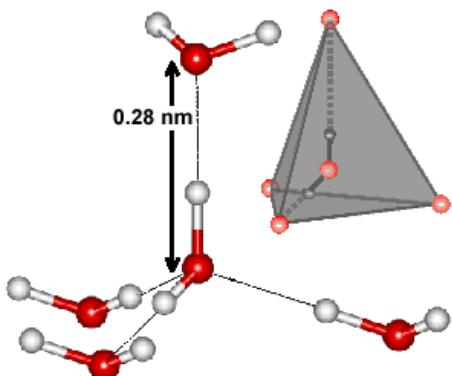
2. SASTAV I STRUKTURA VODE

Sastav vode je veoma jednostavan, izgrađena je od samo dva elementa, čine je dva atoma vodonika H i jedan atom kiseonika O. Hemiska formula je H_2O . Samo nekoliko molekula je lakše ili manje od molekula vode. Možemo reći da je vodonik najprostiji hemijski element po atomskoj strukturi, međutim ujedno je i najneobičniji hemijski element.

Veza između vodonikovog i kiseonikovog atoma je polarna kovalentna (dužine 0.096 nm). Atomi vodonika međusobno zaklapaju ugao od 104.5° u odnosu na centar kiseonikovog atoma. Molekuli vode se povezuju vodoničnim vezama. Vodoničnu vezu možemo definisati kao elektrostaticko privlačenje vodonika jednog molekula sa elektronegativnim atomom drugog molekula. Ova veza je 2-3 puta duža od kovalentne, ali je i 10 puta slabija. Vodonična veza spada u međumolekulske veze (međutim može biti i intermolekulska i intramolekulska) i ujedno je i najjača takva veza. Mnogostruko je jača od Van der Valsove veze. Vodonična veza zavisi i od dimenzija atoma i naielktrisanja. Može se reći da kada se dva molekula povežu vodoničnim vezama to vezivanje omogućava da je novonastalo jedinjenje fleksibilno.[lit.20.]

Vodonična veza je slična sa drugim "standardnim" hemijskim vezama po tome što postoji preferencijalni pravac odnosno geometrija. Lako se raskida i na sobnim temperaturama tokom topotnih kretanja atoma, molekula... U jedinjenjima u kojima se javlja povećava im viskoznost. Još uvek je u nauci otvoreno pitanje o pravom karakteru ove veze - da li je veza i delimično kovalentna (kao kod "standardnih" hemijskih veza) ili je u potpunosti elektrostaticka (kao i druge međumolekulske veze). Ono što je poznato je da je upravo taj neobičan, mešovit karakter veze odgovoran za specifična ponašanja i karakteristike vode. Kod istraživanja osobina vode, neophodno je poseban akcenat staviti i na vodonične veze u razmatranju problema, jer se upravo ovde krije ključ koji otvara mnoga vrata. Za vodoničnu vezu se još može reći da se energija ove veze, kao funkcija dužine veze i ugla, može približno aproksimirati sa Kulonovom interakcijom koja se koristi za opisivanje interakcije dva tačkasta naielktrisanja na nekom konačnom rastojanju.[21.]

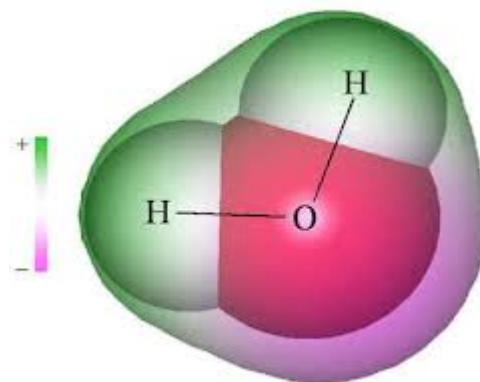
Molekul vode je približno sfernog oblika.[21.] Svaki molekul vode može obrazovati najviše četiri vodonične veze sa neka druga četiri molekula vode i tada dobijamo tetraedarsku strukturu. Ovakva struktura nastaje zbog raznih privlačenja i odbijanja između elektrona i protona molekula, težeći da se dostigne minimum potencijalne energije i ravnoteža. Tetraedarska struktura je prisutna kada je voda u čvrstom agregatnom stanju, tada svaki molekul gradi četiri vodonične veze i obrazuje se pravilna kristalna rešetka. Kada posmatramo vodu u tečnom stanju, prosečan broj vodoničnih veza



Slika 2. Tetraedarska struktura vode

koje gradi jedan molekul je 3.4. Razlog tome je intenzivnije toplotno kretanje koje dovodi do toga da se vodonične veze neprestano kidaju i stvaraju. Kod vode u tečnom stanju, sa porastom temperature broj molekula po jedinici zapremine se povećava, šupljine koje su postojale kod kristalne rešetke leda se sve više popunjavaju, atomi kiseonika će se nalaziti bliže jedan drugome.

Molekul vode je dipol što znači da nanelektrisanje nije ravnomerno raspoređeno po celom molekulu, raspodela elektrona je asimetrična. Kiseonikov atom jače privlači elektrone od vodonikovog atoma. Voda spada u jake dipole. Oko kiseonikovog atoma nalazi se negativno nanelektrisanje, a oko vodonikovog pozitivno nanelektrisanje, što znači da kiseonik jače privlači vodonikove atome pomoću kojih je ostvarena veza jer je električno negativniji. Dakle, jedna strana molekula vode ima određeno negativno, a druga određeno pozitivno nanelektrisanje.



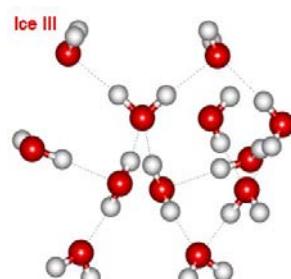
Slika 3. Molekul vode je dipol

Možda bi se mnogi začudili kad bi saznali da je voda ustvari tečni kristal. Molekuli vode se grupišu u grupe - *klasteri* (od eng cluster - grupa). Klasteri se međusobno povezuju u ogromne i vrlo složene molekulske strukture, slične džinovskim prostornim mrežama, koje se nazivaju *asocijacije*. Iako vodu smatramo "običnom" i prostom "supstancom", njena struktura još uvek nije u potpunosti objašnjena iako je dosad objavljeno više desetina radova na ovu temu, a mnogi naučnici je godinama istražuju.

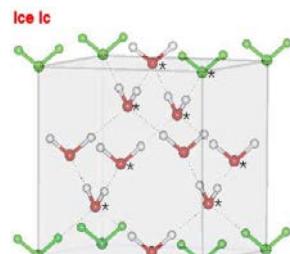
Složene molekulske strukture vode su promenljive, mogu poprimati veoma različite forme. Na njih utiče temperatura, prisustvo drugih materija u vodi, mehanički uticaji (udari, mešanje, pljuskovanje, padanje vode...), električna i magnetna polja čak i veoma malih intenziteta. Ove strukture su vrlo složeni elektrodinamički sistemi. Voda ima veoma puno varijeteta, tačnije 18. To je zbog činjenice da vodonik ima dva izotopa - deuterijum i tricijum. Kiseonik takođe ima još dva izotopa. Bilo koji kiseonikov izotop može u kombinaciji sa dva atoma bilo kojih vodonikovih izotopa da gradi vodu. Priča se znatno proširuje kada se uključe i veštački izotopi. Led se pojavljuje u više od 10 različitih kristalografskih oblika. Neke vrste kristalnog leda su prikazane na donjim



Slika 4. Led Ih

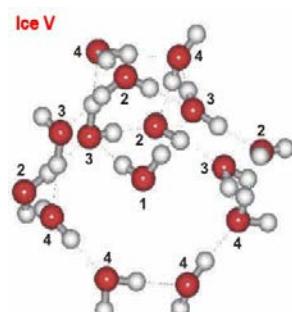


Slika 5. Led III

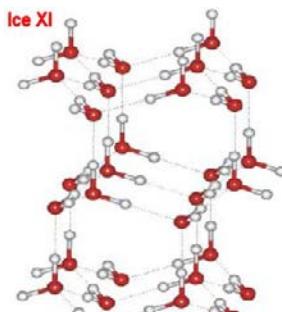


Slika 6. Led Ic

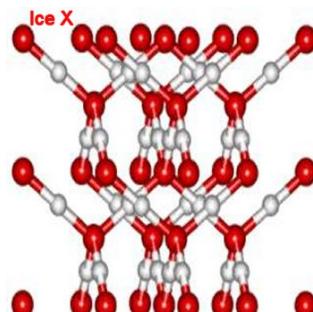
slikama (od 4. slike do 8. slike)



Slika 7. Led V



Slika 8. Led XI



Slika 9. Led X

Naučnici su ustanovili da je važnija mikrostruktura vode nego hemijski sastav. Odnosno, ključnije je odgovore tražiti tako što ćemo proučavati strukturu nego se fokusirati na hemijske elemente koji grade jedinjenje. Predpostavlja se da su upravo klasteri ustvari "memorijske jedinice" koje nose razne informacije. Molekuli napuštaju i vezuju se u klastere, međutim kao sistem, klasteri su dugo stabilni. Izuzetno je važno poznavati raspored i organizaciju molekula ako želimo doći do informacija i objašnjenja ovog fenomena. Kao što reči predstavljaju razne kombinacije slova, a možemo birati od mogućih 30, tako je neophodno razumeti "azbuku" vode.

Poznata je još jedna zanimljiva činjenica : voda koja se prvo zaledi, a zatim ponovo istopi nije ista kao tečna voda, odnosno nema istu strukturu molekulskih asocijacija kao što je imala pre nego što je bila zaledena. Ono što je dokazano u naučnim eksperimentima je da ovo ima i biološki uticaj, kao i svaka druga anomalija ili efekat. Istopljena voda povoljnije i blagotvornije deluje na živi svet.

1988. godine francuski naučnik Žank Benvenist zajedno sa još dvanaestoricom kolega iz čitavog sveta iz najpriznatijih naučnih laboratoriјa, objavljuje članak u jednom od najpoznatijih svetskih naučnih časopisa, britanskom "Priroda" (*Nature*) o tome da voda ima memoriju, da može da "pamti". Ovo je zaista jedna od najčudnijih i najneverovatnijih osobina vode. Voda "pamti" supstance koje su nekad bile u njoj prisutne čak i onda kada više nema molekula te strane supstance, pa tako ako su u njoj nekad bile prisutne biološki aktivne materije, ona deluje na žive sisteme baš tako kao da je ta materija još uvek prisutna u njoj. Voda će promeniti svoje fizičko-hemijske osobine i ponašanje dok joj hemijski sastav ostaje isti.

1999. godine naučnik i profesor Masaru Emoto počinje da objavljuje seriju radova pod naslovom "Poruke iz vode" (*Messages from water*). On je sprovedio opsežne eksperimente u kojima je izučavao kako se voda ponaša kad se izloži različitim spoljašnjim uticajima... Dugi niz godina proučavao je kristale koji se formiraju i posle obimnog istraživanja i ogromne količine uzoraka vode iz raznih izvora (iz česmi, iz prirodnih izvora...) došao je do zaključka da se pravilni šestaugaoni kristali formiraju samo kod vode koja je nezagadlena. Kod zagađenih voda kristali se nisu mogli detektovati. Rezultati su jasno ukazivali na to da pomenuti različiti uticaji menjaju sposobnost vode da formira kristale i dovode do nastanka različitih promenjenih oblika

kristala. Ovo su neki najpoznatiji primeri, međutim bilo je naučnika i pre njih, a i posle njih koji su tvrdili isto.

Sve ove osobine su jako značajne i moramo ih imati na umu pri proučavanju Mpemba efekta.

3. FAZNI PRELAZI

Da bi odgovorili na pitanje šta su to fazni prelazi prvo moramo odgovoriti na pitanja : Šta su to faze sistema? Da li je faza isto što i agregatno stanje? Faza neke supstance ili termodinamičkog sistema se definiše kao homogeni deo tog sistema, odvojen od drugih faza tzv. površinama prelaza.[25] Faze između sebe se razlikuju po fizičkim osobinama, od faze do faze te osobine se menjaju, a unutar domena osobine faze su iste i zbog toga to nazivamo homogenost. Faza i agregatno stanje nisu isto, mada se ponekad koriste kao sinonimi. Agregatno stanje se definiše kao makroskopski oblik postojanja materije i on može biti čvrst, tečan, gasovit ili plazma. Ovo su četiri osnovna agregatna stanja, a pored njih postoje još neka međustanja. Postoje razni primeri supstanci koje su u istom agregatnom stanju, a imaju različite faze (različite kristalografske modifikacije sumpora, usled različitih kristalnih rešetki ugljenika imaćemo ili grafit ili dijamant, led se može naći u mnogo različitih modifikacija). Drugim rečima, jedno agregatno stanje može sadržati u sebi više faza. Vidimo da je pojam "faza" ustvari uži od pojma "agregatno stanje". U termodinamičkom sistemu u kojem egzistira više faza, one su u ravnoteži međusobno, a neophodan je uslov da sve faze, ceo sistem imaju istu konstantnu temperaturu. Jednakost pritiska na graničnim površinama faza je još jedan neophodan uslov, uslov mehaničke ravnoteže, a mase svih faza moraju ostati nepromenjene.

Fazni prelaz je prelaz iz jednog agregatnog stanja ili makroskopskog uređenja u drugo. Ovo je fizička promena pri kojoj dolazi do fizičkih promena supstance, a ne i hemijskih reakcija. Pri promeni agregatnog stanja parametri supstance odnosno fizičko - hemijske osobine se menjaju skokovito ili kontinualno u zavisnosti od raznih uslova. Postoje fazni prelazi I vrste i fazni prelazi II vrste.

Za *fazne prelaze I vrste* je karakteristično da se dešavaju uz oslobađanje ili primanje toplotne (latentna toplota faznog prelaza), a takođe i da je temperatura faznog prelaza konstantna za dati pritisak, menjaju se entropija i zapremina. Kada se menja pritisak, menja se i temperatura faznog prelaza. Ta konstantna temperatura faznog prelaza je temperatura na kojoj se dostiže dinamička ravnoteža između dve faze. Kada se zavisnost $p = p(T)$ prikaže grafički za sve fazne prelaze neke supstance, dobijamo tzv. fazne dijagrame (dijagrame stanja). O ovome će biti više rečeno kasnije u radu.

→ Kristalizacija, topljenje, isparavanje....

Kod faznih prelaza II vrste entropija i zapremina supstance ostaju iste, nepostoji oslobođanje ili primanje toplove, dolazi do skokovitih promena specifičnog topotognog kapaciteta, koeficijenta stišljivosti, zapreminskog koeficijenta, koeficijenta topotognog širenja... Ovi prelazi su svojstveni kristalima (dolazi do raznih promena u simetriji kristalne rešetke)

→ Prelazi feromagnetnih materijala pri određenom pritisku i temperaturi u paramagnetsna stanja, prelaz metala i određenih legura u superprovodna stanja (na temperaturi blizu OK)...

Tip agregatnog stanja zavisi od odnosa termalne energije čestica i energije međučestičnih interakcija. Osobine agregatnog stanja delimo na statičke i dinamičke.

Statičke : pritisak, temperatura, entropija, simetrija prostornog uređenja (simetrija kristala u čvrstom telu), topotni kapacitet

Dinamičke : topotna provodljivost, električna provodljivost, modul elastičnosti, brzina zvuka u sredini

Da bismo pravilno i u potpunosti razumeli fazne prelaze neophodno je problem razmatrati na molekulskom nivou. Teorijsko objašnjenje ovih pojava je složen i kompleksan problem, a delimično ih objašnjava kinetička teorija molekula i molekulska fizika.

U zavisnosti od agregatnog stanja, stanja atoma (molekula, jona) neke supstance su različita. Agregatno stanje se karakteriše specifičnom strukturu i rasporedom atoma (molekula, jona...), a između njih deluju različite sile, tj. dešavaju se različite interakcije. Postoje intermolekulske i intramolekulske veze. Usled različitih privlačenja i odbijanja subatomskih čestica, postojaće različite interakcije, međutim na određenim rastojanjima se postiže ravnoteža i ostvaruju tj. nagrađuju se veze.

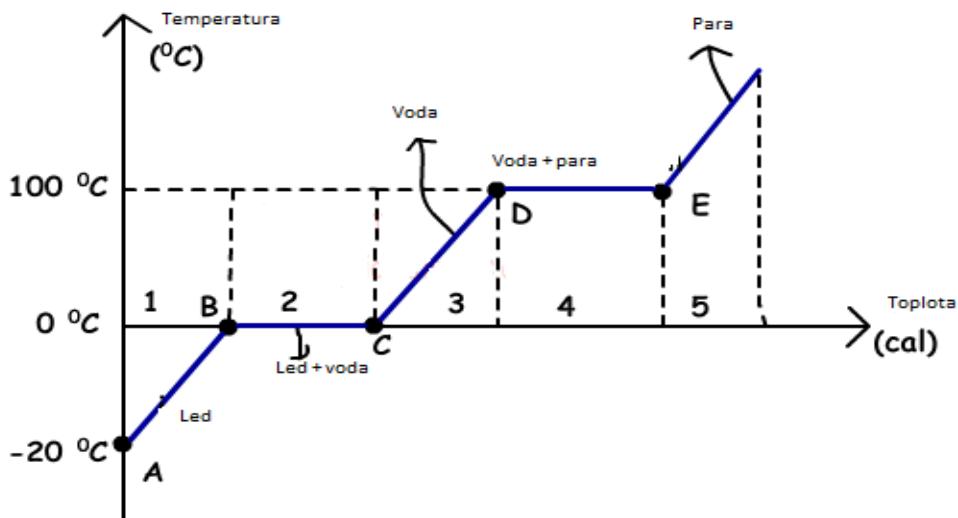
Molekuli se neprestano kreću. U čvrstim telima molekuli osciluju oko ravnotežnih položaja, ti položaji su fiksirani i poređani u pravilnim razmacima kristalne rešetke. Kod tečnosti, molekuli su pokretljiviji jer se nalaze na većim udaljenostima pa su privlačne sile slabije. Raspored molekula nije pravilan. U gasovima je kretanje molekula mnogo intenzivnije, najintenzivnije u odnosu na čvrsta i tečna tela. Raspored molekula je haotičan. Oni su na velikim međusobnim rastojanjima. Topotna kretanja kao i rastojanja između molekula jako zavise od temperature, pritiska...

Na primeru vode, na osnovu funkcije i grafika $T = T(Q)$ objasnićemo fazne prelaze led - voda - para i pojmom latentne toplove sa aspekta molekulske fizike. Takođe ćemo razmatrati i kristalizaciju vode pri različitim uslovima, analiziraćemo fazni dijagram vode. Da bi sve ovo objasnili, neophodno je prvo da pravilno razumemo sastav i strukturu vode.

Fazne promene vode	Čvrsto - Led	Tečno - Voda	Gasovito - Para
Čvrsto - Led	-	Topljenje	Sublimacija
Tečno - Voda	Kristalizacija	-	Isparavanje
Gasovito - Para	Resublimacija	Kondenzacija	-

Tabela 1. Fazni prelazi vode (Prva kolona (vertikalno) su početna stanja, prvi red (horizontalno) su krajnja stanja)

Posmatrajmo led koji je na grafiku 1. prikazan od tačke A do tačke B. Kao što je bilo rečeno, molekuli se nalaze na međusobno pravilnim rastojanjima i položajima kristalne rešetke. Takvi molekuli imaju minimum potencijalne energije. Kada se dovodi toplota, led se zagreva, a pošto se temperatura povećava molekuli sve intenzivnije osciluju oko svojih položaja. Srednja kinetička energija tih molekula se povećava. U jednom trenutku temperatura dostigne kritičnu vrednost (temperatura faznog prelaza)



Grafik 1. Fazni prelazi vode

kada su kretanja tako intenzivna da se molekuli oslobođaju svojih položaja i napuštaju kristalu rešetku. Latentna toplota faznog prelaza je ona toplota koju sistem prima ili otpušta pri prelazu iz jednog u drugo agregatno stanje. Za vreme prelaza temperatura ostaje konstantna jer se toplota troši na fazni prelaz, a ne i na zagrevanje ili hlađenje supstance. Kada led dostigne temperaturu 0°C , on se topi, čvrsta faza prelazi u tečnu. Ova temperatura je temperatura kada dva agregatna stanja vode koegzistiraju istovremeno i naziva se temperatura topljenja leda i predstavlja konstantnu vrednost za pritisak od 101325Pa . Ovo je prikazano na grafiku tačkama od B do C. U vodi su grupe molekula nestabilne i nasumično raspoređene, dok u ledu one čine pravilnu tetraedarsku strukturu, pri čem tetraedri grade heksagonalne kanale (veće pseudokristalne grupe). Zato što je vodonična veza usmerena veza sa određenim prostornim uglovima, način na koji se molekuli povezuju ostavlja šupljine. Topljenjem leda tetraedarska struktura se urušava, šupljine se popunjavaju, broj molekula vode po jedinici zapreminе se povećava. Dovodeći toplotu sistemu, temperatura se neće povećavati sve dok se sav led ne istopi. Ova energija se troši na kretanje molekula i njihove sudare.

