

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

Diplomová práce

Pavel Böhm

Mpembův jev – skutečnost nebo fikce?
(Vliv historie na mrznutí vody)

Katedra didaktiky fyziky
Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jan Obdržálek, CSc.
Studijní program: učitelství fyziky a matematiky pro SŠ

Chtěl bych poděkovat těmto lidem:

Doc. RNDr. Janu Obdržálkovi, CSc. za to, že mou práci vedl a že mi zprostředkoval cenné kontakty.

Doc. RNDr. Jiřímu Kolafovi, CSc. za inspirativní rozhovor a poskytnutí studijních materiálů.

RNDr. Františku Lustigovi, CSc. za pomoc se zprovozněním systému ISES.

Doc. RNDr. Miloši Rotterovi, CSc. za konzultaci.

Kolegům z Gymnázia Botičská, kde jsem v průběhu vypracovávání diplomové práce působil, za zapůjčení některých pomůcek pro měření a především za ochotu vyjít mi vstříc uzpůsobením pracovní doby.

Zaměstnancům Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky v Praze, zvláště pak panu Antonínu Cihlářovi, RNDr. Zdeňku Kožíškovi, CSc., Ing. Karlu Nitschovi, CSc. a Ing. Miroslavě Rodové za obětavou pomoc a ochotu sdílet se mnou svůj čas i prostor v laboratořích.

RNDr. Zdeňku Drozdovi, Ph.D. za to, že mi zapůjčil přesné váhy.

Věrce Koudelkové za pomoc se systémem \TeX .

Mgr. Jakubovi Jermářovi za to, že mou práci před vytištěním pročetl.

Všem dalším lidem, kteří se nějakým způsobem mojí práce dotkli.

Zvláštní dík patří prof. RNDr. Pavlu Demovi, CSc. za jeho výraznou pomoc a všestrannou podporu zahrnující mimo jiné mnohé konzultace, které byly nejen přínosné, ale také příjemné a osvěžující.

Na závěr chci poděkovat své manželce, ona ví, za co všechno.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 11. srpna 2006

Pavel Böhm

Obsah

Abstrakt	5
Abstract	5
1 Úvod	6
1.1 Mpembův jev	6
1.2 Historie	7
1.2.1 Otázka	7
1.2.2 Odpověď?	10
1.3 Popření fyziky?	12
1.4 Co zmrzne dřív: studená, nebo horká voda?	14
2 Co může podpořit Mpembův jev?	16
2.1 Změna režimu chladničky	17
2.2 Změna kontaktu s podložkou	18
2.3 Změna množství kapaliny	19
2.4 Proudění tekutin	20
2.5 Změna v chemickém složení kapaliny	22
2.6 Změna v mikrostruktuře kapaliny	24
2.7 Opožděný nástup tuhnutí	26
2.8 Subjektivní a psychologické faktory	34
3 Ověření některých možných příčin Mpembova jevu	35
3.1 Opožděný nástup tuhnutí	35
3.1.1 Opakované mrznutí a rozmrzání vody	37
3.1.2 Závislost přechlazení na počáteční teplotě	40
3.1.3 Shrnutí	44
3.2 Změna množství kapaliny	45
3.2.1 Jak byla měření prováděna	45
3.2.2 Experimenty v mrazničce	50
3.2.3 Výsledky jiných autorů	54
3.2.4 Shrnutí	55

3.3	Změna kontaktu s podložkou	57
3.3.1	První experiment	57
3.3.2	Druhý experiment	59
3.3.3	Shrnutí	63
4	Závěr	65
A	Odvození podmínky Mpembova jevu (vlivem přechlazení)	68
B	Poznámky k experimentům s aparaturou THMSG 600	71
C	Zamrzání potrubí	74
	Literatura	76

Abstrakt

Název práce: Mpembův jev – skutečnost nebo fikce? (Vliv historie na mrznutí vody)

Autor: Pavel Böhm

Katedra: Katedra didaktiky fyziky

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jan Obdržálek, CSc., Ústav teoretické fyziky

e-mail vedoucího: Jan.Obdrzalek@mff.cuni.cz

Abstract: Cílem této práce bylo teoreticky i experimentálně prozkoumat reálnost tzv. Mpembova jevu, při němž původně teplejší voda zmrzne dříve než voda původně chladnější.

Pojednává o něm množství teoretických i experimentálních prací, na jejichž základě byl vytvořen a diskutován seznam okolností, které by mohly Mpembův jev podpořit. Některé z nich byly experimentálně ověřovány.

Experimenty byly prováděny jednak s malými množstvími destilované vody (do 1 ml) v laboratoři, jednak v „kuchyňských podmínkách“ s vodou z vodovodu (v množstvích okolo 200 ml) v obyčejné mrazničce. Určování okamžiků úplného zmrznutí vody bylo prováděno sledováním inflexních bodů na teplotních křivkách.

V protikladu k Mpembově jevu a v souladu s obvyklým názorem zmrzla studená voda zpravidla dříve než voda původně teplejší. Mpembův jev byl potvrzen nejvýrazněji v situaci, kdy se mohla nádoba s horkou vodou protavit do ledového podkladu. Ostatní sledované vlivy byly málo výrazné nebo neprůkazné.

Klíčová slova: Mpemba, Mpembův jev, tuhnutí vody, led.

Abstract

Title: Mpemba effect – reality or fiction? (Hysteresis by water freezing)

Author: Pavel Böhm

Department: Department of Physics Education

Supervisor: Doc. RNDr. Jan Obdržálek, CSc., Institute of Theoretical Physics

Supervisor's e-mail address: Jan.Obdrzalek@mff.cuni.cz

Abstract: The aim of this thesis was to review theoretically and experimentally so-called Mpemba effect, where the initially hot water freezes sooner than the initially cold one. Based upon already published theoretical and experimental works, a list of circumstances possibly supporting this phenomenon was created and discussed. Some situations were verified experimentally.

These experiments were carried out partly in laboratory using small amounts of distilled water (less than 1 ml), partly in "kitchen conditions" using the tap water (about 200 ml) and a commercial home refrigerator. The time of freezing defined by freezing of the entire body of water was measured using the inflection points of cooling curves.

Unlikely to the Mpemba effect (and likely to the usual expectations), usually the sample of cold water freezes sooner than the hot one. The Mpemba effect occurred rarely, mostly when the cooler was covered by the layer of the snow and the hot vessel could melt through it to reach better thermal contact than the cold vessel. Other observed cases were mostly inconclusive.

Keywords: Mpemba, Mpemba effect, freezing water, ice.

1 Úvod

1.1 Mpembův jev

Vyrábíme zmrzlinu ze svařeného mléka, cukru a příchuti. Kdy bude dříve hotová? Když dáme do chladničky směs

- vychladlou (podle obvyklého očekávání), nebo
- horkou (podle Mpemby)?