Pošto se led istopio, temperatura počinje da raste dostižući temperaturu isparavanja vode koja iznosi 100°C . Od C do D egzistira samo voda u tečnom stanju, a od D do E, zajedno voda i para. Na bilo kojoj temperaturi, kada pojedinačni molekuli koji se nalaze na površini imaju dovoljnu kinetičku energiju da savladaju privlačne sile, oni će se oslobođi i ispariti iz tečnosti. Povećanje temperature odgovara povećanju brzine, odnosno kinetičke energije molekula. Pošto je raspodela po brzinama molekula Maksvelova, uvek postoje molekuli koji će imati veće brzine od srednje brzine, međutim na temperaturi isparavanja tečnosti, isparavanje se dešava u celoj zapremini. Tada će se u samoj tečnosti

formirati mehurići pare. Ključanje vode nastaje kada se pritisak zasićene pare tečnosti, pritisak u mehurićima izjednači sa spoljašnjim pritiskom. Na temperaturi od 100°C i pritisku 101325Pa , voda ključa i temperatura ostaje konstantna sve dok sva voda ne ispari. Kada sva voda ispari, dalje dovođenje toplote rezultira zagrevanjem pare. Od E pa nadalje, voda se nalazi samo u gasovitom agregatnom stanju. Temperatura faznog prelaza će biti konstanta za dati određeni pritisak. Kada se menja pritisak, menja se i temperatura prelaza.

Zaključujemo da za latentnu toplotu faznog prelaza važi sledeća relacija : $Q = \lambda m$

Q je toplota koju sistem prima ili otpušta, m je masa supstance, a λ je specifična toplota koja zavisi od osobina supstance. Isparavanje - kondenzacija, topljenje - kristalizacija su međusobno suprotni procesi koje karakterišu iste latentne toplote samo je razlika da li se toplota prima ili otpušta, odnosno koji je smer procesa.

Svaka supstanca ima drugačiji fazni dijagram. Na slici 10. je prikazan fazni dijagram vode. Duž linija na slici 10. možemo uzeti bilo koju tačku i za svaku će važiti da za dati pritisak i temperaturu koja se sa grafika može očitati, dve faze supstance se nalaze u stanju dinamičke ravnoteže. Tačke ovih linija se nazivaju tačke ravnotežnih stanja. Takođe, i tri faze mogu biti u ravnoteži pod određenim uslovima, što se onda naziva *trojna tačka* supstance.

Parametri **trojne tačke** za vodu su sledeći :

temperatura

$$T_t = 273\text{K}$$

pritisak

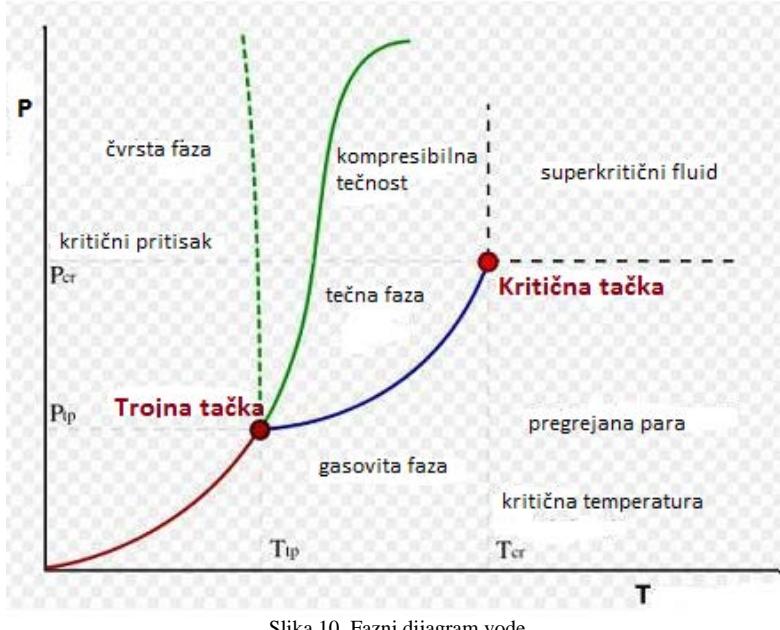
$$p_t = 101325\text{Pa}$$

specifična zapremina

$$v_t = 22.4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Kritična tačka vode je još jedna specifična tačka na faznom dijagramu. Kriva

isparavanja (kondenzacije) je ograničena, ali postoji mogućnost prelaza iz tečne u gasovitu fazu i obrnuto bez latentne toplote. Kritična tačka se može zaobići ako imamo pogodne parametre i tada samo njihovim kontinualnim menjanjem pomenute dve faze mogu prelaziti jedna u drugu.



Slika 10. Fazni dijagram vode

Parametri kritične tačke za vodu su sledeći :

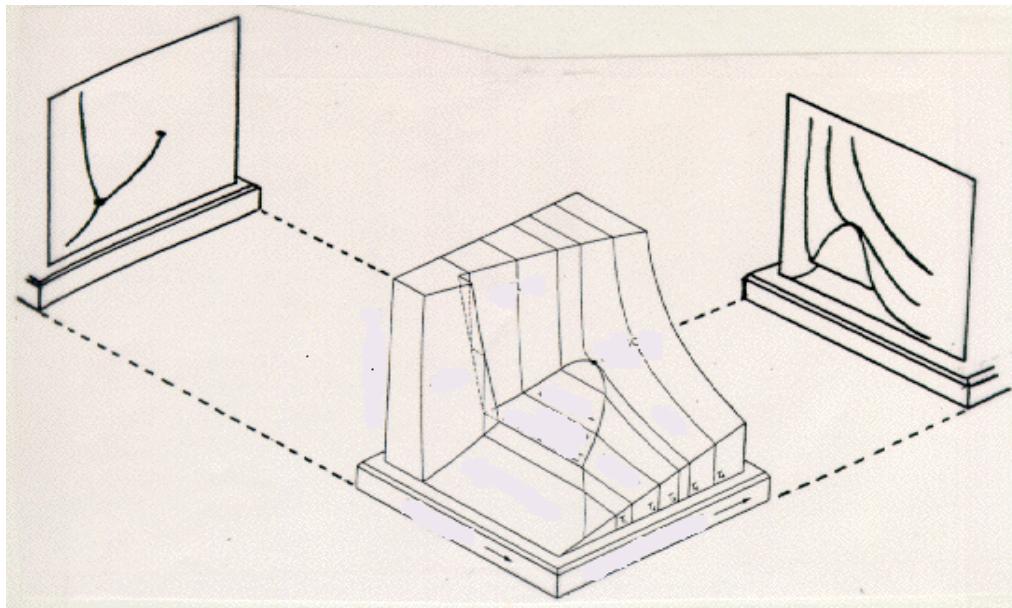
$$\text{temperatura } T_k = 647.25K$$

$$\text{pritisak } p_k = 220.52 \cdot 10^5 Pa$$

$$\text{specifična zapremina } v_k = 2.5 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

Fazni dijagrami jasno i pregledno pokazuju kako se menjaju osobine supstance ili nekog sistema promenom određenih parametara - temperaturna, pritisak, zapremina (obično se koristi specifična zapremina ili molarna zapremina). Na osnovu takvih dijagrama mogu se izvoditi korisne kvalitativne i kvantitativne analize, analize faznih prelaza, odrediti veza između pomenutih parametara. Ovi dijagrami mogu biti 2D tada se obično prikazuje $p = p(T)$ zavisnost, a nekad i $p = p(V)$. Kod 3D dijagrama imamo prikazanu funkciju $p = p(T, V)$. Svaka tačka dijagrama označava jedno određeno stanje supstance. 3D dijagram vode je prikazan na slici 11.

Kao što je bilo rečeno, za date termodinamičke parametre sistem - voda ne mora da bude u homogenom stanju, već to može biti jedno heterogeno stanje unutar koga postoji više homogenih delova međusobno u ravnoteži (pri $T = 0^\circ C$ i $p = 1 atm$ voda je nestabilna). Uslovi ravnoteže sistema nisu ispunjeni tako da ne može doći do faznog prelaza.



Slika 11. 3D fazni dijagram vode

4. MPEMBA EFEKAT

Zamislimo sledeću situaciju : imamo dve potpuno identične posude sa vodom, u jednoj posudi voda je vruća, u drugoj posudi voda je hladna. Svi parametri oba sistema su isti, osim početnih temperatura, svi parametri sredine u kojoj se nalaze posude su isti za obe. Ako obe posude ostavimo da se ohlade vodeći računa da svi parametri sredine tokom procesa hlađenja budu isti za obe posude, da je način i metod hlađenja obe posude potpuno isti, primetićemo nešto jako zanimljivo. Vruća voda će pre zamrznuti nego hladna. Ova pojava je Mpemba efekat.

Pitanje koje odmah sledi je : zašto je to moguće? Kada je ovo moguće? Kada želimo da objasnimo neku pojavu, prvo ona mora biti jasno i precizno definisana.

Kod objašnjavanja ove pojave najvažnije je utvrditi šta je uzrok Mpemba efekat. Da li je u pitanju više uzročnika, da li je presudna njihova kombinacija ili međusoban uticaj ili se pak odgovor krije samo u jednom od njih.

Mpemba efekat se neće uvek pojaviti. Ključno je utvrditi spektar mogućih parametara sistema, uslova, granice relevantnih faktora i fizičkih veličina za zapažanje Mpemba efekta. Dugo je bilo prihvaćeno opšte mišljenje da postoji neograničen broj kombinacija značajnih parametara eksperimenta u čijim okvirima će Mpemba efekat važiti ili neće važiti. U istraživanjima je ključno naći i utvrditi granice tih parametara. Proveriti pri kojim uslovima se efekat pojavljuje, a kada se nepojavljuje. Sledeći korak je traganje za odgovorom zašto je to tako.

Kod objašnjavanja Mpemba efekta sledeći problem je bio definicija zaledenosti. U pojedinim eksperimentima mereno je vreme koje je potrebno da se u vodi stvore prvi kristali leda, dok su postojali eksperimenti u kojima se merilo vreme za koje se sva voda pretvori u led ili pak vreme do kog se temperatura vode spusti na 0°C . U spomenutim eksperimentima ni pojmovi "tople" ni "hladne" vode nisu bili jasno definisani. U današnjoj definiciji, pojava se odnosi na trenutak dostizanja stadijuma potpunog zamrzavanja. Još jedan problem je bio taj što je vreme zamrzavanja vode osetljiva veličina i zavisi od brojnih parametara kao npr. od veličine i oblika suda, veličine i oblika zamrzavajućeg tela zamrzivača, prisustva nečistoća ili primesa u vodi, načina hlađenja.

Naučnici su pokušavali da pojavu objasne na razne načine, a neki od njih su bili sledeći : isparavanje, konvekcija (strujanje vode), uticaj početne temperature, količina vazduha u vodi, superhlađenje i pothlađivanje, postojanje primesa tj. nečistoća, uticaj sredine, provodljivosti toplove materijala od kojeg je napravljena posuda, zavisnost od količine vode u posudama, veličine, oblika, temperature zamrzivača, načina hlađenja....

Sve ovo je bilo navođeno u radovima kao mogući uzročnici, međutim dokazi nisu bili dovoljno "čvrsti" i ubedljivi. Važno je napomenuti da su neki od ovih nabrojanih parametara međusobno kontradiktorni, što dodatno zbujuje. Jasno je da je analiza ove pojave složena usled svih ovih mnogobrojnih parametara čiju zakonitost uticaja treba proveriti.

Zbog ovoga, naučnici, iako složni da postoji Mpemba efekat, nisu bili složni oko uslova kada će se on pojaviti, pa tako ni oko uzročnika Mpemba efekta. Dugi niz godina, rezultati i zaključci istraživanja su bili kontradiktorni i nedovoljno ubedljivi, pa tako nije postojalo ni jedinstveno objašnjenje ni prihvaćen odgovor.

5. RAZMATRANJE MOGUĆIH UZROKA I RELEVANTNIH USLOVA ZA POJAVLJIVANJE MPEMBA EFEKTA

Mpemba efekat je bio zapažen još nekoliko vekova pre nove ere, zapisan u delima antičke filozofije, a ljudima dobro poznat iz svakodnevnog života. Posle tog perioda je dugo vremena bio u zaboravu, u srednjem veku ponovo dobija pažnju naučnika, a istraživanja moderne nauke se multipliciraju u 20. veku u pokušaju pronalaženja odgovora.

Naizgled tako jednostavna i prosta pojava, a naučnici ostaju zbumjeni dugi niz godina čak i posle mnogobrojnih eksperimenata, svesni nemogućnosti objašnjenja Mpemba efekta. Za ovaj "naivan" problem se već u prvim eksperimentima otkriva koliko je on ustvari značajno komplikovan. U nauci su efekat nazivali paradoksom jer na prvi pogled protivreči određenim zakonima termodinamike. Usled nedostatka naučnih dokaza i teorija koji bi je rasvetlili ovaj efekat, ovaj problem ostaje nerazrešen dugi niz godina.

Analizirajući mnoge naučno - istraživačke rade može se zaključiti da svaki predstavlja preko potreban doprinos analizi jer postoji veliko mnoštva faktora koje treba istražiti. Svaki rad pristupa problemu sa različitog aspekta pa time daje i novu svetlost ovoj tematiki, međutim, može se zaključiti da su rezultati bili međusobno kontradiktorni i isključujući, da su korišćena aparatura i merenja "gruba", neprecizna, da nisu sveobuhvatna, a analize dvosmislene. Ovo je dodatno zakomplikovalo problem. Proučavajući Mpemba efekat može se odmah primeti da je ovo jako delikatan, kompleksan i senzitivan problem za koji je neophodna sofisticirana, precizna, moderna aparatura i merenja, a koja ranije nisu bila dostupna naučnicima.

Posle mnogobrojnih eksperimenata, podataka, analiza, dugogodišnjeg proučavanja, raznovrsnih teorija, najvažnije pitanje koje se nameće je sledeće : Zašto je nauka i dalje u nemogućnosti da objasni ovaj efekat?

Analiziraćemo detaljnije neke od pomenutih faktora iz četvrtog dela, a kasnije i naučne rade pojedinih autora da bi stekli uvid kako se razvijalo znanje o Mpemba efektu, kako bi ga i sami mogli lakše razumeti i bolje shvatiti.

Isparavanje : Bilo je pokušaja da se Mpemba efekat objasni pomoću isparavanja zbog toga što isparavanje smanjuje masu pa će zamrzavanje biti lakše i brže. Postavlja se pitanje koliko iznosi to smanjenje mase? Na prvi pogled, ovo objašnjenje je imalo smisla i ozbiljno je kandidovalo za pobednika, međutim pokazalo se da su smanjenja mase neznatna. Sigurno da isparavanje utiče i da daje doprinos samo što je on jako mali. Ovaj

efekat je prisutan i kada se zatvore posude čime se sprečava gubitak mase, što je bilo potvrđeno više puta u radovima raznih autora.

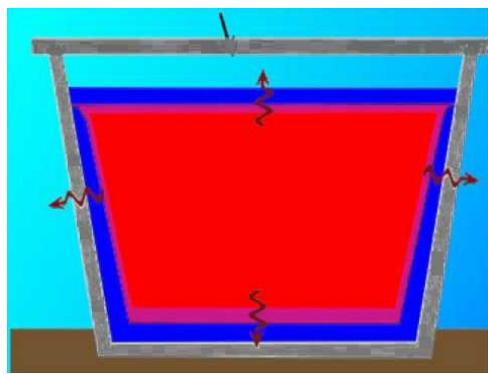
Konvekcija : Ovo je najsloženiji parametar od svih. Pošto se vruća voda u gornjem sloju, spoljašnjem sloju, brže hlađi, dolazi do pojave konvekcionih struja jer gustina vode zavisi od temperature. Što su veće temperature, gustina je manja. Toplija voda putuje prema gore, dok se hladniji slojevi spuštaju dore. Ovo se dešava zbog toga što se tanak sloj vode neposredno uz zidove suda jako brzo ohladi u kontaktu sa sredinom koja je hladnija dok se unutrašnjost sporije hlađi. Vrlo brzo nastaje situacija nejednake temperature unutar zapreminе suda. Što je temperaturni gradijent veći, to je strujanje intenzivnije. Ova teorija se naziva i "teorija vrućeg gornjeg sloja"

" jer će se u jednom trenutku vruća voda ohladiti do temperature hladne vode, ali će imati gornju površinu koja ima veću temperaturu u odnosu na ostalu vodu u posudi. Zbog ove činjenice, postojaće i veće isparavanje pa i brže hlađenje vode koja je u početku bila zagrejana do veće temperature. Međutim, neophodno je navesti da hladnija voda nije uvek gušća od toplije vode. Voda ispoljava jednu anomaliju koja se odnosi na gustinu. Od 0°C - 4°C voda ima negativan

termički koeficijent širenja. Pozitivan termički koeficijent znači da sa povećanjem temperature telo povećava svoju zapreminu. Negativan termički koeficijent označava da kod zagrevanja tela, ono smanjuje svoju zapreminu. Ako uzmemo led (temperatura je

0°C) i počnemo da ga zagrevamo, led će se polako topiti dok se u potpunosti ne odigra fazna promena i on se pretvoriti u vodu. Ako posmatramo interval od 0°C - 4°C , kako temperatura vode polako raste, zapremina se smanjuje (a pošto masa ostaje konstantna), iz toga sledi da će se gustina povećavati. U tom intervalu je hladna voda lakša od tople vode. Voda ima najveću gustinu na 4°C , a posle joj se gustina smanjuje, odnosno voda se ponaša "normalno" i opet ima pozitivan termički koeficijent. Vratitićemo se na ovu anomaliju gustine kod kasnije analize naučnih radova.

Konvekcija (strujanje) je proces prenosa toplote između čvrstog tela i fluida. Pri procesima konvekcije i sam fluid se kreće, za razliku od procesa kondukcije (provodenje). Kretanje fluida odnosno strujanje mase fluida oko čvrstog tela nastaje zbog promene gustine fluida pri zagrevanju. Konvekcija se izvodi i opisuje posredno. Strujanje nastaje uvek kada postoji temperaturni gradijet. Za pronalaženje zakona strujanja, neophodno je naći zavisnost promene temperaturnog polja i struje toplote od vremena i prostora u kojem se taj proces odvija. Ovo je ustvari jako komplikovano pošto se javljaju zavisnosti od oblika površine tela (ravna ili kriva), položaja površine (horizontalan ili vertikalni), brzine strujanja fluida (laminarno ili turbulentno), vrste fluida (gas, tečnost), karakteristika fluida (toplota provodljivost, gustina, specifični toplotni kapacitet, viskoznost), međudelovanje materijala površine i fluida (oksidacija, isparavanje, kondenzacija) ... Pri izvođenju zakonitosti koje važe za konvekciju polazi se od formule



Slika 12. Kretanje toplih i hladnih slojeva vode

koja opisuje hlađenje čvrstog tela u fluidu (toplje čvrsto telo predaje toplotu hladnjem fluidu koji se zagreva). Ovo prikazujemo sledećom jednačinom :

$$d'Q = h \cdot S \cdot (t - t_s) \cdot d\tau \quad (5.1)$$

U formuli 5.1. $d'Q$ je mala količina toplote koju predaje čvrsto telo na temperaturi t , t_s je temperatura sredine tj. fluida koja treba da je konstanta (meri se malo dalje od površine tela), S je površina tela sa koje se predaje toplota, τ je vreme odvijanja procesa, h je koeficijent toplotnog hlađenja. Ovaj koeficijent je karakteristika svakog tela i stanja njegove površine, a određuje se metodama dimenzionalne analize.

Predpostavljamo da je predata količina toplote toplog tela jednaka primljenoj toploti hladnog fluida, odnosno da ne postoje nikakvi gubici. Toplota koju telo preda je :

$$d'Q = m \cdot c \cdot dt \quad (5.2)$$

U gornjoj formuli 5.2, m predstavlja masu tela, a c je specifična toplota tela. Sada ćemo izjednačiti dve jednačine i dobićemo sledeću diferencijalnu jednačinu sa razdvojenim promenljivim :

$$-m \cdot c \cdot dt = h \cdot S \cdot (t - t_s) \cdot d\tau \quad (5.3)$$

$$d\tau = -\frac{m \cdot c}{h \cdot S} \frac{dt}{(t - t_s)} \quad (5.4)$$

$$k = \frac{h \cdot S}{m \cdot c} \quad (5.5)$$

Uvodimo konstantu k .

$$\int_0^\tau d\tau = -\frac{1}{k} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{(t - t_s)} \quad (5.6)$$

Granice integrala su 0 i τ jer je to vreme trajanja procese i t_1 i t_2 koji opisuju početnu i krajnju temperaturu tela.

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln \frac{t_2 - t_s}{t_1 - t_s} \quad (5.7)$$

Konačno dobijamo : $t_2 = t_s + (t_1 - t_s)e^{-kt}$ (5.8.)

Ovo je tzv. Njutnov zakon hlađenja.

Njutnov zakon se primjenjuje samo kada postoji razmena toplove između čvrstog tela i tečnosti ili gasa. Količina toplove koju telo otpušta je proporcionalna temperaturi tog tela. Brzina hlađenja nekog tela zavisi od temperaturne razlike tog tela i okoline u kojoj se telo nalazi.

Kondukcija : Ovaj faktor se jednostavno uklanja, korišćenjem materijala koji su dobri izolatori. Kada se koriste materijali koji su dobri izolatori, efekat je takođe prisutan. Interesantna je činjenica da je učenik Mpemba u svom eksperimentu sa sladoledom koristio drvene posude. S druge strane, nemoguće je ostvariti idealnu situaciju, situaciju kada bi proces kondukcije između dva čvrsta tela potpuno isključili. Efekat je prisutan i kada se koriste materijali koji su dobri izolatori i kada se ukloni sav led ispod posuda u zamrzivaču.

Gasovi u vodi : Hladnija voda ima više rastvorenih gasova u sebi od vruće, jer prilikom ključanja vode, ti gasovi isparavaju. Postojale su određene tvrdnje da je moguće da ti gasovi (njihova koncentracija) utiču na tačku zamrzavanja i na potrebnu količinu toplove koja se dovodi sistemu pri prelazu iz jedne faze u drugu. Predpostavljaljalo se da prisustvo ili odsustvo gasova utiče na osobine vode, a takođe i na proces konvekcije. Postojali su neki eksperimenti koji su išli u prilog ovoj tvrdnji, međutim nisu postojali i odgovarajući teorijski proračuni, čak šta više, detaljnija merenja i računice su pokazivale da je verovatnoća da je ovo objašnjenje ključno mala, pa su teze bile vremenom odbačene.

Sredina : Ovaj parametar se odnosi na uslove i stanja sredine. Pri raznim topotnim kontaktima raznih predmeta moramo voditi računa o zakonima termodinamike. Ovaj parametar je povezan i sa oblikom, veličinom i materijalom od kojeg su napravljene posude jer sve to ima uticaj na procese pa tako i na Mpemba efekat. Ponašanje vode zavisiće od oblika i veličine posude u kojoj se nalazi voda, kao i od količine vode koja se nalazi u posudi. Ovi parametri su se ređe navodili u radovima ali su ipak bili prisutni. Jan Firth je u svojim eksperimentima 1971. godine [16] posvetio svu pažnju vrstama zamrzivača i posuda. Zaključio je da isti uzorci neće pokazati iste osobine u različitim vrstama zamrzivača. Zanimljivo je da se u eksperimentima najizraženiji Mpemba efekt dogodio zapravo u kućnim zamrzivačima koji se koriste u domaćinstvu, a kakve su i sami Mpemba i Osborn koristili u svojim merenjima. Varijacije temperature i pritiska unutar zamrzivača su izuzetno bitne za sam efekat.

Početna temperatura : Početna temperature i temperaturni interval, temperaturne razlike između dva suda su jako bitni parametri i zato je neophodno proveriti kako utiču na Mpemba efekat.

Pothlađena voda : Pothlađena voda je voda koja se ohladi ispod 0°C , a i dalje ostane u tečnoj fazi. Pothlađen sistem je metastabilan sistem koji teži da pređe u stabilno stanje i čak i sitni poremećaji dovode do toga da sistem promeni fazu, zaledi se. Da bi voda koja je u tečnom stanju počela da kristališe neophodno je postojanje centara kristalizacije tzv. klica kristalizacije. Čak i kada se voda ohladi do 0°C to nije dovoljan uslov da krene da

zamrzava jer su ključan faktor upravo ovi centri kristalizacije. Ti mikroskopski centri kristalizacije mogu biti neke prisutne nečistoće u vodi, molekuli gasa, molekuli neke strane supstance, prašina ili bilo koja druga prisutna nehomogenost ili perturbacija u sistemu koja će delovati kao okidač koji pokreće formiranje leda.

Kada je proces hlađenja spor, centri kristalizacije se nesmetano formiraju, međutim kada se hlađenje brzo odvija, centri ne stignu da se formiraju i takva voda se neće zalediti već samo pothladiti. Da bi dobili pothlađenu vodu, ona mora da se hlađi brže nego što se uspostavlja termodinamička ravnoteža. Poznato je da se sa hlađenjem smanjuje srednja brzina molekula vode. Pre zamrzavanja, voda mora u nekoj meri da se pothladi. Nemoguće je potpuno odsustvo pothlađivanja pre zamrzavanja.

Može se desiti i sledeća situacija : formira se dobro prostorno definisana grupa nekoliko molekula vode koja će predstavljati centar kristalizacije, odnosno prvi mali kristalčić, minimalan kristalčić, koji će kasnije rasti, oko njega će se formirati novi kristali.

Ovo grupisanje molekula vode je slučajno, odnosno ne možemo ga tačno definisati već govorimo samo o statističkoj verovatnoći odigravanja ovog procesa.

Ako vodu posmatramo kao sistem, možemo reći da se taj sistem sastoji od jako velikog broja molekula tako da je nemoguće primenom klasične fizike rešiti dinamičke jednačine kretanja, međutim fizički parametri molekula ispoljavaju određene zakonitosti, pa ih opisuјemo pomoću teorije verovatnoće i matematičke statistike. Kada se sa mikroskopskog vratimo na makroskopski nivo to znači da važi sledeće : početak zamrzavanja pothlađene tečnosti je spontan, može biti na različitim temperaturama. Početak formiranja centara kristalizacije i samog zamrzavanja zavisice od vrste, broja, veličine, fizičkih osobina (prvenstveno brzina, energija...) čestica, njihovih interakcija.... U vodi prisutne čestice stranih supstanci su uzrok velikih varijacija u temperaturi spontanog zamrzavanja.

Spomenuti početni kristalić leda mora da privlači druge molekule vode i to tako da se formira određeni prostorni raspored. Proces formiranja kristalnih klica i rasta kristala je intenzivniji na temperaturama nižim od 0°C nego na 0°C . [5.] Molekuli koji obrazuju prve centre kristalizacije su molekuli koji imaju niže brzine od srednje brzine, samo slabo pokretni molekuli mogu da se priključe klasterima molekula. Njihova kinetička energija se pretvara u potencijalnu energiju novoformirane veze. 0°C je temperatura kada postoji dinamična ravnoteža odnosno jednakost broja molekula koji napušta i vezuje se u kristalne strukture - led.

Pothlađivanje, temperatura pothlađivanja jako utiču i određuju proces zamrzavanja. Iako je pothlađena voda u metastabilnom stanju određeni okidač od pomenutih može uzrokovati intenzivan prelaz u stabilnu kristalnu fazu, tada se oslobođa latentna toplota faznog prelaza koja podiže temperaturu sistema do 0°C .

Generalno posmatrano, metastabilan sistem teži da pređe u stabilno stanje za šta mu treba više ili manje vremena u zavisnosti od raznih uslova. Gustina i fluktuacije entropije

u vodi takođe utiču na proces formiranja centara kristalizacije. Zavisnost formiranja centara kristalizacije od temperature je ključan faktor u razumevanju procesa zamrzavanja.

Aerbahov eksperiment [5.] je pokazao da će pri pothlađivanju, vruća voda imati višu tačku zamrzavanja, tj. da će se manje pothladiti od hladne vode. S druge strane, u Aerbahovom radu ne postoji objašnjenje zašto se to dešava, već samo da se dešava.

Da se početno hladnija voda pothladi više od početno toplice je bilo objašnjeno tek kasnije na osnovu prisustva gasova u raznim koncentracijama i zakonitostima grupisanja molekula vode. 2010. godine Pang i Deng su objavili rad o osobinama vode u kojem navode da će se voda drugačije ponašati i imati drugačiju molekularnu strukturu na dатој temperaturi u zavisnosti da li je predhodno bila grejana ili hlađena. [23.]

Pothlađivanje je, pored konvekcije, izuzetno značajan proces za pojavu efekta i neophodno ga je detaljno ispitati. Dorsi 1948. godine objavljuje rad "Zamrzavanje pothlađene vode" [15.] koji je naučnicima jako puno pomogao u razumevanju ponašanja pothlađenje vode i proučavanju Mpemba efekta. Dorsi u svom radu koristi termin "temperatura spontanog zamrzavanja pothlađene vode". Broj molekula, stranih čestica, raznih čestica i sl. je nemoguće odrediti ni tačno izračunati, a upravo je to ono što pravi ključnu razliku kada posmatramo pothlađivanje i zamrzavanje više uzoraka.

6. ISTORIJAT

Za pojavu da se vruća voda brže zamrzne od hladne pri istim uslovima je znao još Aristotel (384. p.n.e. - 322. p.n.e.). On nije umeo da je objasni. Pisao je o tome kako ljudi nekada kada žele da ohlade vodu, prvo je na određeno vreme stave na Sunce da se ugreje. O ovome, kao i generalno o isparavanju vode, pisao je u svom delu Meterologija I (lat. *Meteorologica I*). Posle Aristotela ne postoje zapisi u kojima se pominje ova pojava čak do perioda srednjeg veka. Rodžer Bejkon (1214 - 1294.), kasnije Đovani Marliani, a u kasnom srednjem veku Frencis Bejkon (1561 - 1626.) i Rene Dekart (1596 - 1650.) pokušavaju da objasne ovu, za njih, paradoksalnu pojavu. Rodžer Bejkon spominje pojavu u svom delu Veće Delo (lat. *Opus Maius*). On se slaže da je pojava moguća ali naglašava da se mora naglasiti pod kojim uslovima će se efekat ispoljavati kao i da je neophodno detaljno utvrditi i eksperimentalno proveriti te uslove, pošto se efekat neće pojaviti bilo kada. Zanimljivo je to da je pisao o tome da se vruća voda promeni na neki način što joj omogućava da se brže ohladi čak i kada postigne sobnu temperaturu. 1620. godine Frencis Bejkon u delu Novi instrument nauke (lat. *Novum Organum Scientiarum*) samo opisuje i komentariše pojavu bez ozbiljnijeg ili naučnog objašnjavanja. 1637. godine Dekart pokušava bezuspešno da pronađe rešenje problema. U svom delu Prva beseda (lat. *Discourse premier*) navodi da se iskustveno može proveriti da će se voda koja je bila grejana, brže ohladiti od hladne vode, a to je pokušavao da objasni preko nejasnih termina vezanih za isparavanje.

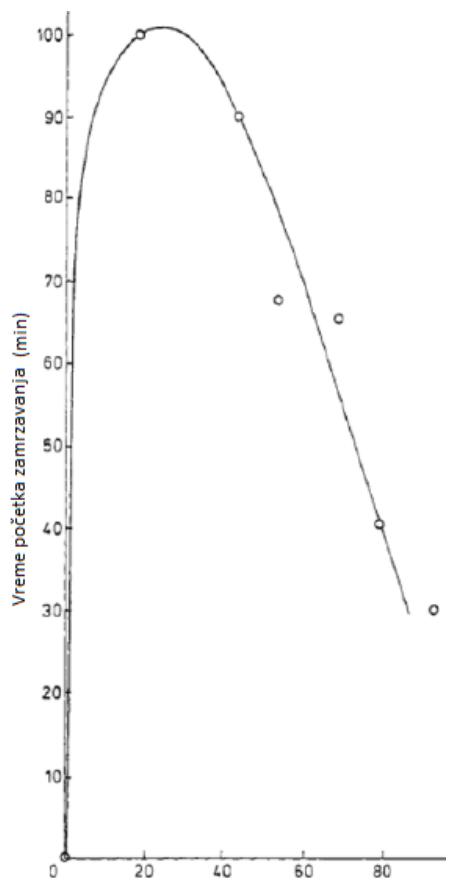
Pored mnogobrojnih pokušaja u srednjem veku, pojava ostaje neobjašnjena i odlazi u zaborav. Ne postoje istorijski zapisi u kojima bi se ponovo spominjala, sve do 1963. godine. Pomenute godine, Erasto B. Mpemba, tanzanijski srednjoškolac slučajno otkriva ovu pojavu kada je u školi na času kuvanja pravio sladoled. [1.] On svoju smesu vrelog mleka i šećera stavlja u zamrzivač i na čuđenje svih kolega i njegovog profesora fizike, njegova smesa se prva zamrzla pored ostalih sladoleda koje su drugi studenti napravili, a koji su bili hladniji. Kada je upitao profesora za objašnjenje, odgovor koji je dobio je da je sigurno nešto pogrešno zaključio, zato što je pojava nemoguća.

Otkriće ovog učenika je naišlo na podsmeh njegovih drugara, a kod profesora je izazivalo samo negodovanje i kasnije ljutnju, jer je Mpemba bio jako uporan i nastavio je da postavlja pitanja. Njegov profesor fizike je uporno govorio da Mpemba nije u pravu i da je to neka njegova "Mpemba fizika" i "Mpemba matematika" [1.]. Mpemba je već i sam počeo da odustaje od ovog fenomena koji ga je zapanjio, ali je sasvim slučajno saznao da je ova pojava poznata nekim ljudima iz svakodnevnog života i da su je prodavci sladoleda često primenjivali kada su pravili svoje sladolede. Mpemba je prvo eksperimentisao sa sladoledom, a onda je prešao na vodu. Podstaknut novim ohrabrenjem, Mpemba je kontaktirao profesora fizike Denisa Osborna sa drugog Univerziteta i njih dvojica zajedno pišu i objavljaju rad 1969. godine. Rad je bio objavljen u svetski poznatom internacionalnom naučnom časopisu *New Scientist* (Novi naučnik).

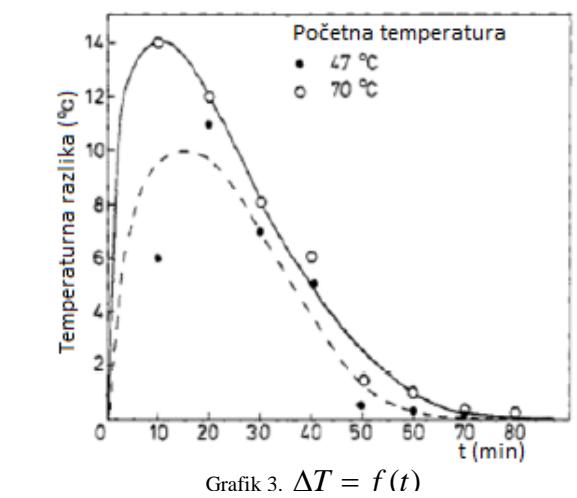
Oni su ponovili seriju sličnih eksperimenata (kao Mpemba u školi) sa vodom i uvek su dobijali iste rezultate kao u prvom eksperimentu. Koristili su staklene čaše zapremine od 100cm^3 sa 70cm^3 vode, prečnika 4.5cm , koje su termički izolovali od podloge i tako stavljali u kućni zamrzivač u deo za led. Merili su potrebno vreme da se voda zamrzne. Bez termičke izolacije, proces se ne može objektivno ispitivati, jer se mora uračunati i proces kondukcije između sudova, leda, zamrzivača.

Mpemba i Osborn su ovu pojavu samo opisali i konstatovali činjenice. Njihovi zaključci su bili sledeći :

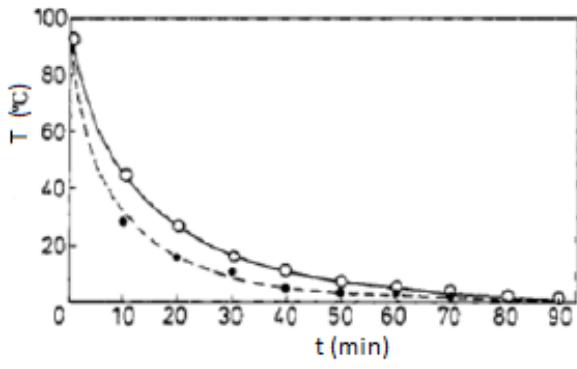
1. Pri hlađenju dva sistema, sistem koji je imao početnu temperaturu veću, može da se ohladi brže od sistema koji je imao nižu početnu temperaturu.
2. Funkcija koja opisuje zavisnost vremena početka zamrzavanja vode od početne temperature je kvadratna funkcija i prikazana je na grafiku broj 2. Za početne temperature vode do 20°C , vreme zamrzavanja je bilo proporcionalno temperaturi (100 minuta za vodu od 20°C). Za više početne temperature, vreme je bilo značajno kraće. Voda temperature 80°C zamrzla se za 40 minuta.



Grafik 2. $t_p = f(T_p)$



Grafik 3. $\Delta T = f(t)$



Grafik 4. $T = f(t)$

3. Tanak sloj ulja na površini vode doprinosi usporavanju hlađenja, što pokazuje da se određena količina topline gubi kroz gornju površinu vode.
4. Promena mase usled isparavanje je mala i samo ovaj faktor ne može biti dovoljan za objašnjenje pojave.
5. Prisustvo određene količine rastvorenih gasova (potovo CO_2) u vrućoj vodi u odnosu na hladnu vodu se odbacuje kao mogući uzročnik Mpemba efekta jer su u eksperimentima bili korišćeni uzorci vode koji su predhodno proključali (za razne početne temperature i razlike u temperaturama između dve posude), a rezultat je uvek bio kao i u početnom eksperimentu.
6. Zavisnost hlađenja gornjeg i donjeg sloja vode u posudi od početne temperature je prikazana na grafiku 4. Merenja su pokazala da za niže početne temperature, razdvojenost dve krive je manja.

7. Zavisnost temperature gornjeg i donjeg sloja vode u posudi od vremena (za različite početne temperature) je prikazana na grafiku 3. Zaključak je bio da se gornji i donji sloj različito ponašaju.

8. Sistem ne poseduje jedinstvenu temperaturu, već postoji temperaturni gradijent vode u posudi.

9. Hlađenje počinje najviše na gornjoj površini. Brzina hlađenja najviše zavisi od temperature površine, a ne od temperature vode nižih slojeva. Zbog konvekcije dolazi do mešanja slojeva tako da je gornji sloj na većoj temperaturi od donjih.

Mpembe i Osborn zaključuju na kraju da objašnjenje efekta samo na osnovi konvekcije je samo "probno" objašnjenje koje je neophodno bolje i detaljnije ispitati, jer su njihovi sopstveni eksperimenti bili "grubi" pa je moguće da su neki parametri ostali neprovereni. Da bi se prihvatile ova teorija neophodno je sprovesti nove i sofisticirane eksperimente.

Njihov rad je zainteresovao mnoge naučnike, pa se ova pojava iznenada vratila iz zaborava. Interesantna je činjenica da baš te iste godine, 1969., nezavisno od Mpembe i Osborna, kanađanin Džordž S. Kel objavljuje rad na ovu istu temu. Kel je pokušao da objasni pojavu pomoću isparavanja, na osnovu činjenice da vruća voda koja isparava, gubi masu. Osborn i Mpembe ne prihvataju njegove teorije kao ispravne. Oni nisu uspeli da se uspostave jedinstven stav vezan za uzrok tako da je ovo pitanje ostalo otvoreno.

♦ Pogledaćemo hronološki pregled nekih pokušaja objašnjavanja Mpemba efekta :

1969. godina - Džordž S. Kel objavljuje rad : "Zamrzavanje vruće i hladne vode" [4.]