1.2 Historie

V roce 1969 vyšel ve *Physical Education* článek [14], později mnohokrát citovaný, v němž středoškolský student z Tanzánie Erasto B. Mpemba popisuje cestu ke svému objevu a setkání s D. G. Osbornem. Ve druhé části článku D. G. Osborne podává věc z vlastního pohledu a přidává možná východiska včetně závěrů několika experimentů. Následuje volné převyprávění zmíněného článku, rozdělené – stejně jako v originále – na dvě části:

1.2.1 Otázka

Ve škole, kterou Mpemba navštěvoval, bylo mezi studenty zvykem vyrábět si v horkých dnech zmrzlinu. Postup byl jednoduchý: dát vařit mléko, osladit jej, nechat vychladnout na pokojovou teplotu a pak strčit do mrazničky. Strkat do mrazničky horké mléko bez předchozího vychlazení na pokojovou teplotu se nedoporučovalo, aby zařízení neutrpělo „šok“ a déle sloužilo.

Jednoho dne, když si Mpemba od místní prodavačky koupil mléko a začal jej vařit, aby si připravil zmrzlinu, spatřil ho jiný chlapec a rychle utíkal k mrazničce, smíchal mléko s cukrem a bez vaření dal směs mrazit, aby nezmeškal svou příležitost. Mpemba, který viděl, že v mrazničce zbývá poslední volné místo, se neodvážil čekat, až jeho horké mléko zchladne, a umístil svou směs do mrazničky raději hned, s vědomým rizikem jejího poničení „teplotním šokem“.

O hodinu a půl později se oba chlapci vrátili a zjistili, že zatímco Mpembova nádoba obsahuje hotovou zmrzlinu, směs v druhé nádobě dosud nezmrzla.

Mpemba požádal svého učitele fyziky o vysvětlení tohoto jevu, ale učitel ho odbyl s tím, že se určitě spletl, že něco takového se stát nemohlo. A Mpemba mu věřil.

O prázdninách, které následovaly, potkal Erasto Mpemba svého kamaráda, který pracoval jako kuchař. Tento kamarád Mpembovi vyprávěl, jak se za horkých dnů ve městě dobře vydělává na výrobě a prodeji zmrzliny a Mpemba se ho zeptal, jak dlouho výroba takové zmrzliny trvá.

Přítel mu prozradil, že pouze dá vařit mléko s cukrem, přidá rozmačkaný ananas, ještě horkou směs strčí do mrazničky a zmrzlina je v krátké době hotová.

Erasto se hned zajímal, kdo jeho přítele přivedl na myšlenku dávat horké tekutiny do mrazničky, a dostalo se mu odpovědi, že to byl jeho bratr, který zmrzlinu vyrábí už pět let — prý to takhle jde rychleji.

To oživilo vzpomínku na výrobu zmrzliny ve škole. Od jiného zmrzlináře se později dověděl totéž: když použijete horké mléko, zmrzlina je hotová dříve.

Do dalšího experimentování se ale Mpemba nepouštěl.

Když později navštěvoval jinou školu a zrovna se učili o teple a o Newtonově zákoně ochlazování, předložil Mpemba učiteli svůj starý problém: „Prosím, pane, proč když dám najednou do mrazničky horké a studené mléko, horké mléko zmrzne dřív?“

Učitel mu odpověděl: „To si nemyslím, Mpembo.“

Ale Mpemba pokračoval: „Je to pravda, pane, sám jsem to vyzkoušel.“

Učitel si dál myslel, že se Mpemba spletl, ale když ten stále trval na svém, uzavřel učitel debatu s tím, že jde o „Mpembovu fyziku“, nikoliv o fyziku univerzálně platnou.

Později, když se Mpemba dopustil nějaké chyby třeba v hodině matematiky, učitel říkával: „To je Mpembova matematika.“ Brzy to přejala celá třída a kdykoliv Erasto udělal něco špatně, říkávali mu: „To je Mpembovo...“, ať už to bylo cokoliv.

A potom jednoho odpoledne Mpemba zjistil, že biologická laboratoř je

otevřená a bez učitelů, vzal tedy dvě nádoby (s objemem 50 cm^3), jednu naplnil studenou vodou z vodovodu a druhou horkou vodou z bojleru a rychle je dal do mrazničky, kterou v laboratoři měli.

Po hodině zjistil, že všechna voda sice ještě v led nezmrzla, ale víc ledu bylo v té původně horké.

To se mu nezdálo dost přesvědčivé, a tak se rozhodnul, že až bude mít příležitost, vyzkouší to znovu.

Když pak školu navštívil doktor Osborne z univerzity v Dar es Salaamu, aby zde studentům přednášel, přihlásil se Erasto v závěrečné diskusi s dotazem: „Když vezmete dvě stejné nádoby se stejnými množstvími vody, jednu s teplotou $35 \text{ }^\circ\text{C}$ a druhou s teplotou $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a dáte je do mrazničky, voda, která začala na $100 \text{ }^\circ\text{C}$, zmrzne dřív. Proč?“

Doktor Osborne se nejdříve usmíval a chtěl zopakovat otázku. Poté, co ji Erasto zopakoval, zeptal se, zda takový experiment opravdu provedl, a když se mu dostalo kladné odpovědi, řekl: „Nevím, ale slibuji, že to vyzkouším, až se vrátím do Dar es Salaamu.“

Druhý den spolužáci Erastovi sdělili, že je zlostil tím, že se schválně doktora Osborna ptal na něco, na co nebyl schopen odpovědět. Někteří se ho ptali, zda snad neporozuměl kapitole o Newtonově zákoně ochlazování. Když jim Mpemba řekl, že teorie se od praxe liší, odpověděli, že se nediví, protože to je „Mpembova fyzika“.

Erasto se domluvil s vedoucí školní kuchyně, která mu umožnila přístup k mrazničce, a přes víkend dále experimentoval — zpočátku sám, protože se obával ostudy, kdyby se experiment „nepovedl“¹. Ale výsledky byly opět stejné, a tak příští den vzal s sebou tři další spolužáky, mezi nimi i toho,

¹Jak jsem se naučil na fakultě, „Fyzikální experiment VŽDY vyjde správně, povede se. Může ovšem proběhnout úplně jinak, než jsme očekávali.“

který se Erastovi vysmíval. Společně potvrdili, že led se začne tvořit dřív v původně horkém mléce.

Tito tři hoši o experimentu pověděli ostatním ve škole, i když sami měli stále potíže uvěřit tomu, co viděli. Někteří ve škole říkali, že to není možné, a šéf fyzikální sekce ve škole prohlásil, že by to tak být nemělo, ale že to také vyzkouší. A údajně skutečně později dostal stejné výsledky.

1.2.2 Odpověď?

Doktor D. G. Osborne byl pozván na půdu školy, aby promluvil ke studentům na téma Fyzika a národní rozvoj.

Mluvil hodinu a půl a otázky trvaly další hodinu. Byly to běžné otázky týkající se univerzitního studia, které některé studenty patrně čekalo, objevily se záludné dotazy na souvislost školních osnov a národního rozvoje a také otázky, ze kterých byla patrná šíře zájmu studentů, včetně gravitačního kolapsu.