Kao što je bilo rečeno, Kel tvrdi da je isparavanje uzrok Mpemba efekta. U svom radu razmatra doprinos isparavanja kao i doprinos hlađenja prema Njutnovom zakonu na Mpemba efekat i zaključuje da to zavisi od materijala zidova posuda i početnih temperatura. Na višim temperaturama, doprinos isparavanja je značajniji. U eksperimentu je koristio posude bez poklopaca, a za slučaj sa poklopcima komentariše da je tada nemoguće primetiti Mpemba efekat jer je dominantan efekat hlađenje na osnovu Njutnovog zakona, a isparavanje se ne može razmatrati. Slučaj sa poklopcima je komentarisan na ustaljen način kao i mnogi pre njega, a on glasi : vrućoj vodi treba dodatno vreme da se ohladi do temperature hladne vode, a onda još do 0°C , dok hladna voda treba samo da se ohladi od svoje početne, niže temperature, do 0°C , prema tome efekat nije moguć. Za slučaj bez poklopaca, Kel navodi zakone i matematičke formule i na osnovu svojih računica zaključuje da gubici u masi iznose 16%, za vodu koja se hladila od 100°C do 0°C , a onda je izgubila još 10% u procesu zamrzavanja, što daje da je ukupno smanjenje mase 26% u odnosu na početnu masu. Smanjenje zapremine je iznosilo 10%. U eksperimentima je uglavnom koristio opseg temperatura od 90°C do 50°C jer je smatrao da su te temperature najoptimalnije za efekat. Kel ne izvodi računice vezane za hlađenje koje se pokorava Njutnovom zakonu. U svom radu on navodi da je samo proces isparavanja dovoljan i odgovaran za Mpemba efekat. Dobija teorijsko i

eksperimentalno slaganje sa svojim početnim hipotezama. Drugim rečima, smatra da su gubitci mase dovoljni da se kompenzuju velike razlike u temperaturi, pa tako vruća voda vremenski "prestigne" hladnu vodu. Nije razmatrao širok opseg temperatura, kao ni slučajevne manjih temperatura i temperaturnih razlika pri kojima bi i samo isparavanje bilo manje. Tvrđio je da se Mpemba efekat pojavljuje samo kada se koriste posude od materijala koji su dobri izolatori, odnosno imaju malu toplotnu provodljivost.

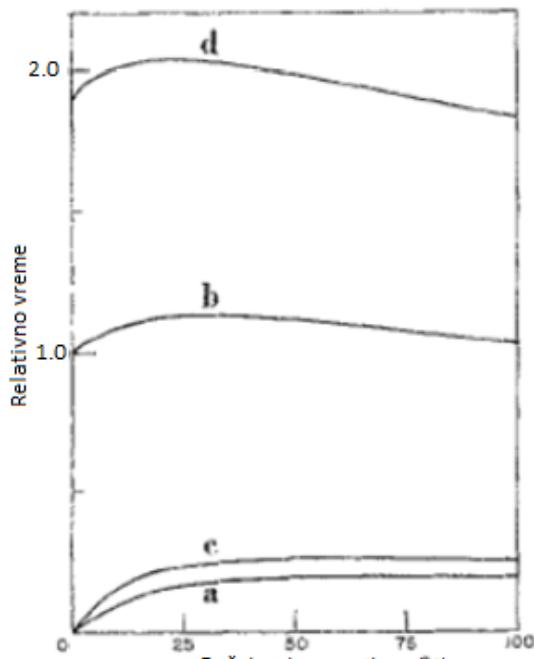
Na grafiku 5. su prikazane četiri funkcije (a, b, c, d). Funkcije opisuju hlađenje jedinice mase vode isparavanjem. Slučaj (a) i (c) pokazuju vreme kada se uzorak ohladi do temperature zamrzavanja, a (b) i (d) vreme kada se celokupna zapremina uzorka zamrzne.

1979. godina - Dejvid Osborn : "Razmišljanja o ledu" [2.]

Dopunjava svoj prvi rad sa nekim mogućim objašnjenjima. Komentariše gubljenje toplote i promenu tj. snižavanje temperature u dva suda u eksperimentu osvrćući se na osnovne zakone termodinamike koji se odnose na toplotu. Takođe se u radu spominje i toplotni kontakt kao još jedna mogućnost, gde navodi da ako se dve posude nalaze na ledu, toplija posuda istopi led pa će imati bolji kontakt sa zamrzivačem i zbog toga će se brže ohladiti. Autor opet komentariše pojavu kondukcije.

U radu se dalje navodi da je moguće da vruća voda sadrži manje vazduha ili CO_2 od hladnije vode. S druge strane, moguće je meriti koncentraciju gasova ili je povećavati i utvrditi uticaj različitih koncentracija na proces hlađenja. Analizirajući takve eksperimente dolazi se do zaključka sličnog kao kod problema isparavanja - tačno je da je proces prisutan i da utiče tj. da doprinosi bržem hlađenju vruće vode, ali je njegov doprinos jako mali odnosno neznatan. Sama koncentracija gasova, kao pojedinačan faktor ne može biti odgovorna za Mpemba efekat.

Još jedna opcija je stavljanje tankog sloja ulja na površinu vode i analiza efekta sa i bez njega. Bez sloja ulja, gubici toplote su bili najveći na gornjoj površini vode, stvara se temperaturni gradijent, odnosno temperatura nije homogena, a takođe se stvaraju i konvekcione struje unutar vode. Postojanje znatnog temperaturnog gradijenta je moguće lako dokazati u eksperimentu.



Grafik 5. $t = f(T_p)$

1979. godina - M. Friman : "Još hladnije - odgovor" [3.]

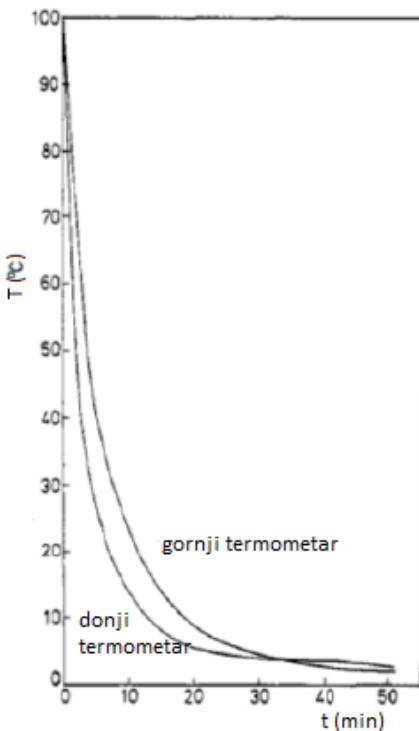
Tvrdi da eksperimentalne provere jasno pokazuju da rastvoren CO_2 (ugljen-dioksid) u vodi uzrokuje Mpemba efekat i da je to jedina situacija kada dolazi do pojave Mpemba efekta. U eksperimentima u kojima je proveravao uticaj rastvorenog CO_2 u vodi, koristio je vodu koja je predhodno ključala jedno vreme da bi bio siguran da je sav CO_2 ispario, a onda je izvodio eksperimente bez CO_2 kao i eksperimente u kojima je kontrolisao njegovu koncentraciju jer je ovaj gas naknadno dodavao pre početka eksperimenta.

U prilog svojim tvrdnjama, citira i Ahteove rezultate (1969. godina) kao jedinog autora koji nije uspeo da dobije Mpemba efekat, a primećuje da je on koristio destilovanu vodu u svojim eksperimentima.

Navodi da je propuste i greške njegovih kolega predhodnika lako otkloniti i prevazići na osnovu njegov rada, pa prema tome više ne bi trebalo da postoje nedoumice u vezi ove pojave. Odbacuje radove i tumačenja svojih predhodnika kao nezadovoljavajuća i neuspšna. Uradio je nekoliko eksperimenata koji su imali za cilj da provere Kelove (1969. godina) [4.] i Disonove (1971. godina) [14.] rezultate kao i rezultate još nekih autora. U svom radu piše da su njegovi zaključci drugačiji od njegovih predhodnika što se tiče CO_2 , međutim navodi da je razlog tome da je jako teško precizno utvrditi koncentraciju ovog gasa.

Uz jednu predpostavku - da prisustvo rastvorenog ugljen-dioksida u vodi utiče na usporavanje procesa hlađenja, Friman pojavu tumači na sledeći način: povećavanjem temperature rastvora (voda i CO_2), koncentracija CO_2 se smanjuje. Voda koja provri izgubi skoro sav CO_2 , tako da kada se voda greje do visokih početnih temperatura, ona će imati jako malo ovog gasa. Takva voda se brže hlađi i pre dostigne temperaturu $0^{\circ}C$ nego hladna voda. Autor je naveo ove tvrdnje, ali nije znao da ih objasni.

Friman još piše da iako je skoro stavljen tačka na ovaj problem ipak postoje tu i neke pukotine koje je neophodno popuniti. Sledeći radovi u vezi Mpemba efekta bi se trebali odnositi na analizu koncentracije CO_2 , na to kako ona utiče na vreme zamrzavanja. Friman piše kako je neophodno proveriti da li prisustvo



Grafik 6. $T = f(t)$

još nekih gasova utiče na pojavu ovog efekta jer bi tada bila jasnija interakcija gasova sa vodom i uticaj na vreme zamrzavanja, kao i mogućnost pojavljivanja Mpemba efekta kod još neke tečnosti. Ovo otvara nova vrata i mogućnosti, jer između ostalog i sam Mpemba efekat je prvi put primećen u sladoledu, a ne vodi. I sam autor je uradio nekoliko eksperimenata sa rastvorenim kiseonikom O_2 u vodi i nije registrovao Mpemba efekat, međutim ono što je bilo zapaženo je drugačije ponašanje i osobine vode zbog prisustva O_2 .

Friman se u svom radu poziva i na tvrđenja autor Ahtea (1969.) koji je tvrdio da je prisustvo nečistoča i primesa u vodi izaziva efekat, pa je izveo eksperimente sa 0.2% rastvorom $NaCl$ (kuhinjska so). U ovom eksperimentu nije zapazio Mpembe efekat.

Friman se osvrće na tvrdnje svojih kolega da postoji izrazit temperaturni gradijent između gornjih i donjih slojeva vode u posudi, da se u posudi sa vrućom vodom kontinualno održava vrući gornji sloj (teorija "vrućeg gornjeg sloja") i u svojim eksperimentima beleži temperaturnu razliku $\Delta T = 18^{\circ}C$, međutim tvrdi da je iz eksperimenta teško videti, a još teže zaključiti da je ovo uzrok Mpemba efekta. Rezultati njegovih merenja su prikazana na grafiku 6.

1995. godina - Dejvid Auerbah : " Pothlađivanje i Mpemba efekat " [5.]

Ovaj autor je radio eksperimente u kojima je dokazao da se toplica voda manje pothlađuje nego hladnija. Dokazao je da se početno toplica voda pothladila na $-2^{\circ}C$, dok se početno hladnija pothladila na $-8^{\circ}C$. Ipak, Auerbah je obavio samo jako mali broj ispitivanja pa rezultati moraju biti uzeti sa rezervom. Posle pothlađivanja, voda i u jednoj i u drugoj posudi će se spontano zamrznuti. Iako nije uspeo da objasni zašto se to dešava, kada se ostvare uslovi za pothlađivanje, ove teorije i eksperimentalne potvrde su išle u prilog onome što je bilo zapaženo u pojavi Mpemba efekta.

1996. godina - Čarls Najt : " Mpemba efekat : vreme zamrzavanja vruće i hladne vode " [6.]

Komentariše Auerbahov rad, pozivajući se na Dorsijev rad " Zamrzavanje pothlađenje vode " [15.] koji je bio rezultat dugogodišnjeg naučno - istraživačkog rada. On naglašava neke značajne činjenice vezane za zamrzavanje vode, za koje kaže da su bile previđene do tad, a relevantne su za Mpemba efekat. Pogotovo se osvrće na proces i uslove kristalizacije, formiranje centara kristalizacije, ostvarivanje kristalizacije, temperaturu kristalizacije... Razmatra temperaturu i pritisak kao ključne parametre za ove procese. Svoje zaključke on izvodi na osnovu Dorsijevog rada.

Dorsi je u svojim eksperimentima koristio zatvorene staklene ampule polovično napunjene sa vodom koje je više puta pothlađivao i merio temperature pothlađivanja na kojim počinje zamrzavanje i temperature formiranja centara kristalizacije. Temperature nukleacije nikad nisu izlazile izvan opsega od $-3^{\circ}C$ do $-20^{\circ}C$. Pošto je jednu ampulu zaleđivao više puta, primetio je da se sa brojem zamrzavanja menja i temperatura

nukleacije. Temperatura nukleacije je opadala. Izneo je još pojedine zaključke koji su danas dobro poznati i izučeni, ali ono što je relevantno za Mpemba efekat, što je Najt uočio na osnovu Dorsijevog rada je činjenica da se zagrevanjem vode najaktivnije čestice stranih supstanci deaktiviraju, što dovodi do naglog pothlađivanja vode. U Dorsijevom radu postoje još neka zapažanja vezana za ponašanje ovih čestica u običnoj vodi i u vodi koja se zagreva.

- Najdublje u misteriju ovog efekta se ušlo kada je primećeno da se vruća voda zaledi pre nego hladna, iako se pre stavljanja u zamrzivač vruća voda pri normalnim uslovima ohladila do temperature hladne vode. Ovo je značilo da pri zagrejavanju vode dolazi do određenih promena na mikronivou, u njenom sastavu i strukturi, koje utiču na brže zamrzavanje.

U Najtovom radu vidimo prvi put da se autor osvrće i poziva na mikrostrukturu vode, da se pojava razmatra sa aspekta molekulske fizike, odnosno da se u tumačenju efekta naziru pojmovi kao što su struktura vode, sastav...

2006. godina - M. Jeng : " Mpemba efekat : Pod kojim uslovima vruća voda može da se zamrzne brže od hladne vode? " [7.]

Jeng spominje američkog fizičara, istoričara i filozofa nauke Kuna (živeo je krajem 20. veka) i poziva se na njegove tvrdnje jer ih smatra vrlo značajnim. Pokazalo se na primerima iz prošlosti, a sigurno će takvih primera biti i u budućnosti da nauku ne treba "gurati" ni "vući" u nekom pravcu samo zato što naučnici misle da je to isparavan put. Istorija je pokazala da postoje greške u nauci, da se ona razvija, menja, znanje raste i nadopunjuje se i nekad nova saznanja naprave zaokrete, revoluciju u idejama, razmišljanjima, našem znanju o svetu. Naučnici, a na kraju krajeva i svaki pojedinac mora biti otvoren za sve ideje, samokritičan, analitičar. Dugo je izgledalo da se Mpemba efekat protivi zakonima termodinamike, pa su naučnici bili skeptični, ali s druge strane, bilo je puno primera koji su govorili da je ovaj efekat dugo već poznat iz svakodnevnog života.

Jeng razmatra eksperimentalne postavke i relevantne parametre, postavlja pitanje uslova pojave efekta i opseg u kojem se on dešava. Postavlja se pitanje šta se to promeni kod vode, da voda koja se zagreje, više nije ista voda kao pre, pa se samim tim i drugačije ponaša, brže ohladi od hladne. Autor pominje i činjenicu da voda "pamti".

2006. godina - Filip Bol : " Da li vruća voda brže zamrzava? " [8.]

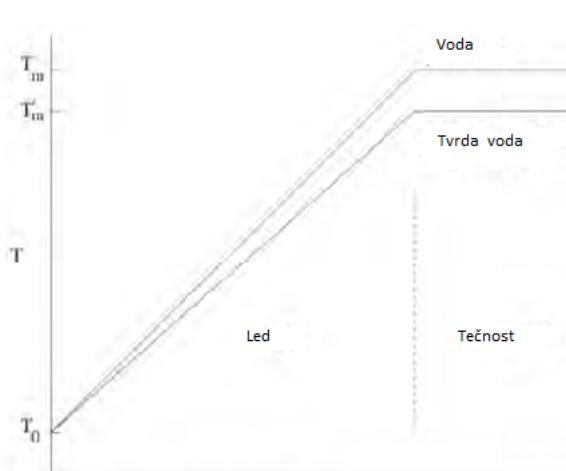
Između ostalog, Bol piše o tome da još uvek, od 1963. kada je efekat primećen pa do tadašnjeg dana, ne postoji saglasnost između naučnika kada se efekat javlja, a kada ne, koji su to parametri i uslovi pri kojima treba sprovoditi eksperimente... On prepričava ranije radove i citira komentare autora. Upoznaje čitaoce sa istorijom Mpemba efekta. Komentariše konvekciju, isparavanje, prisustvo rastvorenih gasova, pothlađivanje...

Bol prikazuje grafičke rezultate iz rada Džearla Valkera iz 1977. godine objavljenih u časopisu SciAm (*Scientific American*). Valker je razmatrao vreme dostizanja 0°C u zavisnosti od početne temperature (varirao je ove temperature) posude sa vodom za različite uslove. Isti eksperiment je uradio sa više različitih posuda i uslova. Eksperimenti su pokazali da je efekat osetljiv na ove promene.

2007. godina - S. Esposito, R. De Risi, L. Soma : " Mpemba efekat i fazna transformacija pri adijabatskom hlađenju vode pre zamrzavanja " [9.]

Mpemba efekat nije primećen samo u običnoj vodi već i u razni rastvorima i drugim tečnostima (prvobitno je bio primećen u sladoledu). Radove Aerbeta komentarišu na sledeći način : pokazano je da se topila voda manje pothladi (ima višu temperaturu pothlađivanja od hladne vode) i onda spontano počne da se zamrzava, što je uslovljeno statističkom verovatnoćom, tako da se ni temperatura ni vreme potrebno da voda počne da zamrzava ne može predvideti. Autori upravo naglašavaju ovaj faktor. Fluktuacije se smanjuju kako se temperatura snižava, pa se smanjuje i verovatnoća za formiranje centara kristalizacije, odnosno povećava se vreme koje protekne do početka faznog prelaza. Zbog toga temperatura pothlađivanja, čak i male razlike, jako utiču na vreme zamrzavanja. Drugim rečima, verovatnoća pojavljivanja ovih centara odrediće početak faznog prelaza pa tako i odrediti da li će doći ili ne do Mpemba efekta. U radu je dato matematičko izvođenje i objašnjavanje ovih pojava. Adijabatski procesi su procesi kada ne postoji razmena topote između sistema i okoline.

2010. godina - J. I. Kac : " Kada vruća voda brže zamrzava od hladne "



Grafik 7. Razlika između vode i tvrde vode

Autor piše o tome kako zagrevanje vode utiče na promenu njenih osobina, a jedan od rezultata je ubrzano hlađenje. Spominje autora Mačijevskog koji je pisao o tome da je primetio Mpemba efekat u eksperimentima sa dejonizovanom vodom bez rastvorenih gasova i navodi kako je pronašao greške u njegovom radu tako da njegova tvrdjenja nisu ispravna. Kac se koncentrisao na problem rastvorenih gasova u vodi i objašnjavanju kako i zašto oni utiču na promene osobina vode. Tvrđio je da prisustvo gasova menja tačku zamrzavanja rastvora. Koncentrisao se na gasove čija rastvorljivost opada sa povećanjem temperature. Najrasprostranjenije vode su vode koje u sebi sadrži rastvorene ne samo gasove već i razne minerale, soli... Za neke od ovih čvrstih supstanci je takođe karakteristično da im rastvorljivost opada sa povećanjem temperature. U vodi u kojoj postoje razne primese, a koja se zagreva, dešavaće se razne hemijske reakcije, sastav

zamrzavanja rastvora. Koncentrisao se na gasove čija rastvorljivost opada sa povećanjem temperature. Najrasprostranjenije vode su vode koje u sebi sadrži rastvorene ne samo gasove već i razne minerale, soli... Za neke od ovih čvrstih supstanci je takođe karakteristično da im rastvorljivost opada sa povećanjem temperature. U vodi u kojoj postoje razne primese, a koja se zagreva, dešavaće se razne hemijske reakcije, sastav

jedinjenja će se menjati, a ovo će promeniti tačku zamrzavanja. Ovde se pravi značajna razlika između voda koje je predhodno grejana i one koja nije (njoj treba više vremena da izgubi latentnu toplotu). Pogledati grafik 7.

2011. godina - Dž. Braunridž : " U potrazi za Mpemba efektom : Kada vruća voda zamrzava brže od hladne? "[11.]

Braunridž se u svojim radovima fokusirao na uticaj pothlađivanja vode. Eksperiment se sastojao od više manjih segmenata. On je proveravao vreme dostizanja 0°C i početak oslobođanja latentne topote za različite uslove, različite temperature. Koristio je destilovanu i dejonizovanu vodu i posmatrao uticaj različitih početnih temperatura. Radio je eksperimente u kojima je istraživao efekat kondukcije, proverava promene u vodi koja je bila grejana, koja nije bila grejana, koja je ključala...Takođe je ispitivao uticaj rastvora, minerala, gasova. Vršio je eksperimente sa zatvorenim i otvorenim sudovima. Njegov rad i broj njegovih eksperimenata je zaista jako obiman.

On naglašava značaj Dorsijevog rada. Tumači njegov rad i njegove rezultate. Smatrao je da se objašnjenje krije među Dorsijevim rezultatima samo što to нико pre njega nije primetio. Za vodu koja je bila zagrevana pa onda pothlađena postoji jedna ili više preferiranih temperatura kada počinje spontano zamrzavanje. Kada vodu u zatvorenoj posudi grejemo pa onda pothladimo, ona može da zamrzava na višoj, nižoj, istoj temperaturi na kojoj bi zamrzavala da nije bila grejana. Grejanje vode može a ne mora da uzrokuje da se ona brže zaledi od uzorka sa hladnom vodom. Njegov rad ćemo detaljnije razmatrati kasnije.

2012. godina - Nikola Bregović : " Razmatranje Mpemba efekta sa stanovišta eksperimentalnog fizičkog hemičara "[12.]

Nikola Bregović, asistent prirodno - matematičkog fakulteta, na departmanu za hemiju u Zagrebu je pobednik takmičenja koje je raspisalo britansko Kraljevsko društvo za hemiju (*Royal Society of Chemistry RSC*) među preko 22000 pristiglih radova. Sam Erasto Mpemba je Bregovićev rad proglašio kao najbolji u kategoriji razjašnjavanja Mpemba efekta.

Eksperimente je radio sa dejonizovanom vodom u laboratorijskom frižideru. U ranijim fazama svog istraživačkog rada zaključuje da su rezultati slabo reproducibilni. Nedovoljno informacija i nejasne informacije koje se dobijaju u eksperimentima navode na zaključak da je ovaj fenomen određen i uslovljjen statističkom verovatnoćom ili je rezultat međudejstva više faktora tačno određenih parametara u nekom širem ili užem domenu. On takođe zaključuje da je razlike u rezultatima i rezultate teško interpretirati zbog prirode problema.

Kondukciju kao moguć uzrok Mpemba efekta potpuno izbacuje, a kasnije i isparavanje pošto teorijskim putem proračunava da je ono prisutno ali zanemarljivo. Teorijski objašnjava zašto se ni uticaj rastvorenih gasova ne može smatrati odgovornim za nastajanje efekta. Autor posebno razmatra konvekciju i pothlađivanje i naglašava da su

jako važni čak i najvažniji za opisivanje fenomena. Bregovićev zaključak je isti kao i Braunridžov - Vruća voda zamrzava pre hladne vode jedino kada se pothlade i kao takva ako ima višu temperaturu pothlađivanja od hladne; Grejanje vode povećava, smanjuje ili ne menja temperaturu pothlađivanja.

7. EKSPERIMENTALNE PROVERE MPEMBA EFEKTA

Na osnovu predhodnog poglavlja zaključujemo da je razvoj znanja o Mpemba efektu tekao sporo i teško. U prvim naučno - istraživačkim radovima koji su se pojavili, naučnici su efekat samo opisivali, komentarisali ovu problematiku, ali ne i objašnjavali. U radovima koji su usledili, autori se koncentrišu na utvrđivanje faktora i uslova koji su ključni za pojavljivanje Mpemba efekta, konstruišući adekvatne eksperimente za analizu svakog od njih. Ovo je bio zaista obiman posao, možemo naći brojne radove i čitati o ogromnom broju izvedenih eksperimenata koji su se izvodili u raznim svetskim laboratorijama. Ono što je interesantno kod nabrojanih radova u predhodnom poglavlju je to da svaki taj rad ima drugačiji aspekt pristupa problemu, autori razmatraju razne faktore. Zahvaljujući ovim radovima, vremenom, a pogotovo poslednjih nekoliko godina, se počelo uviđati u kom pravcu treba dalje istraživati... Ovo se najjasnije može primeti u radovima iz 2010., 2011. i 2012. godine. U ovom poglavlju su izdvojeni najznačajniji, ključni radovi za razumevanje Mpemba efekta. Ovo su neki od najinteresantnijih i najpreglednijih radova. Radovi koji su izabrani za detaljniju analizu su oni u kojima se pominju faktori koji su najvažniji za objašnjenje ovog efekta.

Analiziraćemo sledeća četiri naučno - istraživačka rada :

1. "Mpemba efekat : Kada vruća voda može da zamrzne brže od hladne?", M. Jeng, 2006. [7.]
2. "Mpemba efekat i fazni prelaz vode pri adijabatskom hlađenju pre zamrzavanja", S. Esposito, R. De Risi, L. Soma, 2007. [9.]
3. "U potrazi za Mpemba efektom : Kada vruća voda zamrzava brže od hladne?", Dž. Braunridž, 2011. [11.]
4. "Razmatranje Mpemba efekta sa stanovišta eksperimentalnog fizičkog hemičara" N. Bregović, 2012. [12.]

7.1. "MPEMBA EFEKAT : KADA VRUĆA VODA ZAMRZNE BRŽE OD HLADNE "

Godina : 2006.

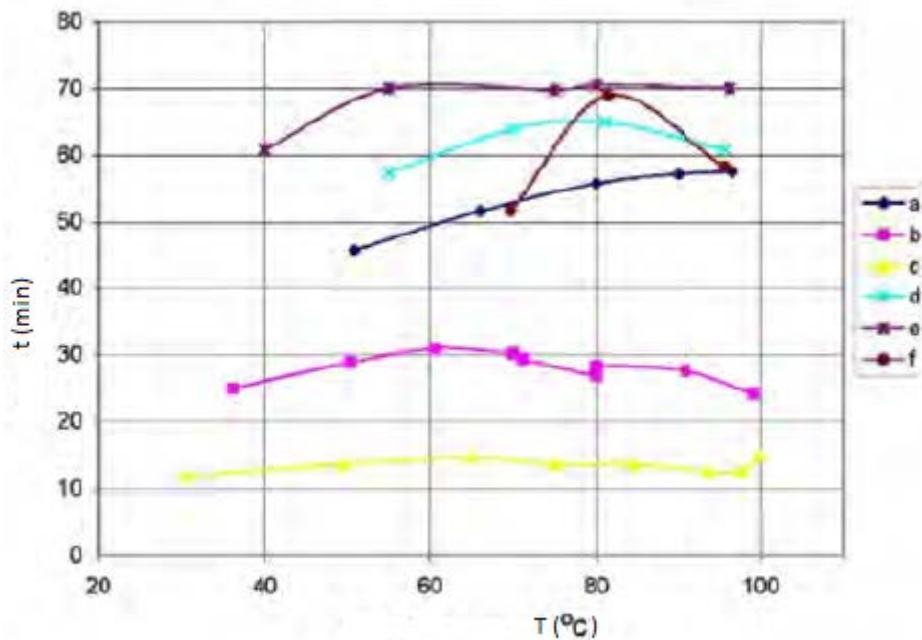
Autor : fizičar M. Jeng, zaposlen na Departmanu za fiziku, Univerzitet u Nju Jorku, SAD

Eksperiment : Postoje određeni početni parametri i početne temperature za dva identična uzorka vode (svi isti parametri osim početnih temperatura) pri kojima topla voda zamrzne brže od hladnije. Ovo se neće desiti pri bilo kojim uslovima i temperaturama.

Cilj rada : Utvrditi domen parametara, uslova, početnih temperatura vode kada se pojavljuje Mpemba efekat. Utvrditi koji su parametri relevantni, a koji nisu za efekat.

Eksperimentalna postavka i provera : [7.]

Autor komentariše isparavanje, konvekciju, konvekcione struje, kondukciju, prisustvo rastvorenih gasova u vodi, pothlađivanje... Detalje nećemo spominjati zato što su njegovi komentari isti kao i kod njegovih predhodnika, uglavnom ih samo citira i navodi i nalaze se opisani u delu 5. ovog master rada. Ovo je jedan od malobrojnih



Grafik 8. $t = f(T)$

Tamno plava funkcija - mala staklena posuda, *50ml* vode
Ružičasta funkcija - velika posuda, *50ml* vode
Žuta funkcija - velika posuda, *50ml* vode, u zamrzivaču bez leda
Svetlo plava funkcija - velika posuda, *100ml* vode sa termoparom blizu dna
Ljubičasta funkcija - velika posuda, *100ml* vode u posudi sa plastičnim poklopcom sa termoparom
Crvena funkcija - velika posuda, *100ml* vode sa termoparom blizu vrha

radova gde se spominje značaj konvekcionih struja u vazduhu, naglašava se značaj parametara sredine i navodi Firtove [16.] zaključke : karakteristike, način, metod hlađenja i sistem za hlađenje su jako bitni i uticajni na proces zamrzavanja.

Komentariše Valkerove rezultate (1977. godina). Na grafiku 8. je prikazana zavisnost vremena dostizanja $0^{\circ}C$ od početne temperature pri različitim uslovima. Može se videti da pojednike krive pokazuju izrazit Mpemba efekat, druge manje, dok se kod nekih vidi odsustvo Mpemba efekta, tako da možemo zaključiti da hlađenje zavisi od brojnih parametera i da je jako osetljiv na promenu uslova. Eksperimente je ponavljao više puta. Mpemba je primećen u onim slučajevima gde delovi funkcija imaju negativne gradijente.

Zaključak autora : Predhodni uslovi, stanje, tj. "prošlost" vode veoma utiče na temperaturu pothlađivanja. Osim ovog zaključka, teško je dati još neke zaključke pošto su rezultati eksperimenata komplikovani za analizu. Naizgled jednostavna pojava i jednostavne eksperimentalne postavke, a koje zahtevaju jako komplikovan teorijski i matematički proračun koji do tada još uvek nije bio izведен. Pri planiranju eksperimenata neophodna je precizna, osetljiva aparatura i pametno osmišljeno merenje pošto su i sami faktori i parametri jako osetljivi za merenje. Zamrzavanje vode je nešto tako svakodnevno i uobičajeno, a u isto vreme jako složen proces. Ovo činjenica je zaista iznenađujuća.

7.2. "MPEMBA EFEKAT I FAZNI PRELAZ VODE PRI ADIJABATSKOM HLAĐENJU PRE ZAMRZAVANJA"

Godina : 2007.

Autori : fizičari S. Esposito, R. De Risi, L. Soma sa Univerziteta u Napulju, Italija

Eksperiment : proveravanje uticaja pothlađivanja na proces zamrzavanja vode

Cilj rada : teorijski i eksperimentalno dokazati značaj pothlađivanja vode na pojavljivanje Mpemba efekat

Eksperimentalna postavka i provera : [9.]

Autori daju teorijsko i matematičko objašnjenje uticaja pothlađivanja na proces zamrzavanja vode pa tako i na sam Mpembu efekat.

$$\text{Verovatnoća pojavljivanja centara kristalizacije } P \text{ je : } P = \frac{\alpha}{T_*} e^{-\beta \frac{T_*^2}{(T-T_*)^2}} \quad (7.2.1)$$

T je absolutna temperatura metastabilnog stanja (kada su centri kristalizacije i tečnost u stanju ravnoteže), T_* je temperatura ravnoteže između tečnog i čvrstog stanja, α je bezdimenzioni faktor proporcionalnosti, dok je β konstanta :

$$\beta = \frac{16\pi\tau^3 v^2}{3Q^2 k T_*} \quad (7.2.2)$$

τ je površinski napon, v je zapremina centara kristalizacije, Q je molekularna toplota potrebna za prelaz iz metastabilnog stanja u stanje koje sadrži centre kristalizacije, k je Boltzmanova konstanta.

$$\tau^3 v^2 = W_{pov}^3 \quad (7.2.3) \text{ ako uzmemo malu kocku}$$

$$\text{Aproximiramo da važi da je : } Q = k T_* \text{, tada : } (7.2.4)$$

$$\beta = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{W_{pov}}{Q} \right)^3 \quad (7.2.5)$$

Verovatnoća P je minimalna za T_* , temperaturu ravnoteže čvrstog i tečnog stanja, a raste sa smanjivanjem temperature. Jasno je da se verovatnoća formiranja centara kristalizacije, a time i početka zamrzavanja, raste ako se na neki način smanji površinski napon (ili rad površinskih sila). U običnim frižiderima i zamrzivačima je ovo postignuto na jedan od dva sledeća načina : prisustvom nečistoća u rastvorima koji se zamrzavaju (kao kod Mpembinog eksperimenta sa sladoledom) ili fluktuacijama u pritisku ili temperaturi što je uobičajeno u frižiderima za domaćinstvo. Ovo objašnjava činjenicu zašto nije primećeno neko značajnije pothlađivanje u kontrolisanim, laboratorijskim uslovima, a neki autori su tvrdili da uopšte ne dolazi do pothlađivanja. [13.] Ako želimo da pothlađena voda krene da zamrzava, najlakše je ubaciti neko strano telo u uzorak koje će smanjiti površinski napon (npr. termometar).

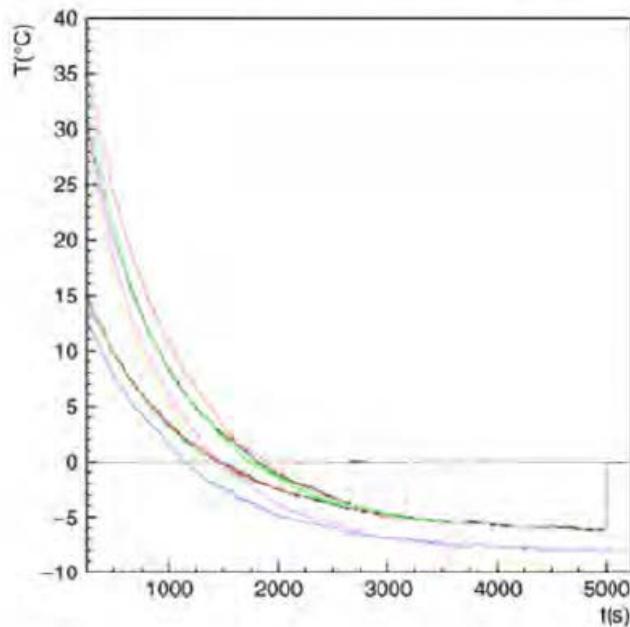
1. deo eksperimenta : Eksperimentalna provera svih merljivih gore navedenih parametara i postavljenih teorija

Korišćen je *Onofri* frižider, destilovana voda, *NiCr – Ni* termoparovi (*Leybold 666193*), *Cassy Lab* softver za prikupljanje podataka.

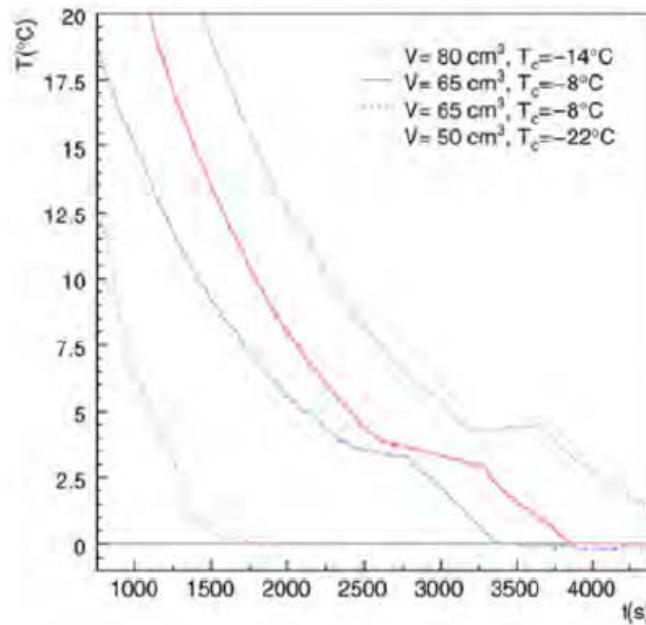
Za konstantnu temperaturu kriostatske supstance, primećeno je pothlađivanje sa zamrzavanjem koje se dešavalo kao što je bilo i predviđeno prema gornjim formulama. Pri pothlađivanjima, namerne perturbacije sistema su bile mehaničke prirode, varijacije spoljašnjeg pritiska i temperature, unošenje stranih makroskopskih tela u uzorak (stakleni termometar). U svim slučajevima je bilo primećeno da pothlađivanje odmah prestaje, temperatura sistema raste i praktično trenutačno postiže 0°C što označava i početak zamrzavanja. Ako nije bilo namernih perturbacija (a ni "prirodnih"), voda se pothladila i do -30°C , postižući ravnotežu sa kriostatskom supstancom. Dobijeni rezultati su se slagali sa Aerbahovim radovima i zaključcima.

Izvodeći eksperimente zaključilo se da se spomenuta verovatnoća P smanjuje kada se smanjuje temperatura kriostatske supstance (ili kada se zapremina uzorka povećava) i to prema linearnom zakonu.

Interesantna činjenica koju su primetili je da se pothlađena i nepothlađena voda drugačije zamrzavaju gledano prostorno, odnosno volumen uzorka. Kada je pothlađivanje bilo minimalno, tada su se prvi kristali formirali na zidovima posude, unutrašnjost je ostajala u tečnom stanju, dok se pothlađena voda zamrzvala skoro trenutačno unutar cele zapremine, a pojavljivale su se i čudne simetrične forme.



Grafik 9. $T = f(t)$



Grafik 10. $T = f(t)$

Otežavajuća stvar kod ispitivanja Mpemba efekta je ta da postoje još neki određeni fenomeni koji podležu statističkoj raspodeli, a koji utiču na proces. Ovo je prikazano na graficima 9. i 10. gde se jasno vidi da postoje odstupanja među funkcijama.

Koristeći jednostavan ali grub matematički model dobijamo formulu koja opisuje razmenu toplove između uzorka vode početne temperature T_o i kriostatske supstance konstantne temperature T_c :

$$CdT = \delta(T_c - T_o)dt \quad (7.2.6)$$

C je topotni kapacitet vode, a δ je topotna provodljivost vode. Rešavajući ovu diferencijalnu jednačinu dobijamo sledeći izraz :

$$T = T_c - (T_c - T_o)e^{-\frac{\tau}{t}} \quad (7.2.7)$$

$$\tau = \frac{C}{\delta} \quad (7.2.8)$$

Ovo je vremenska promenljiva koja opisuje intenzitet hlađenja datog uzorka.

Eksperimentalni podaci su bili fitovani i upravo se formula (7.2.7) pokazala kao tačna. Međutim, rezultati su pokazali i da postoje 3 fazna prelaza pre nego što se voda pothladi, tj. zamrzne. U tim tačkama eksperimentalne vrednosti za τ su odstupale od očekivanih. Na ovim temperaturama ne dolazi do fazne promene u smislu makroskopskog oblika postojanja materije već do mikroskopskih promena faza sistema kada se klasteri vode reorganizuju. Fazni prelazi su primećeni na temperaturama : $T = (6 \pm 1)^\circ C$, $T = (3.5 \pm 0.5)^\circ C$ i $T = (1.3 \pm 0.6)^\circ C$ sa verovatnoćama $P = 0.11$, $P = 0.84$ i $P = 0.21$ respektivno. Vreme faznog prelaza (temperatura je ostajala konstanta) Δt zavisila je od zapremine uzorka i od temperature kriostatske supstance. Ovi podaci su prikazani u tabeli 2 na strani 35.

Pri ovim faznim prelazima dolazi do menjanja prostornog uređenja molekula vode, strukture, reorganizacije klastera. Specifičnost vode na tempeaturi $T = 4^\circ C$ je objašnjena u 5. delu master rada (eksperimentalno je dobijeno $T = (3.5 \pm 0.5)^\circ C$). Slična objašnjena važe i za druga dva fazna prelaza.

Zaključak autora : Svi dobijeni rezultati ukazuju na statističku prirodu Mpemba efekta. Prilikom hlađenja dolazi do različitih faznih prelaza kada se menja struktura klastera vode. Ovi fazni prelazi i pothladivanje su ključni i odgovorni faktori koji uzrokuju Mpemba efekat. Fazni prelazi su primećeni na temperaturama : $T = (6 \pm 1)^\circ C$, $T = (3.5 \pm 0.5)^\circ C$ i $T = (1.3 \pm 0.6)^\circ C$. Ovi fenomeni se mogu zapaziti jedino pri adijabatskom hlađenju vode. Fazni prelaz koji je primećen na temperaturi $T = (1.3 \pm 0.6)^\circ C$ je prvi put primećen i to sa nezanemarljivom verovatnoćom ($P = 0.21$) što upućuje na neophodnost daljih proučavanja jedinstvenih i specifičnih osobina vode.

	$V = 20\text{cm}^3$	$V = 50\text{cm}^3$	$V = 65\text{cm}^3$	$V = 80\text{cm}^3$
$T_c = (-8 \pm 2)^\circ C$				
$\Delta t_1 [s]$	7 ± 1			
$\Delta t_2 [s]$	11 ± 6	220 ± 100	500 ± 170	630 ± 160
$\Delta t_3 [s]$	12 ± 6		70 ± 30	
$T_c = (-14 \pm 2)^\circ C$				
$\Delta t_1 [s]$				37 ± 1
$\Delta t_2 [s]$	8 ± 3	130 ± 80	480 ± 160	500 ± 60
$\Delta t_3 [s]$	7 ± 4			
$T_c = (-22 \pm 1)^\circ C$				
$\Delta t_1 [s]$		63 ± 1		7 ± 1
$\Delta t_2 [s]$		170 ± 100		130 ± 70
$\Delta t_3 [s]$				
$T_c = (-26 \pm 1)^\circ C$				
$\Delta t_1 [s]$		3.5 ± 0.7		
$\Delta t_2 [s]$		3 ± 1	320 ± 70	210 ± 170
$\Delta t_3 [s]$		200 ± 70	1 ± 0.1	

Tabela 2. Temperature faznih prelaza

7.3. " U POTRAZI ZA MPEMBA EFEKTOM : KADA VRUĆA VODA ZAMRZAVA BRŽE OD HLADNE? "

Godina : 2011.