A mezi těmito otázkami způsobil všeobecné veselí Erasto Mpemba se svým dříve zmíněným problémem.

Doktoru Osborneovi se to zdálo nepravděpodobné, i když student trval na tom, že si je svými fakty jistý. Přestože si myslel, že se Mpemba mýlí, zůstal věrný zásadě, že studenti se mají povzbuzovat ke kritickému myšlení a kladení otázek a že žádná otázka by neměla být znevažována. Navíc měl Osborne ještě další důvod k opatrnosti, protože věděl, že události každodenního života zřídka bývají tak jednoduché, jak se zprvu zdají být, a je nebezpečné vynášet všeobecné soudy o tom, co je a co není možné.

Osborne Mpembovi odpověděl, že je těmito výsledky překvapen, protože se zdají odporovat fyzice, kterou Osborne zná. Ale dodal, že míra ochlazení může být ovlivněna nějakým faktorem, který nevzali v úvahu. Slíbil,

že to nechá experimentálně prověřit, a povzbudil také Mpembu k dalšímu experimentování.

Na univerzitě v Dar es Salaamu pověřil mladého technika, aby fakta ověřil. Technik referoval, že původně horká voda skutečně zmrzla dřív. Zároveň ale v (ne)vědeckém zápalu dodal, že „budou experiment opakovat, dokud nedostanou správné výsledky“.

Další testy podle Osborna prokázaly správnost Mpembova tvrzení. Experimentální částí článku se zabývá kapitola 3.2.3.

1.3 Popření fyziky?

Předchozí rozsáhlé převyprávění je na úvod zařazeno proto, aby si čtenář udělal obrázek o atmosféře, která celou věc provází. Na jedné straně je zde značná skepse, se kterou lidé (zejména fyzikálně vzdělaní) reagují na tvrzení, že původně horká voda může zmrznout dříve než voda původně studená. To pramení z celkem logické úvahy, že voda, která je původně teplejší, musí nejprve dosáhnout počáteční teploty studenější vody... a potom už jsou podmínky až na časový posun stejné.

Potíž je v tom, že ve škole (se) obvykle učíme věci zjednodušeně, aniž je dostatečně jasné, nebo dokonce vůbec naznačené, která zanedbání a s jak rozsáhlými důsledky byla provedena. Mnohé lidi pak překvapí, že nádobu s vodou v mrazničce vlastně nelze popsat jedinou teplotou, že nemusí vždy začít mrznout už při dosažení 0 °C, že voda vlastně skoro nikdy nevře přesně při 100 °C a tak podobně.

Existuje však další tábor lidí, kteří z každého nesouhlasu konkrétní zkušenosti s víceméně nezbytně zjednodušeným modelem vyvozují, že celá fyzika (případně rovnou všechna věda) je k ničemu. Zpráva o tom, že se něco chová jinak, než jak předpovídají učebnice, je vodou na jejich mlýn.

Albert Einstein kdysi prohlásil:

Zjednodušíme věci, jak jen to je možné, ale ne víc.

Skutečně, pokud stačí k požadovaně přesnému k popisu nějakého jevu vzít v úvahu několik zásadních vlivů, nemá smysl zabývat se mnoha dalšími, méně významnými, více než natolik, abychom se přesvědčili, že jsou skutečně málo významné.

Chceme-li někomu vysvětlit, proč kámen brzy po vyhození dopadá zpátky na zem, asi by nebylo moudré při zkoumání uvažovat například i otáčení

Země. Můžeme jít dokonce tak daleko, že zanedbáme odpor vzduchu. Pokud ale budeme zkoumat trajektorii meteoritu s úmyslem podrobněji vysvětlit její tvar, tato zanedbání už si dovolit nemůžeme.

Stejně je to s mrznutím vody či mléka. Ukazuje se, že ten nejjednodušší školský popis zde selhává, že musíme jít o něco hlouběji. Tak tedy pojďme.

1.4 Co zmrzne dřív: studená, nebo horká voda?

Vzhledem k tomu, že Mpemba nakonec místo mléka používal obyčejnou vodu a také v literatuře se v souvislosti s Mpembovým jevem uvažuje téměř výhradně o vodě, budeme se i zde zabývat převážně obyčejnou vodou.

Na začátek je potřeba dobře definovat, co budeme pojmem „Mpembův jev“ rozumět. Co vlastně chceme zkoumat a na co hledáme odpověď? Prostá otázka „Zmrzne dřív studená, nebo horká voda?“ nestačí.

Jak vtipně komentuje M. Jeng [9], malá kapička horké vody určitě dokáže zmrznout dříve než studený oceán. Také horká voda v lednici zmrzne dříve než studená na sluníčku v horkém dni (ta nejspíš nezmrzne vůbec).

Jsem s Jengem zajedno v tom, že tyto příklady jsou sice poněkud úsměvné, ale výborně ilustrují potřebu jasně formulovat otázku.

Rozumněji položená otázka by tedy mohla znít takto: „Existuje taková výchozí situace, ve které teplejší kapalina zmrzne dříve, než když ji předtím necháme vystydnout?“

Při popisu situace můžeme upřesnit např.:

- druh nádoby (velká, malá, široká, vysoká, s pokličkou či bez pokličky, z kovu, ze dřeva...);
- chlazenou kapalinu (Má to být mléko s příchutí, nebo voda? Pokud jde o vodu, může být z vodovodu, obyčejná destilovaná, mimořádně čistá, voda záměrně a definovaně „znečištěná“, voda několikrát převařená, voda předtím již několikrát zmrzlá a znovu rozmrzlá...);
- způsob chlazení (přímo na výparníku – zasněženém? zamrzlém? očištěném? – nebo na mřížce, tedy chlazením převážně vzduchem? Uvažujeme i vypařování?).

Můžeme se ovšem setkat i se zcela praktickou otázkou, zda je rychlejší připravovat led do nápoje z vody studené, nebo zda rychlejšího získání ledu

docílíme tím, že vodu nejprve krátce ohřejeme (třeba v mikrovlnné troubě). Oproti předchozí situaci by tedy jeden ze vzorků vůbec zahříván nebyl.

Dále je třeba ujasnit, který okamžik bude pro „uznání“ Mpembova jevu rozhodující. Přirozeně se nabízí:

1. dosažení teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
2. první výskyt ledu;
3. zmrznutí podstatné části kapaliny,
4. zmrznutí veškeré kapaliny.

Dosažení teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve zvoleném místě kapaliny je z experimentálního hlediska snadno zjistitelné. Takto zkoumali Mpembův jev například Kathryn Sharpe [15] nebo Jearl Walker [17]. Slabina této metody spočívá v tom, že dřívější dosažení teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ještě vůbec nezaručuje rychlejší ztuhnutí kapaliny.

Také první výskyt ledu se dá experimentálně poměrně snadno zjišťovat, zejména vizuálně. Ovšem ani okamžik vzniku pevné fáze není rozhodující pro to, kdy voda úplně zamrzne, což je to, co nás v praxi zajímá – s tenkou skořápkou ledu se asi sotva spokojíme.