Autor : fizičar Džejms D. Braunridž sa Univerziteta u Nju Jorku, SAD

Eksperiment : više različitih grupa eksperimenata, uzorci vode su bili pothlađivani

Cilj rada : utvrditi uslove pri kojima vruća voda brže zamrzava od hladne, proveriti sve faktore koji bi mogli imati uticaj

Eksperimentalna postavka i provera :

Problem definicije " vreme zamrzavanja " : Autor naglašava da je veoma značajno ovo precizno definisati jer se u protivnom slučaju unosi konfuzija u definisanje Mpemba efekta. Definicija vremena zamrzavanja bitno utiče na postavku, tok i rezultate

eksperimenta. Ovo je samo jedan od više razloga zašto je u prošlosti bilo puno različitih i nejasnih rezultata.

Moguće definicije :

Vreme početka oslobađanja latentne topline zamrzavanja

Vreme kada se pojave prvi kristali leda

Vreme potpunog zamrzavanja celog uzorka

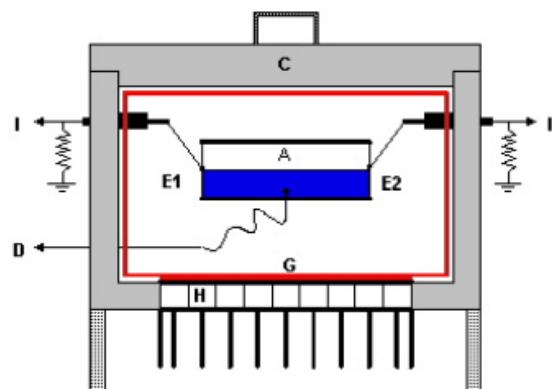
Kada se izabere jedna od ponuđenih definicija javlja se problem kako precizno izmeriti to vreme. U svakom merenju, autor je merio vreme koje protekne do početka oslobađanja latentne topline zamrzavanja. Ovaj slučaj je ujedno najjednostavniji, najprecizniji i najobjektivniji za merenje u poređenju sa druga dva.

Temperature su bile merene pomoću termoparova. Korišćen uređaj se sastojao od jednog modula za prikupljanje podataka (*Omega OMB - DAQ - 300 Series 1-MHz, 16-bit USB Data Acquisition module*) sa dve interfejs kartice (*National instruments PIC-6034E interface cards*) konstruisane da se na svaku mogu staviti osam termoparova tipa K (postoje različiti tipovi termoparova koji se odnose na metale ili legure od kojih su napravljeni), dva Pasko uređaja (*PASCO Xplorer GPX*) sa osam sonda za merenje temperature, dva mikro - voltmetra (*Keithly instrument Mod. 155 Null Detector micro voltmeters*), tri zamrzivača i jednog zamrzavajućeg sistema (*Lauda RM6-RMS Brinkmann Refrigerating Circulation Bath*). Vremenski podaci i temperature su snimani na kompjuter. Preciznost merenja je 100ms . Frekvencija snimanja je iznosila 1Hz ili manje. Urađeno je više hiljada snimanja.

Položaj termopara u uzorku je jako bitan. Kod manjih uzoraka, promene položaja čak i za samo nekoliko milimetara mogu značajno promeniti rezultate.

1. deo : " Vreme zamrzavanja "

Cilj eksperimenta je bio da se tačno izmeri vreme koje protekne do trenutka početka oslobađanja latentne topline zamrzavanja. Aparatura je prikazana na slici 13. Ova aparatura ima mogućnost da meri ovo vreme na dva simultana načina. Signal koji pokaže naglu promenu u temperaturi uzorka označava da je latentna toplota počela da se oslobađa. Kada se voda ne pothlađuje, može se jasno primetiti da opadanje temperature staje na 0°C , kada je voda pothlađena, tada se primećuje rast temperature od nižih temperatura ka

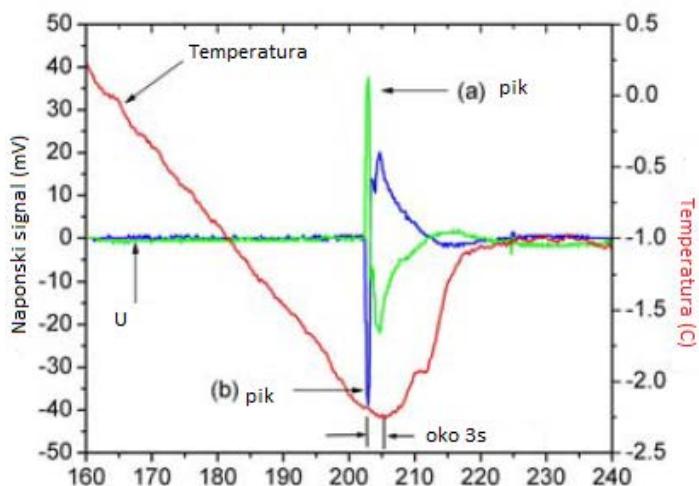


Slika 13. Aparatura korišćena u eksperimnetu

- A - staklena cev i voda
- B - $R = 500\text{k}\Omega$
- C - vakuumska pregrada
- D - termopar
- E₁ i E₂ - pozlaćeni delovi
- G - bakarni deo
- H - termoelektrični grejač/hladnjak
- I - veze sa kompjuterom i voltmetrima

0°C . Kada latentna toplota počne da se oslobađa, proizvodi se naponski signal koji se snima. Ovo je prikazano na grafiku 11. Plava i zelena linija na ovom grafiku su naponski signali u funkciji od vremena kada postoji uzorak sa vodom koja se hlađi. Oštar pik na grafiku koji je nastao neposredno pre početka rasta temperature predstavlja početak faznog prelaza vode i oslobađanje latentne toplote. Crvena linija prikazuje menjanje temperature sa vremenom. Temperatura na kojoj je počela da se oslobađa latentna toplota može jako da varira od uzorka do uzorka, ali isto tako i za jedan, isti uzorak što zavisi od pothlađivanja. Početak formiranja kristalnih klica takođe može da utiče na ovu temperaturu, a čak i prosipanje male količine vode. Grejanje vode obično izaziva jače pothlađivanje, tj. dostizanje nižih temperatura. U eksperimentima je primećeno da različiti uzorci vode koja potiče iz istog izvora nikad neće biti potpuno isti, u svakom od njih postoji veliki ili različiti broj prisutnih stranih čestica, molekula. Svaka ova čestica imaće različitu temperaturu na kojoj počinje formiranje pravilne kristalne rešetke oko nje. Početak formiranja centara kristalizacije kreće na temperaturi koja odgovara čestici koja ima najveću temperaturu formiranja centra kristalizacije.

Takođe postoji i mogućnost da se registruje električni signal čim se formiraju prvi kristali leda u uzorku. Eksperimenti su pokazali da kada je voda bila mešana za vreme hlađenja, ona je zamrzavala čim je dospila temperaturu od 0°C , dok voda koja nije bila mešana prešla je u pothlađenu vodu, a temperature su uglavnom bile niže od -1°C .

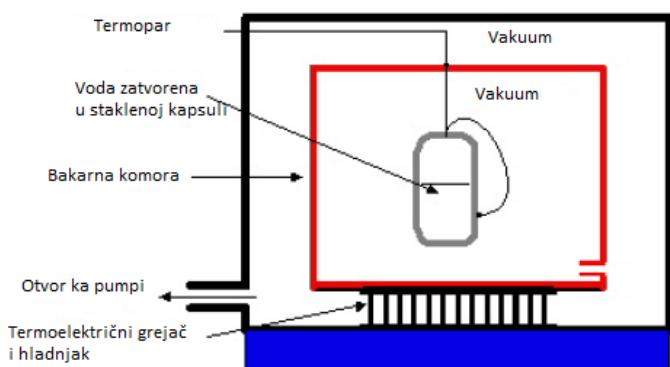


Grafik 11. $U = f(t)$

2. deo : " Uticaj početne temperature "

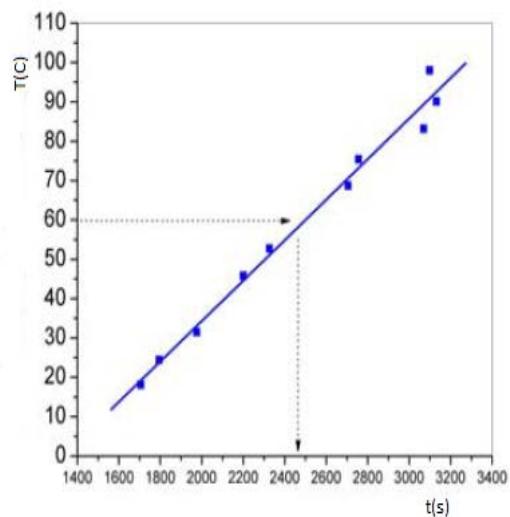
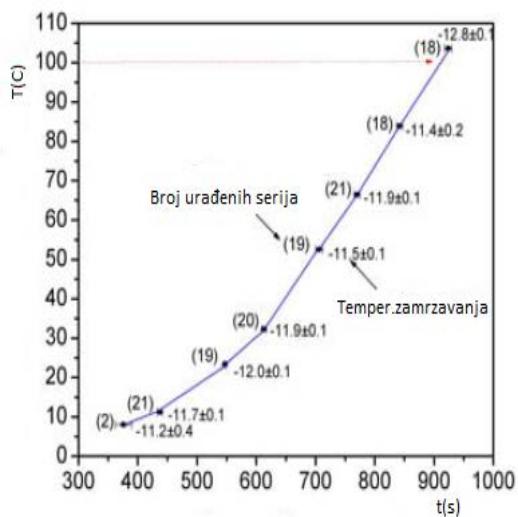
U ovom eksperimentu je korišćena destilovana, deionizovana voda. Cilj je bio da se utvrdi da li početna temperatura uzorka utiče na vreme koje je potrebno da voda počne da zamrzava. Aparatura je prikazana na slici 15.

1ml ove vode je stavljen u malu staklenu cev (*Pyrex test tube*). Cev je bila zatvorena. Na nju je sa epoksidnim lepkom zatepljen termopar tipa K ispod linije vode. Ovo je stavljan u sredinu bakarne komore koja je bila povezana termoelektričnim aparatom za grejanje i hlađenja i smešteno unutar vakumske komore (pritisak manji od $133.322 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$)



Slika 14. Aparatura korišćena u eksperimentu

onda se voda hladila dok se nije zamrzla. Rezultati su prikazani na grafiku 12. Srednja temperatura zamrzavanja je iznosila $(-11.80 \pm 0.17)^0\text{C}$. Najveća temperatura zamrzavanja je bila $(-11.2 \pm 0.4)^0\text{C}$, a najmanja $(-12.8 \pm 0.1)^0\text{C}$.



Grafici 12. (levo) i 13. (desno) $T = f(t)$

Zaključak : zagrevanje vode nije promenilo vreme zamrzavanja pa tako Mpemba efekat nije primećen. Čak što više, što je voda bila toplija, trebalo joj je više vremena da se ohladi do 0^0C , voda je pothlađena prelazila u čvrstu fazu. Isti eksperiment je urađen i sa vodom iz česme, Mpemba efekat nije bio primećen. Grafik koji daje voda iz česme je grafik 13. Autor piše da je njegovo mišljenje da se ova dva grafika razlikuju zbog različite brzine hlađenja. Takođe su rađeni i isti eksperimenti sa staklenom cevi, Mpemba efekat nije bio primećen.

Ono što je primećeno u eksperimentima je da su svi uzorci vode imali približne temperature spontanog zamrzavanja. Autor takođe naglašava da nisu urađene provere,

Voda u cevi se zagrevala i hladila pomoću radijacije bez ikakvih fizičkih smetnji i kontakta. Ciklus grejanje - hlađenje je bio ponovljen 138 puta istim uzorkom, bez diranja, tokom više nedelja. Temperatura i vreme su bili snimani svake sekunde sve dok nije počela da se oslobađa latentna toplota zamrzavanja. Temperature zagrevanja su se kretale od 8^0C do 103^0C i

nije se analiziralo da li greške imaju veze sa problemom različitih centara kristalizacije ili zbog eksperimentalne postavke.

Kod uzorka sa destilovanom i dejonizovanom vodom je postojala preferirana temperatura zamrzavanja i na tu temperaturu zagrevanje nije imalo uticaj, a kod uzorka sa vodom iz česme se pokazalo da *samo* zagrevanje vode ne utiče na to da se voda brže zamrzne u odnosu na njenu zamrzavanja da nije bilo grejanja. Uticaj ovog jednog faktora nije razlog pojavljuvanja Mpemba efekta.

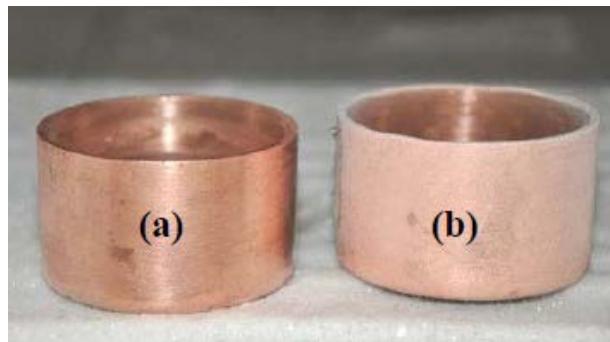
3. deo : " Vruća voda brže zamrzava "

Nekad vruća voda zamrzne brže zato što kod jednog uzorka postoji bolja termička provodljivost - kondukcija , ali to onda nije Mpemba efekat.

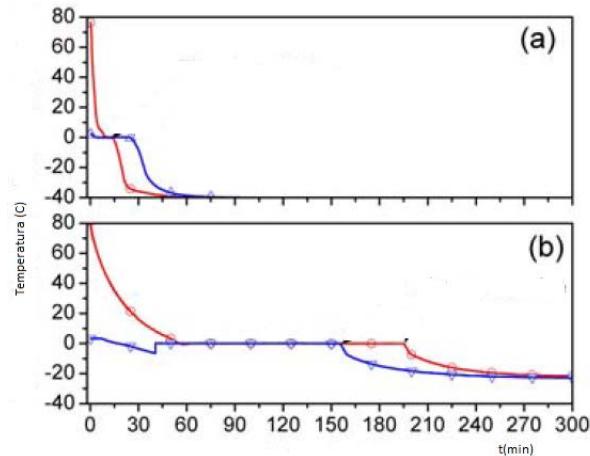
Ovo može biti pokazano na sledećem primeru :

Uzmemmo dve identične bakarne posude (u eksperimentu su korišćenje posude težine 125g sa 50g vode), u jednoj je vruća (b), u drugoj je hladna voda (a) i obe stavimo u zamrzivač na dnu kojega se nalazi naslaga leda od 5mm . Može se primetiti da se ispod (a) posude i na njoj nalazi led, dok se led ispod (b) posude istopio. Vruća voda u posudi istopi led. Voda ima bolju termičku provodljivost nego led, stvara se bolji termički kontakt između posude sa vrućom vodom i zamrzivača nego u slučaju sa drugom posudom. Jasno je da su se uslovi promenili i da više nisu isti za dve posude.

Grafik 14a pokazuje intenzitet hlađenja, odnosno smanjivanje temperature u zavisnosti od vremena za dve identične posude sa teškom vodom - crvena linija za vruću vodu, plava za hladnu, koje su stavljenje na led u zamrzivaču. Grafik 14b isto pokazuje samo što se na led prvo stavi izolator pa onda posude. Razlike su odmah jasno uočljive.



Slika 15. Dve identične bakarne posude



Grafik 14 (a i b) $T = f(t)$

4. deo : " Hlađenje do 0°C "

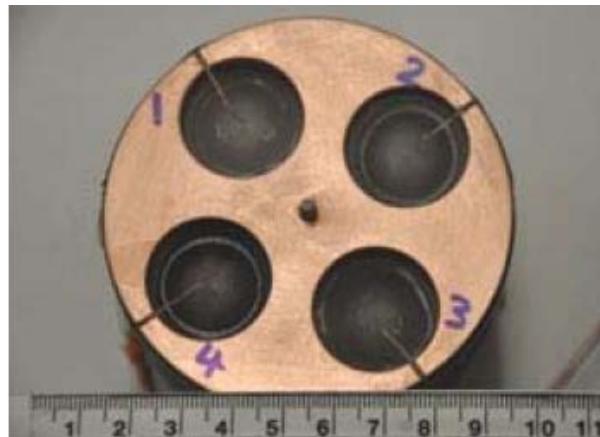
Postavlja se pitanje da li zagrevanje vode uzrokuje da ona brže dostigne 0°C nego što bi da nije bila grejana? Znamo da je prema Njutnovom zakonu hlađenja, odgovor - NE.

Slika 16. pokazuje posudu od čistog bakra (veoma velike topotne provodljivosti) sa četiri plitka dela. Težina posude je 400g , a u četiri dela se sipa malo vruće i hladne vode, težine 48g pa možemo reći da je $Q_p \ll Q_v$ težina posude mnogo veća od težine vode. U svaki od četiri odvojena dela je u sredinu bio postavljen termopar tako da se merila temperatura u sredini. Na ovu posudu je bio stavljen bakarni poklopac. Bila je korišćena obična voda koja je bila menjana pri svakom merenju.

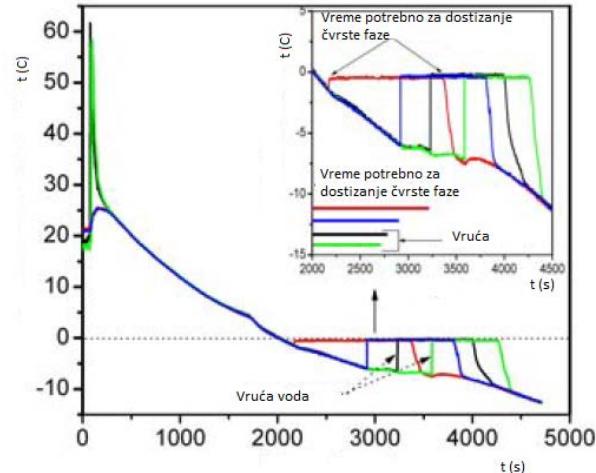
5. deo : " Rastvori, minerali, prisustvo gasova, pošećereno mleko "

Pune se četiri pregrade posude prikazane na slici 16. sa teškom vodom D_2O . Dva od četiri uzorka su bila grejana i ključala sve dok im se zapremina nije smanjila za 50%. Prilikom ključanja voda je oslobođena svih gasova koji su bili rastvoreni u njoj. Druga dva uzorka nisu bila grejana. Rezultati su prikazani na grafiku 15. Ne postoji razlika u intenzitetima hlađenja za uzorke od postizana ravnotežne temeperature pa sve do hlađenja do 0°C . Razlika postoji za temeparture ispod 0°C , ali to se ne može dovesti u korelaciju sa početnom temperaturom.

U drugom delu eksperimenta u dve pregrade koje su sadržale 12ml dejonizovane i destilovane vode dodato je 0.3ml teške vode. Jedna od njih je bila mešana, druga ne. Primećeno je da D_2O u nemešanom uzorku utiče na konvekciju tako što je smanjuje. Ona usporava transfer topote između vode i bakarnih zidova. Rezultati su dati na grafiku 16 .

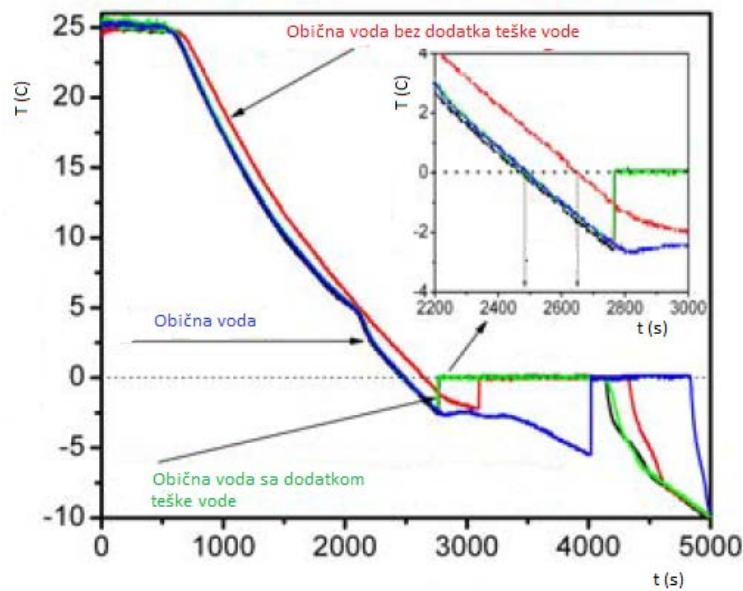


Slika 16. Posuda od čistog bakra

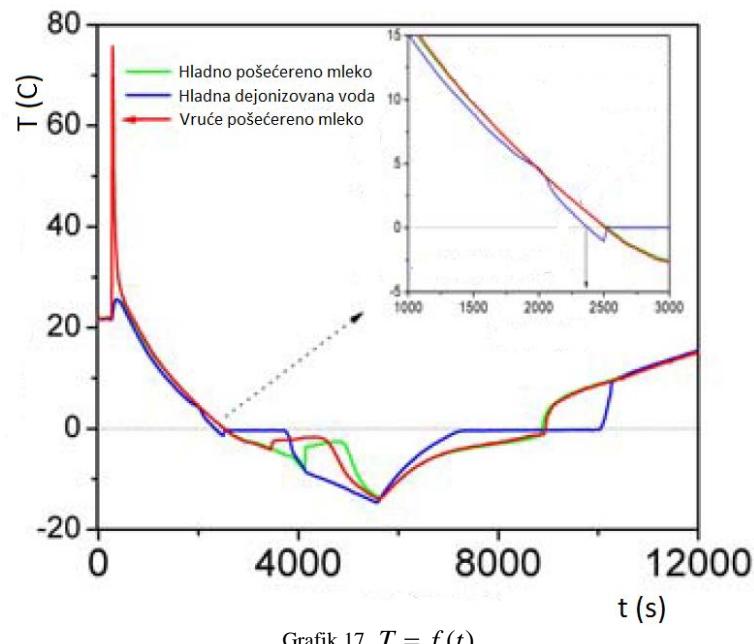


Grafik 15. $T = f(t)$

Grejanje vode koja u sebi sadrže visoke koncentracije minerala (npr. $Ca(HCO_3)_2$) ne utiče na vreme hlađenja. Pošećereno mleko se hlađi sporije do $0^\circ C$ od obične vode. (Grafik 17.)



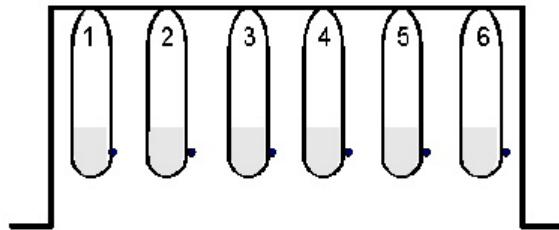
Grafik 16. $T = f(t)$



Grafik 17. $T = f(t)$

6. deo : " Voda u zatvorenim posudama"

U 6 zapečaćenih staklenih cevi (*Pyrex test tubes*) je bilo po $5ml$ vode. U 3 cevi je bila voda iz česme, a u druge 3 dejonizovana i destilovana voda. Ovih 6 cevi je bilo istovremeno hlađeno pri istim uslovima. Bile su stavljene u frižider, a hladile su se cirkulacijama hladnog vazduha. Cevi su stavljene na držać prikazan na slici 17. Crne tačkice na slici predstavljaju prikačene termoparove. Temperature su se merile svake sekunde. Ciklusi zamrzavanje - topljenje su bili ponavljeni nekoliko puta tokom više nedelja. Cevi su bile zagrevane tako što su ih stavljali u ključalu vodu.



Slika 17. Staklene cevi

Zaključak autora : Rezultati Braunridžigovih eksperimenata su se slagali sa rezultatima Dorsijevog rada (1948. godina), Braunridž tumači Dorsijeve rezultate. Navodi da Dorsi nije direktno odgovorio na pitanja, ali se odgovor krije među njegovim rezultatima. Za vodu koja je bila zagrevana pa onda pothlađena postoji jedna ili više preferirana temperatura na kojoj počinje spontano zamrzavanje. Kada vodu u zatvorenoj posudi grejemo pa onda pothladimo, ona može da zamrzava na višoj, nižoj, istoj temperaturi na kojoj bi zamrzavala da nije bila grejana. Grejanje vode može a ne mora da uzrokuje da se ona brže zaledi od uzorka sa hladnom vodom. U vodi će se nalaziti različit broj centara kristalizacije koji imaju različite temperature spontanog zamrzavanja, a te temperature se mogu promeniti, na njih se može uticati. Zamrzavanje će početi kada uzorak postigne temperaturu koja odgovara najvišoj temperaturi zamrzavanja za sve centre kristalizacije. Kada imamo posudu sa vrućom i posudu sa hladnom vodu pri svim istim uslovima, osim početne temperature, vruća voda brže zamrzava jedino kada se obe pothlade i to kada se vruća pothladi manje od hladne vode. Kada vruća voda ima veću temperaturu formiranja centara kristalizacije, ona brže zamrzava. Efekat je uočljivi kada su razlike u temperaturama dve posude veće. Pojava kada vruća voda zamrzne brže od hladne, ali tokom hlađenja se uslovi menjaju ne može se nazvati Mpemba efektom. Mpemba efektom se često nazivaju i procesi koji to nisu, pogotovo kada postoji prisustvo i toplotne kondukcije između različitih delova sistema, jer ona značajno utiče na zamrzavanje.

7.4. " RAZMATRANJE MPEMBA EFEKTA SA STANOVIŠTA EKSPERIMENTALNOG FIZIČKOG HEMIČARA "

Godina : 2012.

Autor : eksperimentalni fizički hemičar Nikola Bregović, asistent na prirodno - matematičkom fakultetu, Univerzitet u Hrvatskoj

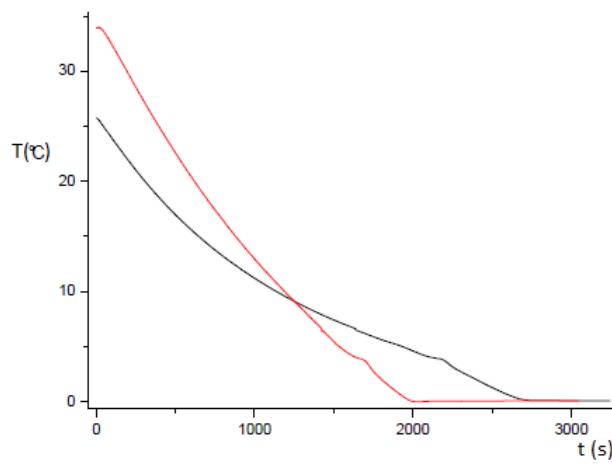
Eksperiment : izvodio je eksperimente sa dejonizovanom vodom

Cilj rada : utvrditi koji parametri i procesi su relevantni za Mpemba efekat, a koji se mogu odbaciti

Eksperimentalna postavka i provera :

Za eksperiment je bio potreban sledeći pribor : 2.5l dejonizovane vode, običan frižider (sa praznom pregradom za led), nekoliko posuda, digitalni termistor (tip otpornika čiji električni otpor zavisi od temperature pa se koristi kao temperaturni senzor)

30ml vode na sobnoj temperaturi i 30ml vode temperature oko 35°C u istim staklenim posudama sa termistorom, bez poklopaca, je bilo stavljeno u frižider. Vode nisu bile mešane. Temperatura se očitavala svake sekunde. Posle jednog zamrzavanja, uzorak sa vodom je bio promenjen, nije se koristio dva put isti. Termistor se nalazio u sredini posude, a posude su bile stavljane na metalnu površinu na kojoj nije bilo leda. Rezultati su prikazani na grafiku 18. Crvena funkcija se odnosi na topliju vodu, crna na hladniju (važi za svaki grafik). Mpemba efekat se jasno primećuje.



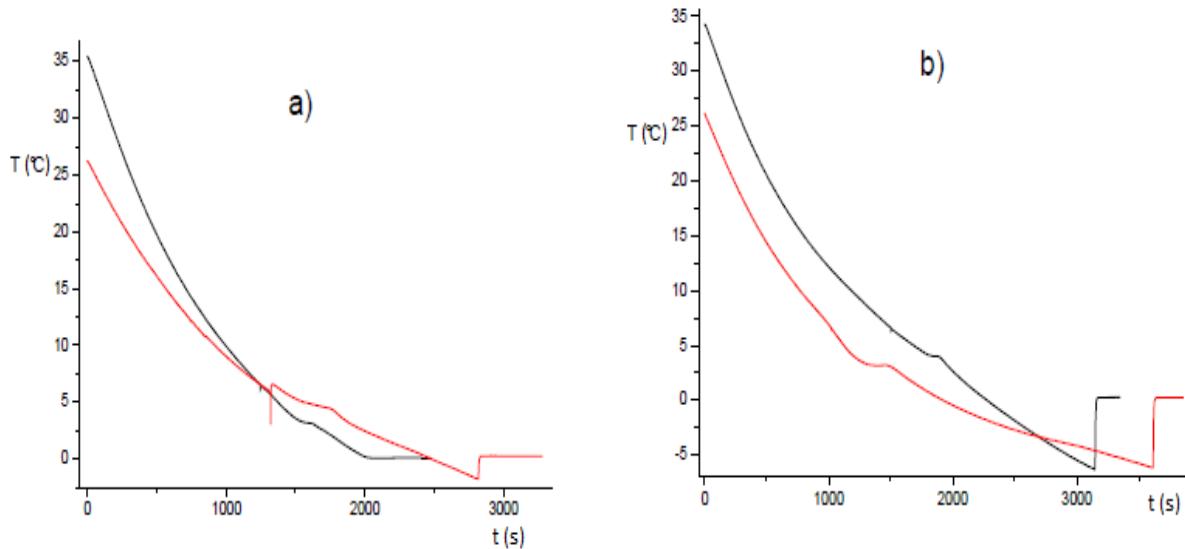
Grafik 18. $T = f(t)$

Pošto uzorci nisu bili mereni istovremeno bilo je neophodno imati konstantnu temperaturu frižidera tokom svih merenja. Mereći temperaturu praznog frižidera, tj. dela za led gde su stavljeni uzorci, autor je ustanovio da je ona varirala u toku $1.5h$ od -18°C do -10°C i zbog toga naglaša da je to možda uzrok nekih od predhodnih nekonzistentnih rezulata i problema sa objašnjavanjem Mpemba efekta.

Zbog toga, svi kasniji Bregovićevi eksperimenti su bili izvođeni na minimalnoj temperaturi pregrade za led laboratorijskog frižidera. Opet je izvodio iste eksperimente kao početni, pri istim kontrolisanim uslovima.

Uzorci nisu bili mešani. Eksperimenti su bili ponovljeni više puta. Rezultati su prikazani na graficima 19a. i 19b. predstavljaju neka dva merenja izdvojena od brojnih.

Gledano površno i na brzinu, i na jednom i na drugom grafiku se primećuje Mpemba efekat, međutim, ono što je važnije, zahvaljujući podrobnoj analizi, Bregović primećuje neke interesantne činjenice. Kada se uporede (a) i (b) krive nisu jednake, postoje značajna odstupanja i varijacije u rezultatima, vrućoj vodi treba nekad manje, a nekad više vremena od hladne vode da zamrzne, temperature pothlađivanja za (a) i (b) su različite. Ono što ga je najviše zbulilo je da je primetio značajne razlike od uzorka do uzorka, a uslovi su uvek bili i ostajali nepromenjeni. Bregović zaključuje da su rezultati



Grafik 19. (a i b) $T = f(t)$

slabo reproducibilni što je ujedno i zaključak mnogih njegovih predhodnika. Nedovoljno informacija i nejasne informacije koje se dobijaju u eksperimentima navode na zaključak da je ovaj fenomen određen i uslovljen statističkom verovatnoćom ili je rezultat međudejstva više faktora tačno određenih parametara u nekom širem ili užem domenu. On takođe zaključuje da je razlike u rezultatima i rezultate teško interpretirati pošto postoje jako puno faktora koji utiču na efekat, a koje je teško precizno i objektivno eksperimentalno istražiti.

Dalji njegov rad ide u smeru utvrđivanja koji su faktori najznačajniji za ovaj efekat a koji se mogu eventualno odbaciti. On zaključuje da je jedan od neophodnih uslova za pojavu efekta taj da početno toplica voda (na nekoj temperaturi t_i) kada se ohladi do početne temperature hladnije vode (t_h) mora imati promenjene osobine tako da ima brže hlađenje (od t_h do zamrzavanja) ili da se manje pothlađuje od hladnije vode. Postavlja se pitanje kada dolazi do ove promene, u kojoj fazi procesa? Ovo je izuzetno značajno pitanje. Ako ovo nije zadovoljeno, prema Njutnovom zakonu, a i na osnovu logičnog razmišljanja, efekat nije moguć.

- ◆ Bregović potpuno odbacuje kondukciju kao uzrok efekta jer navodi da postoji puno radova gde je dokazano da se efekat javlja i kada se postave izolatori između posuda sa uzorcima i zamrzivača.
- ◆ Uticaj isparavanja je lakše teorijski dokazati nego eksperimentalno. Bregović je izračunao da oslobođena toplota isparavanja iznosi $\Delta_{isp}H = 43.99 \frac{kJ}{mol}$ za temperaturu

$25^{\circ}C$ što nije zanemarljivo ali ipak kada se dostigne temperatura t_h kriva na grafiku bi trebala da izgleda kao kriva hladne vode, odnosno da postoji isti intenzitet hlađenja, pa prema tome zaljučak je da je ovaj uticaj zanemarljivo mali.

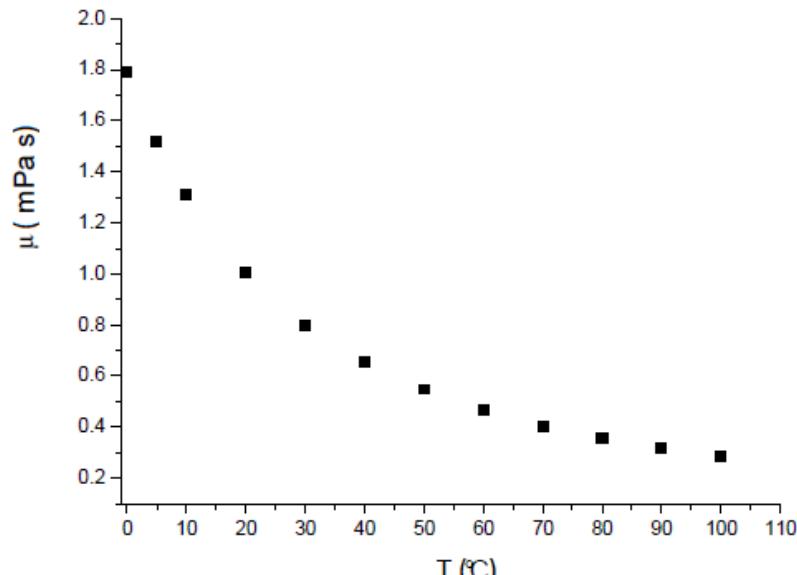
◆ Teorije o uticaju rastvorenih gasova same u sebi imaju kontradiktornosti. Moguće teorje su da rastvoreni gasovi :

- smanjuju konvekciju, povećavaju viskoznost vode
- snižavaju temperaturu faznog prelaza iz tečnog stanja u čvrsto
- indukuju negativne toplotne struje

Rastvorljivost gasova u tečnostima opada sa porastom temperature. Rastvaranje gasova u vodi je uvek egzoterman proces. Vruća voda ima manje rastvorenih gasova u sebi od hladne vode.

1903. godine Osvald je dokazao da povećanje koncentracija CO_2 , O_2 , N_2 u vodi ne utiče na viskoznost vode. 2007. godine Tomas u svom radu dokazuje da temperatura zamrzavanja vode ostaje jako blizu $0^{\circ}C$ i kada su u njoj prisutni rastvoreni gasovi. [13.] S druge strane, kako se voda hlađi, ona će imati sve više i više rastvorenih gasova u sebi. Kao što je pomenuto, reakcija je egzotermna, toplota se oslobađa, što bi trebalo da uspori hlađenje, a ne da ga ubrza. Treći slučaj takođe nije moguć.

◆ Što je voda toplija, konvekcija je intenzivnija, a hlađenje je brže. Kod vruće vode se konstantno održava gornji sloj vode topliji od vode u nižim slojevima. Konvekcija zavisi od viskoznosti vode. Ova zavisnost je prikazana na grafiku 20. Zavisnost je eksponencijalna.

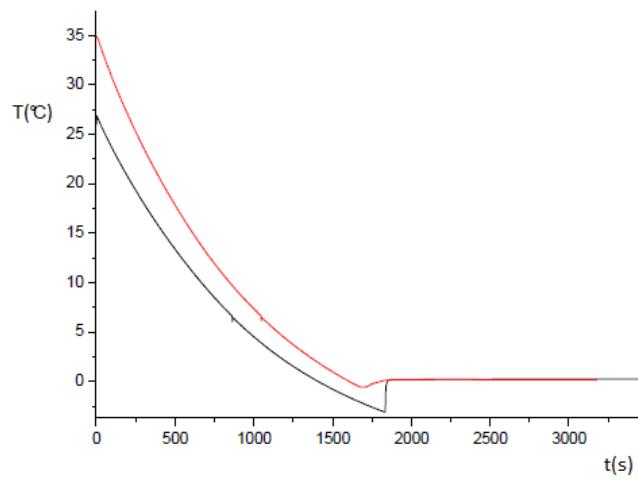


Grafik 20. $\mu = f(T)$

Povećanjem temperature smanjuje se viskoznost vode, pa je tako konvekciono strujanje olakšano sa povećanjem temperature. Iako važi da se će intenzitet konvekcije smanjivati kako se vruća voda hlađi, ipak će ovaj uzorak konstantno održavati gornji sloj toplijim i zbog toga je hlađenje brže nego u slučaju sa hladnom vodom.

Posmatrajući gornje grafike zaključuje se da postoji plato funkcije kada temperatura dostigne $4^{\circ}C$. Plato je manji kod uzorka sa vrućom vodom. Zašto je upravo ova temperatura značajna i opis promene gustine vode sa temperaturom je objašnjeno je u 5. delu ovog master rada. Kada voda dostigne ovu temperaturu, konvekcija je sprečena. Posle toga, kako voda postaje hladnija, ona se penje ka gore i dolazi do najintenzivnije

konvekcije tokom celog procesa. Drugim rečima, kada jednom voda dostaže $4^{\circ}C$, odmah posle se jako brzo ohlađi. Ovo je još jedan dokaz koji ide u prilog tvrdnji da je konvekcija od presudnog značaja za pojavu efekta. U eksperimentima kada su uzorci vode bili energično mešani magnetnom mešalicom, Mpemba efekat je bio značajno redukovani, ali ipak prisutan, što je još jedan dokaz važnosti konvekcije za ovaj efekat. Rezultati eksperimenta koji pokazuju ovo su prikazani na grafiku 21. Bregović zaključuje da je ovaj faktor verovatno najvažniji za pojavljivanje Mpemba efekta.



Grafik 21. $T = f(t)$

♦ Autor naglašava neke važne činjenice vezane za pothlađivanje vode. Pre zamrzavanja vode, ona uvek mora barem malo da se pothlađi. Ovo je uobičajeno. Najčešće se voda pothlađi između $-4^{\circ}C$ i $-6^{\circ}C$. Niže temperature se mogu dobiti kad imamo male posude sa vodom. Jednom kada pothlađena tečnost počne da zamrzava, ova smesa "voda i led" se mora vratiti na $0^{\circ}C$. Kada počne zamrzavanje, određena mala količina vode oslobađa toplotu da bi se pretvorila u led, a ta toplota ustvari podigne toplotu dela sistema do $0^{\circ}C$. Što je temperatura pothlađivanja niža, to je veća količina vode, odnosno zapremina vode koja se odjedanput zamrzne. Led u vodi formira strukture nalik nervnim dendritima koji se sa vremenom šire.