Třetí možnost (zamrznutí podstatné části kapaliny) bude patrně zajímat hospodyňku, ale pro seriózní zkoumání je příliš vágní, protože každý si „podstatnou část“ může vyložit po svém.

Posuzujme tedy realizaci Mpembova jevu podle prvního okamžiku, kdy se v celém objemu vyskytuje již pouze led.

Jako otázku, na níž v této práci budeme hledat odpověď, tedy zvolme: „Existuje taková výchozí situace, ve které teplejší kapalina (voda) zamrzne v celém svém objemu dříve, než když ji předtím necháme vystydnout, nebo dokonce vůbec neohřejeme?“

2 Co může podpořit Mpembův jev?

Shrňme nejprve (bez srovnávání nebo hodnocení) možné příčiny Mpembova jevu:

1. změna režimu chladničky (vliv na teplotní senzory řídící chod chladicího zařízení);
2. změna kontaktu s podložkou (námraza na chladiči roztaje);
3. změna množství kapaliny (vypařením z teplé kapaliny);
4. proudění tekutin v nádobě (konvektivní přenos tepla);
5. změna v chemickém složení kapaliny (rozpuštěné látky);
6. změna v mikrostruktuře kapaliny (rozbití klastrů po zahřátí);
7. opožděný nástup tuhnutí (vlivem přechlazení kapaliny);
8. subjektivní a psychologické faktory (experimentem nepodložené zprávy, neobjektivnost pozorovatele).

2.1 Změna režimu chladničky

Chladicí systém obvykle buď nepracuje, nebo pracuje naplno. Střída těchto režimů² určuje výslednou teplotu uvnitř (přesněji řečeno interval teplot). Vypínání a zapínání chladicího zařízení je řízeno teplotním senzorem, obvykle s jistou setrvačností – hysterezí.

Vložení teplé kapaliny může stimulovat zapojení chladicího systému a při velké hysterezi významně zvýhodnit horkou kapalinu oproti vlažné.

Chladničky používané ve světě jsou ovšem nejrůznějších provedení a úrovní řízení. Tento vliv bude proto velice individuální.

²tj. poměr doby, kdy pracuje, k době, kdy nepracuje

2.2 Změna kontaktu s podložkou

Míru, s jakou je teplo odváděno, tedy tepelný tok q , ovlivňují tyto tři faktory:

1. velikost styčné plochy S ,
2. součinitel prostupu tepla do okolí α ,
3. rozdíl teplot (teplotní skok) na rozhraní ΔT .

Celkové množství tepla, které bylo za daných podmínek odvedeno ze systému za čas τ , lze popsat Newtonovým zákonem ochlazování:

$$Q = \tau \alpha S \Delta T. \quad (1)$$

Mrazicí plocha bývá v praxi pokryta ledem a sněhem; zejména sníh značně ztěžuje výměnu tepla s nádobou. Chladná nádoba sníh pod sebou pouze poněkud stlačí. Teplá nádoba se však sněhem protaví na led, případně až na kov mrazicí plochy, a má poté podstatně lepší tepelný kontakt.

Tento jev je reálný a v praxi velmi významný. Jeho experimentálnímu potvrzení se věnuje kapitola 3.3.

2.3 Změna množství kapaliny

Má-li voda v mrazničce zmrznout, musíme jí odebrat určité množství tepla. Pokud nádoba není uzavřená, část tepla (i podstatná) může být odčerpána při vypařování z povrchu hladiny.

Odhadněme pokles teploty vlivem vypařování pro vodu o počátečním množství 200 g při odpaření 20 gramů.³

Měrné skupenské teplo vypařování vody závisí mírně na teplotě – při 0 °C je asi o 10% větší než při teplotě 100 °C.⁴

S postupným odpařováním vody klesá zbylé množství, které je potřeba chladit.

Pro horní odhad poklesu teploty o ΔT tedy použijme zbylou hmotnost $m_{zb} = 180$ g a měrné skupenské teplo vypařování při 0 °C $L_v = 2,5$ kJg⁻¹.

Pro dolní odhad bude $m_{zb} = 200$ g a $L_v = 2,3$ kJg⁻¹.

Měrná tepelná kapacita vody se v intervalu 0 °C až 100 °C mění jen asi o 1% (s minimem při 30 °C), použijeme tedy střední hodnotu $c = 4,2$ Jg⁻¹°C⁻¹.

Dosazením do vztahu

$$m_{zb}c\Delta T = m_1L_v$$

pak zjistíme, že odpaření vody o hmotnosti $m_1 = 1$ g způsobí pokles teploty zbylé kapaliny asi o 2,7 až 3,3 stupně Celsia. Konečně vypaření 20 g z celkových 200 g má za následek pokles teploty přibližně o 60 ± 5 °C.

Vypařování, pokud k němu dochází, se tedy podstatným způsobem podílí na ochlazování kapaliny. Zamezit vypařování můžeme uzavřením nádob víčky, naopak zvýšit jeho podíl na celkovém ochlazování lze tím, že nádobu zespodu (a případně i ze stran) tepelně izolujeme.

³Tyto hodnoty byly vybrány na základě experimentů v mrazničce (kapitola 3.2).

⁴Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou v celé práci hodnoty fyzikálních veličin převzaty z [6].

2.4 Proudění tekutin

V dostatečně velkém objemu může chlazení vyvolat tok chlazené kapaliny, který umožní i konvektivní přenos tepla. Proudění vlivem změny teplot může nastat rovněž v okolním vzduchu.

Vliv konvekce na děje probíhající v soustavě led–voda–okolí lze velmi názorně demonstrovat následujícím způsobem. Do dvou stejných sklenic nalijeme stejná množství vody o přibližně pokojové teplotě, přičemž jedna voda je obyčejná (vodovodní), druhá je tatáž, ale slaná (pouhé osolení špetkou soli nestačí, roztok musí být dostatečně koncentrovaný, nejlépe téměř nasycený). Do každé sklenice umístíme větší kostku ledu a změříme čas potřebný k jejímu úplnému roztátí.

Většinu lidí překvapí, že dříve roztaje kostka ve vodě, která nebyla osolena. Tento výrazný rozdíl (typicky 5 minut v neslané oproti 15 minutám ve slané vodě) je způsobený různou hustotou vody.

Studená voda odtávající z kostky ledu v neosolené vodě klesá vlivem své vyšší hustoty ke dnu. Kostka ledu je tak stále obklopena výrazně teplejší vodou a rychle taje.

Ve slané vodě má ledová voda nižší hustotu než teplejší slaná voda, proto se drží nahoře. Tající led tak kolem sebe vytváří „jezíčko“ studené vody, v němž zbytek ledu taje jen pomalu.

Konvekce má v tomto případě zásadní vliv na rychlost změny v systému.

Podobně významným způsobem by se mohlo proudění tekutin (kapaliny uvnitř nádoby, ale i vzduchu v okolí) uplatňovat při Mpembově jevu. V [7] jsou uvedeny dvě příčiny vzniku proudění: závislost hustoty na teplotě (vztlaková konvekce) a teplotní závislost povrchového napětí (méně známé Marangoniho proudění stručně popsané například v [2]).

Důsledkem těchto makroskopických pohybů může být rychlejší odvod

tepla z nádoby do okolí – třeba díky tomu, že se teplejší voda dostane ke stěnám nádoby.

Jak je dále v [7] poznamenáno, tento argument je velmi vděčný, protože exaktně se poměrně obtížně dokazuje i vyvrací.

Teoretická a experimentální obtížnost exaktního popisu tohoto vlivu spočívá ve složité závislosti konvekce na mnoha parametrech, jako jsou tvar a velikost nádoby a jejího okolí, chemické složení všech zúčastněných látek a jejich fyzikální vlastnosti (hustota, viskozita, tepelná kapacita a tepelná vodivost, povrchové napětí) a závislosti těchto vlastností na teplotě. Navíc se spolu s konvekcí mohou uplatňovat i všechny ostatní vlivy.

Případná souvislost Mpembova jevu s prouděním tekutin v nádobě a chladniče by tedy zasluhovala hlubokou a komplexní analýzu zahrnující patrně robustní numerický model. V této práci dále sledována není.

2.5 Změna v chemickém složení kapaliny

Složení kapaliny má obecně vliv na její teplotu tuhnutí a případnou tendenci k přechlazení. Může také ovlivňovat konvektivní procesy (viskozitou a dalšími fyzikálními vlastnostmi).

I obyčejná voda mívá pestré chemické složení, které se může převařením změnit. Z rozpuštěných pevných látek je to především hydrogenuhličitan vápenatý, který se převařením rozkládá na mnohem méně rozpustný uhličitan vápenatý (přechodná tvrdost vody a její změkčení převařením):



Dále jsou to plyny tvořící vzduch, které se ve vodě (v různém množství) rozpouštějí – jejich rozpustnost všeobecně klesá s teplotou. Převařením se voda o tyto plyny ochudí. (Časem se ovšem z okolního vzduchu do vody opět dostanou.)

Jednou z uváděných možných příčin Mpembova jevu (např. [8]) je snížení teploty tuhnutí vlivem příměsí.

Tento efekt je ovšem nepatrný – změna teploty tuhnutí je při běžných koncentracích látek obsažených v obyčejné vodě menší než 0,1 °C. Uvažujeme-li teplotu v mrazničce -15 °C a dobu tuhnutí 2 hodiny (doba přeměny 0 °C vody na led téže teploty), zjistíme dosazením do vztahu (1), že se doba tuhnutí prodlouží o méně než jednu minutu. To je ovšem pod rozlišovací úroveň běžné hospodyně – jinými slovy: jedna minuta sem nebo tam při celkovém času dvě hodiny nehraje v kuchyni roli. K tomu je třeba uvážit, že minuta je (velmi nadsazený) horní odhad a zejména že ona voda, která díky předchozímu vaření tuhla o necelou minutu kratší dobu, má na počátku vyšší teplotu než voda nevařená, takže další čas zabere její chlazení na teplotu původně studenější vody.

Takto pojatý vliv snížení teploty tuhnutí (vlastně její zvýšení vlivem pře-

vaření) má tedy na Mpembův jev jen malý (pokud vůbec nějaký) vliv.

Podle pojetí prezentovaného J. Katzem v [10] dochází při postupném tuhnutí vody k vylučování rozpuštěných látek z pevné fáze, čímž postupně roste jejich koncentrace ve zbytku kapaliny, což nakonec může vést k významnému snižování teploty tuhnutí.

Tato argumentace se mi však pro Mpembův jev nejeví přesvědčivá. Nevím důvod, proč by byl podstatný rozdíl ve zbytkových koncentracích v kapalině původně teplé a původně chladné. Navíc J. Katz předpokládá, že vyloučené látky se budou hromadit ve zbylé kapalině, kdežto ve skutečnosti zůstávají rozptýlené v ledu – jejich vymrznáním pouze dojde k tomu, že přestanou být rozpuštěné. Nárůst koncentrace by proto nejspíš nebyl tak dramatický (i když k nějakému nárůstu by jistě dojít mohlo).

S přítomností plynů je to složitější. Jejich vliv na teplotu tuhnutí je mnohem menší než u minerálů. Podle [5] by však mohly při svém vylučování z pevné fáze způsobovat vyšší tlak ve zbytku kapaliny, což by mělo za následek snižování teploty tuhnutí.

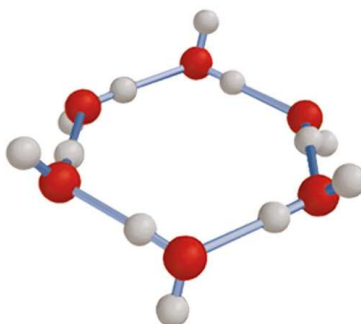
Jenže narozdíl od teploty varu závisí teplota tuhnutí na tlaku daleko méně. Dvojnásobné zvýšení tlaku oproti atmosférickému má za následek zvýšení teploty varu vody o 20 °C. Naproti tomu při desetinásobku atmosférického tlaku se sníží teplota tuhnutí vody pouze o 0,06 °C.

Rozpuštěným plynům a dalším „cizím“ látkám přítomným ve vodě je přisuzován také vliv na míru přechlazování vody. Obvykle se má za to, že jejich přítomnost vede k přibližování teploty přechlazení k teplotě tuhnutí (tedy naopak čím „čistější“ voda, tím větších přechlazení může dosáhnout). To by ovšem působilo proti Mpembovu jevu, jak je ukázáno v kapitole 2.7.

Podle [5] by naopak drobné bublinky plynu, které se v kapalině při zahřívání objevují, mohly bránit přechlazování a Mpembův jev tak podporovat.

2.6 Změna v mikrostruktuře kapaliny

Molekuly vody vytvářejí pomocí vodíkových vazeb složitější struktury, nejčastěji pětiúhelníky, šestiúhelníky a sedmiúhelníky. Tyto útvary však nestále vznikají a zase zanikají, přičemž typická doba jejich života je v řádu pikosekund [13].



Obrázek 1: Schéma vzniku hexagonální struktury ve vodě – červené kuličky představují atomy kyslíku, bílé kuličky atomy vodíku, delšími spojnicemi jsou vyznačeny vodíkové vazby mezi sousedními molekulami H_2O

Podle některých úvah může existence těchto struktur ve vodě být do určité míry překážkou pro vytvoření pevné fáze. Zahřátím vody jsou prý tyto útvary rozbity a při rychlém chlazení (například po vstrčení do mrazničky) už se nestačí znovu vytvořit.