Nemoguće je potpuno odsustvo pothlađivanja zbog neophodnosti za pojavljivanja centara kristalizacije, međutim nekad je teško eksperimentalno primetiti da se tečnost pothlađila. Moguće je da je pothlađen jako tanak sloj tečnosti na zidovima posude, koji je na nižoj temperaturi od $0^{\circ}C$, a ostala voda je na višoj temperaturi od $0^{\circ}C$. Ovo je razlog zašto su neki autori dobijali kontradiktorne rezultate. Neophodno je imati na umu da pošto intenzitet konvekcije zavisi od temperaturne razlike fluida i okoline, pri snižavanju temperature pothlađivanja (zamrzavanja) vreme koje će biti potrebno da se data

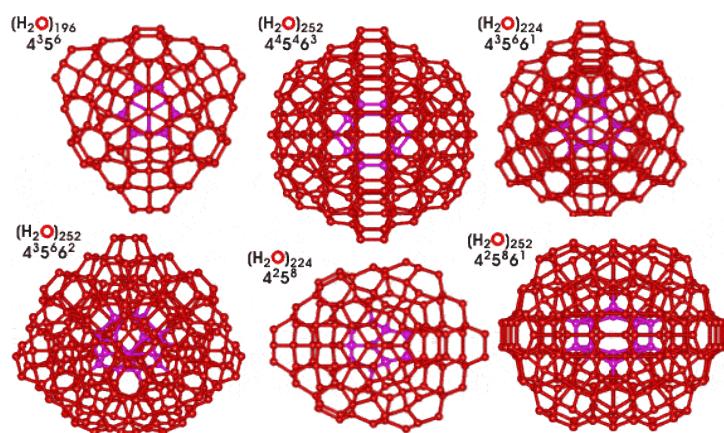
temperatura dostigne - raste. Odnosno, tečnosti će trebati sve više vremena dok ne počne fazni prelaz. Kada su temperature blizu 0°C ili ispod 0°C , konvekcija se značajno smanjuje tako da u zavisnosti od toga koliko se tečnost pothladi razlike u ovim vremenima će biti značajne. Možemo zaključiti da i najmanja promena u temperaturi pothlađivanja značajno utiče na vreme potrebno za zamrzavanje. Ono što je značajno je činjenica da ova teorija dopušta mogućnost da se pojavi ili ne pojavi Mpemba efekat iako imamo potpuno identične uslove u eksperimentu.

Zaključak : Bregovićev zaključak je isti kao i Braunridžov - Vruća voda zamrzava pre hladne vode jedino kada se pothlade i kao takva ako ima višu temperaturu pothlađivanja od hladne; Grejanje vode povećava, smanjuje ili ne menja temperaturu pothlađivanja. Ipak, dodaje i da je konvekcija veoma značajan faktor jer povećava verovatnoću pojavljivanja Mpemba efekta. Ovaj faktor je neophodno dodatno istražiti. Ono što nije očekivao je to da ponašanje vode može tako značajno da varira pri tako sličnim uslovima, što samo još jednom potvrđuje da voda poseduje zapanjujuće i neobične osobine.

8. ZAKLJUČAK

Mpemba efekat je jedna od brojnih anomalija vode. Ono što je interesantno je da na prvi pogled protivreči zakonima fizike odnosno termodinamike. Anomalije i atipičnosti ove tečnosti su posledica njene specifične strukture i uređenja. Proučavajući grupisanja molekula vode, od najmanjih gradivnih jedinica do većih struktura, klastera i asocijacija, zaključuje se da su ove strukture izuzetno složene i kompleksne, mnogo složenije nego što se može zamisliti. Ova grupisanja su promenljiva i zavise od mnogo spoljašnjih uticaja i faktora, prvenstveno temperature, pritiska, parametara sredine... Za razumevanje osobina vode neophodno je i dobro razumevanje osobina vodonične veze. Voda ima zaista širok spektar raznih osobina i atipičnih ponašanja koja ne prestaju da zapanjuju naučnike.

Ova kompleksnost i osetljiva zavisnost od spoljašnjih uslova se primećuje u sva tri agregatna stanja vode, a najjasnije se vidi na primeru leda pa ćemo iskoristiti ovu ilustraciju.



Slika 18. Razne mikrostrukture vode

Poznato je da ne postoje dve identične snežne pahuljice. Led može da kristališe u preko 10 različitih kristalografskih sistema dajući ogromnu raznovrsnost i jedinstvenost oblika pahuljica, a sve ovo zahvaljujući specifičnostima unutrašnje strukture vode.

Proučavajući vodu, njenu strukturu, osobine, ponašanje mnogo se napredovalo i u

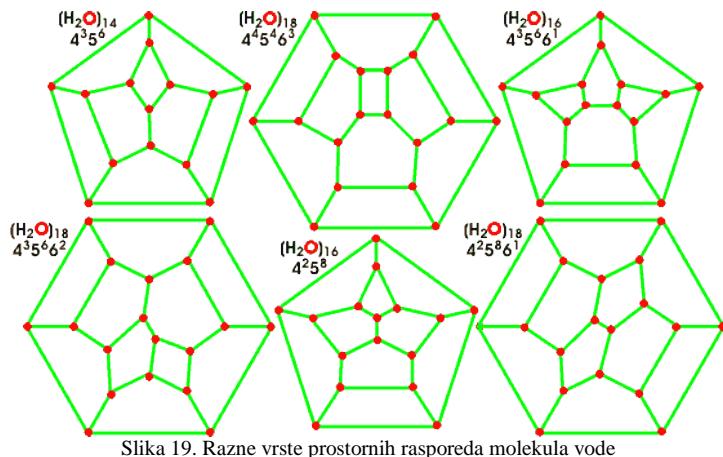
razumevanju samog Mpemba efekta. Međutim, i posle dugogodišnjeg naučno - istraživačkog rada mnogih naučnika, brojnih radova, analiza, podataka ne postoji prihvaćeno jedinstveno objašnjenje Mpemba efekta. Ono što se jasno pokazalo je da ustvari nauka zna jako malo

o vodi jer je njena struktura izuzetno kompleksna i da je to pravac u kojem treba usmeravati nova istraživanja. Proučavajući mikrostrukturu i vodoničnu vezu možemo naći mnoge odgovore koji objašnjavaju makroskopsko ponašanje.

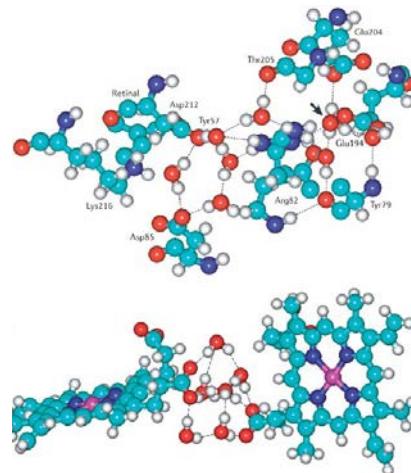
Dugo se smatralo da ako npr. imamo prvu posudu sa vodom temperature 80°C i drugu posudu sa vodom

temperature 30°C , prva posuda prvo mora da se ohladi do temperature druge posude, pa će joj onda trebati dodatno vreme da se ohladi do 0°C , dok se druga posuda hlađi od 30°C do 0°C . Prema tome, logično je zaključiti da je nemoguće da se prva posuda zaledi pre druge, međutim temperatura nije jedini parametar koji definiše vodu. Ovakav način razmišljanja je bio odbačen kada se utvrdilo da se voda menja kada je zagrevamo, kada ključa, kada je hladimo primenom raznih metoda i načina, kada se pothlađuje... Ono što se menja je njena strukturna organizacija, organizacija klastera, dolaziće do faznih promena mikroskopskih razmara, a to onda uzrokuje da voda promeni svoje osobine. S druge strane, u vodi su uvek prisutne čestice prašine, nečistoće, veći i manji molekuli stranih supstanci koje ne možemo ni videti ni izbrojati. Znajući ovo možemo reći da ako vodu iz neke posude razdelimo u dve posude, ta dva uzorka neće biti ista. Ove čestice, tačnije njihov broj, prisustvo, odsustvo, fizičke osobine, veličina, bitno utiču na vreme i temperaturu pothlađivanja vode, a time i na samo zamrzavanje. Početak formiranja centara kristalizacije i zamrzavanja je spontan proces, definisan je statističkom verovatnoćom. Čak i male promene fizičkih parametara sistema ili tih čestica (centara kristalizacije), utiču da se osobine sistema primetno promene, a veoma će uticati i na sam proces pothlađivanja. Ovo još uvek nije detaljno ispitano. Upravo od pothlađivanja zavisi da li će posuda sa toplijom ili posuda sa hladnjom vodom zalediti prva, pa time da li će se Mpemba efekat ispoljiti ili ne.

Mpemba efekat je neophodno i dalje istraživati, naći teorijski i matematički model koji ga u potpunosti objašnjava, a onda realizovati i precizan eksperiment koji će ga



Slika 19. Razne vrste prostornih rasporeda molekula vode



Slika 20. Razni molekuli

potvrditi. Važnost, moguću primenu i eventualni biološki uticaj Mpemba efekta, nauka tek treba da istražuje.

Lepota Mpemba efekta je u tome što je to još jedan primer koji nam pokazuje da koliko god da je nauka napredovala u razotkrivanju tajni prirode, ona ne prestaje i neće prestati da nas zapanjuje i iznenadjuje svojim misterijama. Uvek će postojati "nove širine, visine i dubine znanja" do kojih treba stići, jer kao što je rekao i čuveni Isak Njutn :

"*Ono što znamo je jedna kap, ono što ne znamo je okean*"

9. LITERATURA

1. E. B. Mpemba, D. G. Osborne : " Cool? ", Phys.Educ. 4 172 -5 (1969.)
<http://iopscience.iop.org/0031-9120/14/7/312>
2. D. G. Osborne : " Mind on ice ", Phys.Educ. 14 414 (1979.)
<http://iopscience.iop.org/0031-9120/14/7/313>
3. M. Freeman : " Cooler still - an answer ", Phys.Educ. 14 417 (1979.),
<http://iopscience.iop.org/0031-9120/14/7/314>
4. G. S. Kell : " Freezing of hot and cold water ", Am. J. Phys. 37, 564 (1969.), American Association of Physics Teachers, <http://dx.doi.org/10.1119/1.1975687>
5. D. Auerbach : " Supercooling and the Mpemba effect : When hot water freezes quicker than cold ", Am. J. Phys. 63, 882 (1995.), American Association of Physics Teachers, <http://dx.doi.org/10.1119/1.18059>
6. C. A. Knight : " The Mpemba effect : freezing times of hot and cold water ", Am. J. Phys. 64, 524 (1996.), American Association of Physics Teachers,
<http://dx.doi.org/10.1119/1.18257>
7. M. Jeng : " The Mpemba effect : when can hot water freeze than cold? ", Am. J. Phys. 74, 514 (2006.), American Association of Physics Teachers,
<http://dx.doi.org/10.1119/1.2186331>
8. P. Ball : " Does hot water freezes first? ", Physics World (2006.) IOP publishing Ltd 2013. ISSN : 0953-8585
9. S. Esposito, R. De Risi, L. Somma : " Mpemba effect and phase transitions in the adiabatic cooling of water before freezing ", Physica A 387, 757-763 (2007.)
www.sciencedirect.com
10. J. I. Katz : " When hot water freezes before cold ", Am. J. Phys. 77, 27 (2009.), American Association of Physics Teachers, <http://dx.doi.org/10.1119/1.2996187>
11. J. D. Brownridge : " When does hot water freezes faster than cold? A search for the Mpemba effect ", Am. J. Phys. 79, 78 (2011.), American Association of Physics Teachers, <http://dx.doi.org/10.1119/1.3490015>
12. Nikola Bregović : " Mpemba effect from a viewpoint of an experimental physical chemist ", http://www.rsc.org/images/nikola-bregovic-entry_tcm18-225169.pdf
13. J. H. Thomas : " The Mpemba effect : studying the effects of initial temperature, evaporation and dissolved gasses on the freezing of water " (2007.)
http://www3.wooster.edu/physics/jris/Files/Thomas_Web_article.pdf
14. E Deeson : " Cooler - lower down ", Phys. Educ. 6 42 (1971.)
<http://iopscience.iop.org/0031-9120/6/1/313>
15. E. N. Dorsey : " Supercooling and freezing of water ", research paper RP1105 (1948.) Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 20.
16. I. Firth : " Cooler? " (1971.) Phys. Educ. 6 32,
<http://m.iopscience.iop.org/0031-9120/6/1/310>
17. V. Petkov, J. Ren, M Suchhomel : " Reply to comment on molecular arrangement in water - random but not quite ", (2012.), J.Phys.Condens Matter 24 338002 (2pp)
<http://stacks.iop.org/JPhysCM/24/338002>
18. G. Clark, C. Cappa, J. Smith, R. Saykally : " Molecular Physics : the structure of ambient water ", (2010.), <http://dx.doi.org/10.1080/002689711003762134>
19. B. Cabane, R. Vuilleumier : " The physics of liquid water ", (2004.)

- http://kfs.ftj.agh.edu.pl/~wachniew/fizyka_wody.pdf
20. R. Rustum, W. Tiller, I. Bell, M. Hoover : " The structure of liquid water. Novel insights from material research. Potential Relevance to Homeopathy " (2005.)
http://lifesilver.com/v1/structure_water_paper.pdf
21. K. A. Sharp : " Water - structure and properties ",
http://crystal.med.upenn.edu/sharp-lab-pdfs/sharp_EncLifeSci.pdf
22. V. Petkov, J. Ren, M Suchhomel : " Molecular arrangement in
 water - random but not quite ", (2012.), J.Phys.Condens Matter 24 155102 (7pp)
<http://stacks.iop.org/JPhysCM/24/155102>
23. X. Pang, B. Deng : " Infrared absorption spectra of pure and magnetized water at elevated temperatures, Europhys. Lett. 92 (2010.) 65001
24. F. V. Sirs : " Uvod u termodinamiku, kinetičku teoriju gasova i statističku mehaniku ", Vuk Karadžić, Beograd 1969.
25. A. Kapor, S. Skuban, D. Nikolić : " Eksperimentalne vežbe iz termodinamike ", Futura, Novi Sad 2008.
26. B. Žižić : " Kurs opšte fizike : Molekularna fizika, termodinamika, mehanički talasi " IRO Građevinska knjiga, Beograd 1988.
27. N. Perišić - Janjić, T. Đaković - Sekulić, S. Gadžurić : " Opšta hemija ", Prirodno - matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Futura, 2008.
28. http://wiki.petnica.rs/pbp/index.php/Mpemba_efekat
29. <http://www.viva-fizika.org/phpBB3/viewtopic.php?f=12&t=189>
30. <http://www.viva-fizika.org/phpBB3/viewtopic.php?f=12&t=189>
31. <http://www.politika.rs/rubrike/Tema-nedelje/Zedna-planeta/Vruca-brze-mrzne.lt.html>
32. <http://www.thecolourblue.co.uk/mpemba.shtml>
33. <http://www.rsc.org/mpemba-competition/mpemba-competition-history.asp>
34. <http://www.eakademik.com/fizika/mpemba-efekat-nikola-bregovic-pobijedio-na-rsc-ovom-takmicenju>
35. http://math.ucr.edu/home/baez/physics/General/hot_water.html
36. <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan.html>
37. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/heatques.html>
38. <http://www.school-for-champions.com/science/mpemba.htm>
39. <http://www.viva-fizika.org/zagonetka-mpembina-efekta-ili-paradoks-smrzavanja-vode/>
40. http://www.edinformatics.com/math_science/water_ice.html
41. http://www.nyu.edu/pages/mathmol/txtbk2/3D_wat_ice.htm
42. <http://biomodel.uah.es/en/water/index.htm>
43. <http://biomodel.uah.es/en/water/p3.html>
44. <http://www.sumanasinc.com/webcontent/animations/content/propertiesofwater/water.html>
45. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
46. http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/20/jresv20n6p799_A1b.pdf
47. <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39076006405018;view=1up;seq=1>
48. <http://people.cst.cmich.edu/petko1vg/water.pdf>
49. <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39076006405018;view=1up;seq=4>
50. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
51. M. Banjac : " Termodinamika i termotehnika ", Viša tehnička škola, Zrenjanin 1971.

52. I. Borjanović, D. Salemović : " Termodinamika ", Visoka tehnička škola strukovnih studija u Zrenjaninu, 2011.
53. S. Friš, A. Timorjeva : " Kurs opšte fizike, knjiga I - mehanika, molekularna fizika, oscilacije i talasi ", 1952.
54. D. Milinčić, D. Vorovnjec : " Termodinamika ", Mašinski fakultet Beograd 2000.
55. M. Pejović : " Opšti kurs fizike - mehanika, molekularna fizika, termodinamika ", II izdanje, Osnovni udžbenici, Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, 2001.

Kratka biografija kandidata

Nataša Šovš rođena 06.02.1989. godine u Vrbasu. Osnovnu školu i gimnaziju opšteg smera "Petro Kuzmjak" završava u Ruskom Krsturu. 2008. godine upisuje osnovne studije na Prirodno - matematičkom fakultetu, Departmanu za fiziku, smer fizika nastavni. Posle diplomiranja, 2012. godine upisuje master studije na istom fakultetu.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Nataša Šovš

dr. Agneš Kapor

Kinetika faznih prelaza vode iz tečnog u čvrsto stanje : Mpemba efekat

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija

Vojvodina

2013.

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

Fizika

Fizika - nastavni

Mpemba efekat, eksperimentalne provere Mpemba efekta, fazni prelazi vode, zamrzavanje vode, pothlađivanje vode, struktura vode

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

nema

Voda ima brojne anomalije, a jedna od njih je da pri određenim, ali istim uslovima, vruća voda zamrzne brže od hladne vode. Ova pojava je nazvana Mpemba efekat. Mpemba efekat je na prvi pogled u suprotnosti sa osnovnim zakonima termodinamike, zakonima toplove. Za problem za koji se mislilo da je jednostavan i prost, da će nauka brzo da ga reši, već se u prvim istraživanjima pokazalo da je jako složen. Pošto brojni faktori utiču na ovu pojavu, naučnici koji su je proučavali, imali su zaista obiman

eksperimentalan i teorijski rad da utvrde koji faktori su relevantni u objašnjavanju Mpemba efekta, a takođe i da utvrde da li su faktori nezavisni ili međusobno zavisni, kako utiču jedni na druge, da li postoji jedan ili pak više uslova koji su zaslužni za ispoljavanje ovog efekta. Iako je ovaj fenomen u nauci poznat već dugi niz godina i dalje ne postoji jedinstven odgovor ni rešenje ovog problema. Izvodeći brojne eksperimente i istraživanja, naučnici su poslednjih nekoliko godina počeli da naziru razlog zbog čega je to tako. Struktura vode je izuzetno složena, a organizacija i grupisanje molekula vode, od najmanjih gradivnih jedinica do najvećih, je jako kompleksno. Čak i male promene fizičkih parametara uzoraka vode uzrokovale će da se ove mikrostrukture promene, a to će onda dovesti do toga da voda promeni svoje osobine. Grupisanje i prostorna organizacija molekula su jako osetljivi na procese kao što su zagrevanje, ključanje, hlađenje, pothlađivanje vode. Pošto je ovo nova i neistražena tematika, neophodno je da dalja proučavanja faznih prelaza vode idu u ovom pravcu.

Datum prihvatanja teme od NN veća: Septembar 2013.
DP

Datum odbrane: 27.09.2013.
DO

Članovi komisije:
KO
Predsednik: dr. Miodrag Krmar
član: dr. Agneš Kapor
član: dr. Sonja Skuban

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Type of record:

TR

Content code:

CC

Author:

AU

Mentor/comentor:

MN

Title:

TI

Language of text:

LT

Language of abstract:

LA

Country of publication:

CP

Locality of publication:

LP

Publication year:

PY

Publisher:

PU

Publication place:

PP

Physical description:

PD

Scientific field:

SF

Scientific discipline:

SD

Subject/ Key words:

SKW

UC

Holding data:

HD

Note:

N

Abstract:

AB

Monograph publication

Textual printed material

Final paper

Nataša Šovš

dr. Agneš Kapor

Kinetics of phase transitions of water from liquid to solid state : Mpemba effect

Serbian (Latin)

English

Serbia

Vojvodina

2013.

Author's reprint

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

5/182/32/0/71/0/3

Physics

Physics Education

Mpemba effect, experimental verifications of Mpemba effect, phase transitions of water, freezing of water, supercooling of water, water structure

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

none

Water has numerous anomalies one of theme being that hot water freezes faster than cold one under certain, however, same conditions. This phenomenon is called Mpemba effect. The effect seems to be contrary to basic laws of thermodynamics, i.e. laws of heat. The first experiments showed that the problem which appeared to be simple and it seemed that science would solve it quickly, was actually very complicated. Because there are so many factors that impact this phenomenon, scientist faced very

extensive theoretical and experiment work that had to be done. They had to analyse which factors are relevant for the explanation of Mpemba effect, whether those factors were independent or if they were mutually dependent, how they impact one another and to determine whether there is one or many causes of the Mpemba effect. Mpemba effect has been known for many years in science, but even today there is neither unique solution nor response to this problem. Due to many experiments and research work that has been conducted through years, scientist are beginning to understand roots of this problem. Structure of water is very complex, the organizations and grouping of water molecules are complicated. This complexity is seen at every level of organization, from the smallest building blocks to the biggest ones. Small changes in physical parameters of water cause changes in microstructures and then water changes its properties. Grouping and spatial distributions of molecules are very sensitive to processes like : heating, boiling, cooling and supercooling. If we want to know more about phase transitions of water, new research should be made regarding the above mentioned problems.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

September, 2013.

27.09.2013.

Member:

dr. Miodrag Krmar

Member:

dr. Agneš Kapor

Member:

dr. Sonja Skuban