Demo k tomu v [7] píše:

(...) „Pro nás budiž důležitým faktem to, že vodě byl přiřazen dvacetistěn – ikosaedr, tedy objekt, jehož symetrie je zcela neslučitelná se symetrií ledu krystalujícího v šesterečné soustavě, což bylo (kupodivu až v roce 2001) ověřeno difrakcí rentgenového záření. Skutečnou příčinou přechladitelnosti vody jsou tedy její

strukturní vlastnosti – ke stavbě ledu máme prostě k dispozici nevhodné „cihličky“. Jestliže se má led začít tvořit i za vyšších teplot (tedy při menším přechlazení – díky vytržení z kontextu článku nemusí být zřejmé), je nutno tyto nevhodné stavební bloky rozbit – nejlépe tím, že vodu prostě zahřejeme. Čím vyšší je pak počáteční teplota vody, tím menší je koncentrace ikosaedrálních útvarů – a tím vyšší je teplota, při které začne voda zamrzat.“
(...)

Ačkoliv koncentrace mnohoúhelníkových útvarů klesá se zvyšující se teplotou (a tedy naopak roste, když teplota klesá) [13], domnívám se, že vzhledem k jejich krátké životnosti nelze v jejich „rozbití“ hledat vysvětlení Mpembova jevu, protože se vlastně v klasickém smyslu nic pevného a relativně trvalého nerozbíjí, pouze se posouvá koncentrace těchto struktur.

Pokud by ale dosahované přechlazení přeci jenom záviselo na počáteční teplotě (ať už zde naznačeným mechanismem, kterému příliš nedůvěřuji, nebo z jiných příčin), mohlo by to vést k realizaci Mpembova jevu. Proč, to je podrobněji rozebráno v kapitole 2.7. Výsledky několika experimentů studujících tuto závislost jsou v kapitole 3.1.

2.7 Opožděný nástup tuhnutí

Jednou z možných příčin Mpembova jevu může být různá míra dosaženého přechlazení u původně teplejší a u původně studenější vody. Principem tohoto mechanismu se budeme nyní zabývat. Nejprve je na zjednodušeném modelu objasněna základní myšlenka, která je poté zformulována matematicky a ilustrována několika grafy.

Zjednodušení modelu spočívá především v tom, že teplotu vody budeme v celém jejím objemu považovat za stejnou a až na přestup tepla kondukcí mezi povrchem vody a jejím okolím zanedbáme ostatní způsoby tepelné výměny, jako jsou konvekce, radiace nebo vypařování.

Do mrazničky, jejíž vnitřní komora je udržována na teplotě T_{mraz} , umístíme ve stejných nádobách stejná množství m vody s měrnou tepelnou kapacitou c . Teplejší voda („horká“) bude mít počáteční teplotu $T_{\text{poč}}^{\text{H}}$, počáteční teplota studené vody bude $T_{\text{poč}}^{\text{S}}$.

Výměna tepla mezi vodou a mrazničkou probíhá podle již dříve zmíněného Newtonova vztahu (1)

$$Q = \tau \alpha S \Delta T.$$

Množství tepla, které je potřeba z vody odčerpat, aby snížila svou teplotu o ΔT , je

$$Q = mc\Delta T. \quad (2)$$

Označme dále $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$ teplotu, při které poprvé v původně teplejší vodě vznikne led. $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$ je tedy největší dosažené přechlazení původně teplejší vody. Podobně označíme $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ teplotu, při které poprvé vznikne led v původně studenější vodě. Tuhnutí probíhá při teplotě $T_{\text{tuh}} \doteq 0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Pokud původně studenější voda dosáhne většího přechlazení, tedy při

$$T_{\text{přech}}^{\text{S}} < T_{\text{přech}}^{\text{H}} < T_{\text{tuh}},$$

a pokud navíc dospěje k teplotě $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ významně později než teplejší voda k teplotě $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$, mohl by graf závislosti teploty na čase s realizací Mpembova jevu vypadat podobně jako na obr. 2.

Graf lze rozdělit do několika důležitých částí.

Část 0 (pouze u teplé vody) odpovídá přechodu z teploty $T_{\text{poč}}^{\text{H}}$ na teplotu $T_{\text{poč}}^{\text{S}}$. Tato fáze tedy končí tehdy, když teplota původně teplejší vody klesne na počáteční teplotu vody původně studenější.

Část I v obou případech (pro studenou i teplou vodu) začíná na teplotě $T_{\text{poč}}^{\text{S}}$ a končí v momentě, kdy se v původně teplejší vodě objeví první led, což nastane při teplotě $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$.

V části II původně teplejší voda tuhne při teplotě T_{tuh} , zatímco původně studenější voda se stává čím dál víc přechlazenější. Tato fáze skončí při dosažení teploty $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$, při které se i v chladnější vodě objeví první led.

Ve fázi III dobíhá proces tuhnutí a ve fázi IV postupně klesá teplota ledu až na teplotu vnitřku mrazničky T_{mraz} .

Má-li být Mpembův jev realizován tímto způsobem, přály by jeho uskutečnění nejvíce teploty $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ blízké teplotě T_{mraz} uvnitř mrazničky a teploty $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$ blízké teplotě tuhnutí T_{tuh} , protože zatímco původně teplejší voda by díky velkému teplotnímu rozdílu

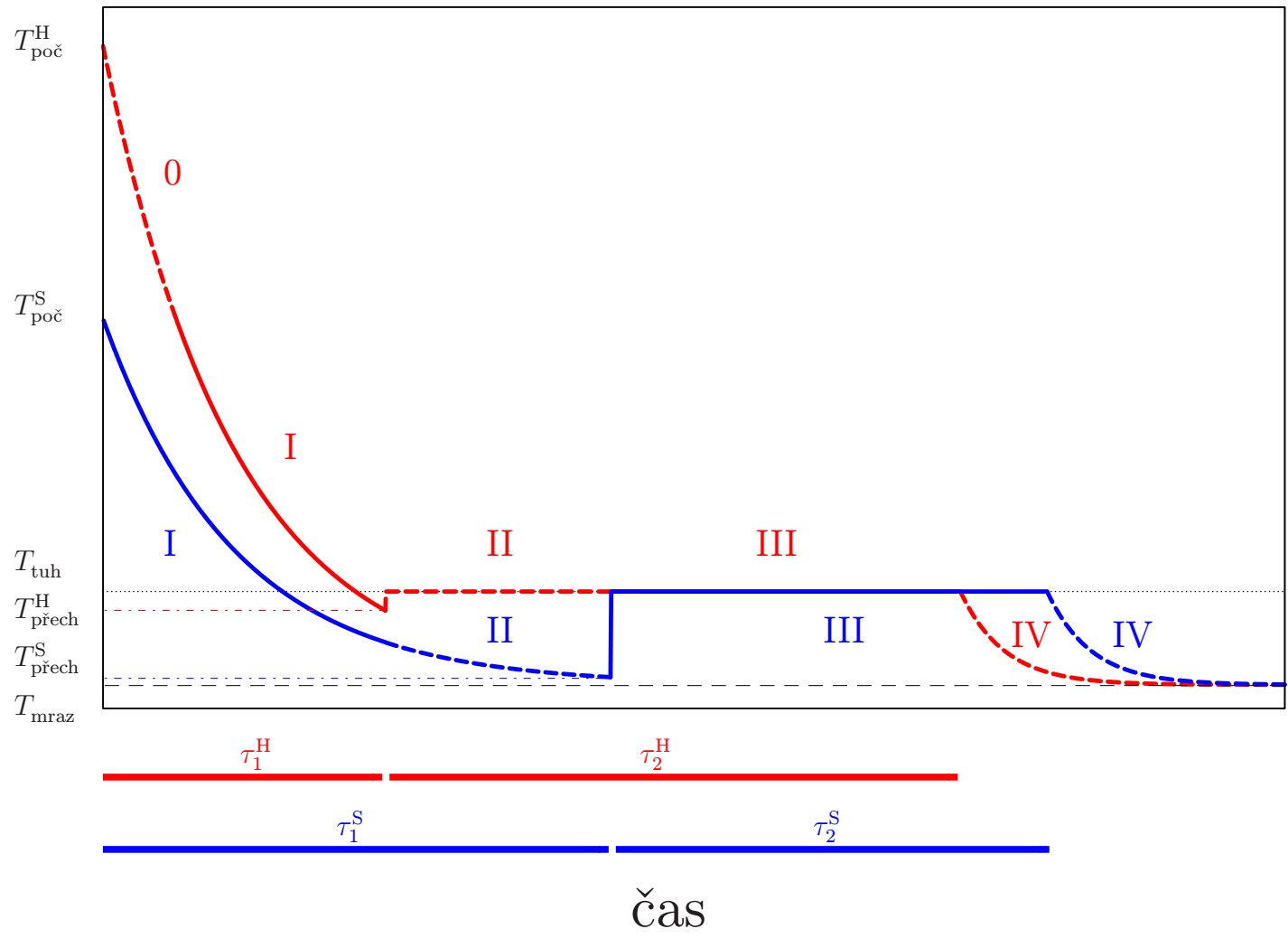
$$\Delta T = T_{\text{tuh}} - T_{\text{mraz}}$$

odevzdávala za jednotku času značné množství tepla až do úplného ztuhnutí, okamžitá teplota T původně studenější a stále ještě kapalné vody by se jen pomalu blížila k teplotě $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ a díky menšímu rozdílu teplot

$$\Delta T = T - T_{\text{mraz}}$$

by odevzdávala za jednotku času méně tepla než původně teplejší voda, čímž by mohla ztratit náskok ze začátku.

teplota



Obrázek 2: Ilustrační průběh mrznutí s vlivem přechlazování

V matematickém popisu se zaměříme na celkový čas, který uplyne od začátku chlazení až po úplné ztuhnutí, přesněji řečeno na srovnání této doby pro původně teplejší a pro původně studenější vodu.

Aby se všechna horká voda všechna přeměnila v led o teplotě T_{tuh} , musíme jí odebrat celkové teplo

$$Q_{\text{celk}} = mc(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{tuh}}) + mL, \quad (3)$$

kde L je měrné skupenské teplo tuhnutí vody.

Způsob přechodu od kapaliny k ledu nemá v tomto modelu na vztah (3) vliv. Nezáleží tedy na tom, zda je cesta „přímá“ (teplota nerostoucí – voda chladne, při 0 °C začne tuhnut, až postupně ztuhne celá) nebo „klikatá“ (teplota vody v průběhu procesu někdy také roste, například při přechodu z nestabilního přechlazeného stavu). Mohli bychom dokonce vodu několikrát ohřát a zase ochladit, než bychom ji konečně nechali zmrznout, na celkové bilanci tepla by to ale nic nezměnilo.

Rozdělme celkový čas od začátku chlazení až po úplné zmrznutí v led na dvě části – na část bez ledu, která se vyznačuje exponenciálním poklesem teploty, a na část s ledem, ve které má voda teplotu T_{tuh} . Mezi první a druhou částí je velmi krátký časový úsek, který v této úvaze zanedbáme vzhledem k dobám trvání zbylých dvou částí.⁵

Pro horkou vodu pak můžeme napsat $\tau^{\text{H}} = \tau_1^{\text{H}} + \tau_2^{\text{H}}$ a pro studenou $\tau^{\text{S}} = \tau_1^{\text{S}} + \tau_2^{\text{S}}$.

Výskyt Mpembova jevu, tedy že horká voda zmrzne dříve než studená, lze zapsat jako $\tau^{\text{H}} < \tau^{\text{S}}$.

Abychom vyjádřili časy τ_1^{H} , τ_1^{S} a po jejich vyjádření i časy τ_2^{H} a τ_2^{S} , upravme a spojme vztahy (1) a (2):

⁵Při pozorování okem trvá tato přechodná fáze většinou mnohem méně než jednu sekundu.

$$m c dT = -d\tau \alpha S (T - T_{\text{mráz}})$$

Záporné znaménko vyjadřuje skutečnost, že je-li okamžitá teplota T vody vyšší, než je teplota okolí $T_{\text{mráz}}$, dochází k úniku tepla z vody do okolí.

Řešením této diferenciální rovnice a dalšími úpravami, jež jsou podrobně rozvedeny v příloze A, získáme podmínku Mpembova jevu:

$$\frac{(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}})(T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{mráz}})}{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}})(T_{\text{poč}}^{\text{S}} - T_{\text{mráz}})} e^{\frac{T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{S}}}{T_{\text{tuh}} - T_{\text{mráz}}}} < 1. \quad (4)$$

V podmínce (4) pro realizaci Mpembova jevu se potvrzuje důležitost toho, aby teplota přechlazení původně chladnější vody byla blízká teplotě v mrazničce – člen $(T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{mráz}})$ v čitateli – a naopak aby se původně teplejší voda přechlazovala co nejméně – člen $(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}})$ ve jmenovateli.

Protože v tomto vztahu hrají významnou roli teploty $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$ a $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$, je důležité znát případnou závislost dosahovaného přechlazení na počáteční teplotě vody.

Auerbach v [1] uveřejnil výsledky svých experimentů (tabulka 1), kdy nechával 50 ml vody o teplotě 90 °C a stejné množství vody o teplotě 18 °C mrznout při různých okolních teplotách od 0 °C do -30 °C.

Pro teploty v rozmezí 0 °C až -6 °C voda často vůbec nezmrzla a zůstala v metastabilním stavu, naopak pro teploty kryostatu nižší než -18 °C byly teplotní gradienty natolik veliké, že pouze voda těsně u stěn dosáhla před svým zmrznutím určitého přechlazení.

Dále zjistil, že horká voda se nejčastěji (v 41 % případů) přechlazovala v intervalu 0 °C až -2 °C, zatímco u studené vody bylo nejčastěji pozorováno přechlazení na -4 °C až -6 °C (v 56 % případů). Více než o 9 °C se voda v tomto experimentu nikdy nepřechladila.

Tabulka 1: Auerbachovy výsledky

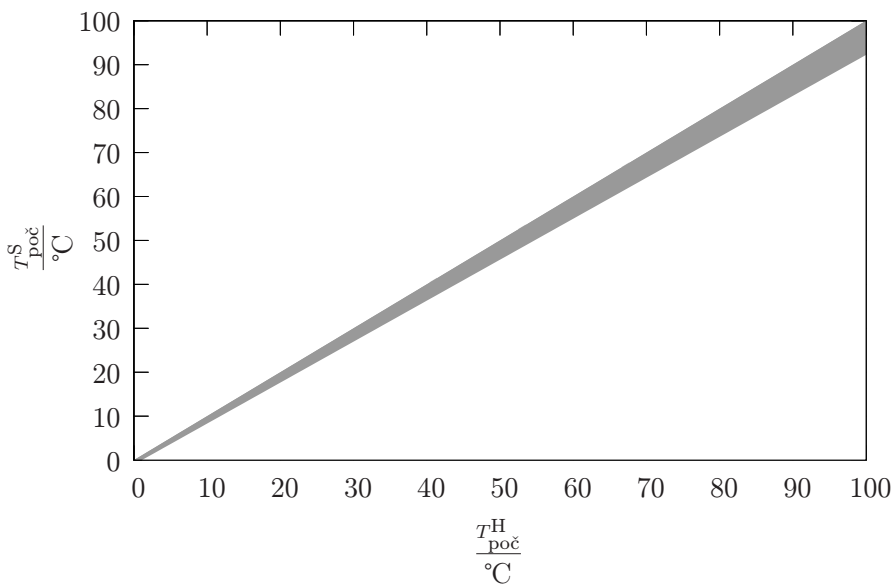
Přechlazení $T_{\text{přech}}$	Pravděpodobnost	
	Horká	Studená
0 °C – -2 °C	0,41	0,03
-2 °C – -4 °C	0,15	0,22
-4 °C – -6 °C	0,13	0,56
-6 °C – -8 °C	0,10	0,19
-8 °C – -10 °C	0,21	0,00

Pomocí vztahu (4) lze pro předem vybrané hodnoty T_{mraz} , $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$ a $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ hledat rozmezí počátečních teplot $T_{\text{poč}}^{\text{H}}$ a $T_{\text{poč}}^{\text{S}}$, pro které by Mpembovu jev za uvedených podmínek mohl nastávat.

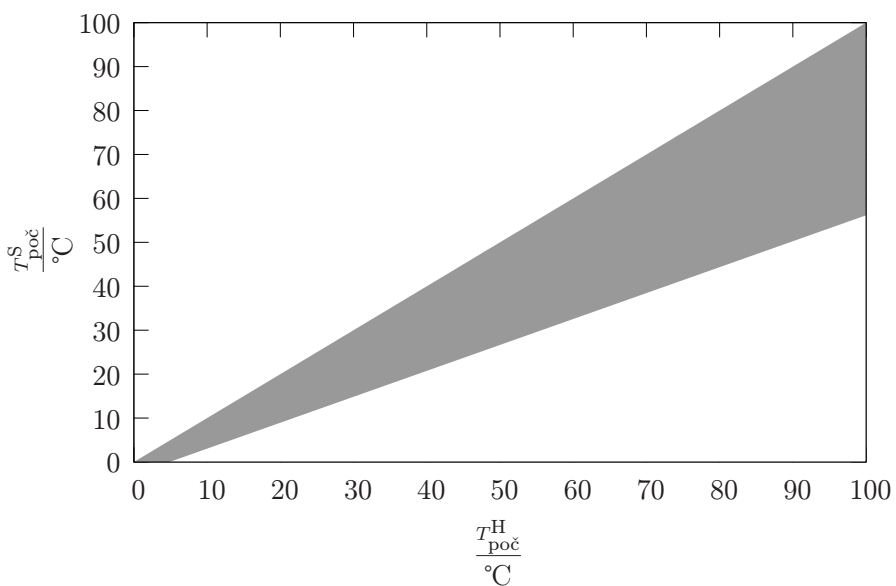
Zvolme tedy taková přechlazení, která v Auerbachově experimentu byla nejpravděpodobnější. Šedá oblast v grafech znázorňuje ty dvojice počátečních teplot, pro které může podle zvoleného modelu dojít k realizaci Mpembovu jevu. Graf na obr. 3 byl vytvořen pro hodnoty $T_{\text{přech}}^{\text{H}} = -1$ °C, $T_{\text{přech}}^{\text{S}} = -5$ °C, $T_{\text{mraz}} = -15$ °C.

Oblast je velice úzká, počáteční teploty horké a studené vody musí být blízké, jinak k Mpembovu jevu nedojde. Má-li například horká voda 80 °C, studená může mít jen o několik málo stupňů méně, abychom zůstali v šedé oblasti.

Pokud ale zvýšíme teplotu v mrazničce z -15 °C na -7 °C (obr. 4), oblast realizace Mpembova jevu se výrazně zvětší ve shodě s předchozími úvahami o potřebě blízkosti teplot $T_{\text{přech}}^{\text{S}}$ a T_{mraz} . Pro horkou vodu s teplotou 80 °C nyní můžeme uvažovat o studené vodě s teplotami kolem 50 °C.



Obrázek 3: $T_{\text{přech}}^{\text{H}} = -1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{přech}}^{\text{S}} = -5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{mráz}} = -15 \text{ } ^\circ\text{C}$



Obrázek 4: $T_{\text{přech}}^{\text{H}} = -1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{přech}}^{\text{S}} = -5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{mráz}} = -7 \text{ } ^\circ\text{C}$

Vzhledem k zjednodušením, která byla v modelu provedena, jsou přesné intervaly teplot samozřejmě diskutabilní. Navíc vedle přechlazení mohou mít na Mpembův efekt současně vliv i ostatní jevy.

Nicméně se domnívám, že byla dobře ilustrována možnost existence (nějakých) dvojic počátečních teplot a k nim příslušejících dvojic teplot přechlazení, pro které Mpembův jev nastane.

Zůstává ovšem otázka, zda (a případně jak) závisí teplota přechlazení na počáteční teplotě vody. Experimentům, které byly v této souvislosti provedeny, je věnována kapitola 3.1.

2.8 Subjektivní a psychologické faktory

Mpembův jev může být „podpořen“ také různými subjektivními a psychologickými faktory. Jak bylo prezentováno v úvodu, nemusí jít o emočně neutrální téma. Některé lidi může zmínka o něčem takovém téměř pobuřovat, protože jim ruší jejich představy o světě. Jiní si Mpembův jev budou naopak „hýčkat“ a nedají na něj dopustit.

Emoce a s nimi související přání, „jak by měly experimenty dopadnout“, mohou ovlivnit přinejmenším způsob prezentace výsledků⁶, zvláště pokud výsledky nejsou dostatečně „neprůstřelné“.

Odpůrce Mpembova jevu tak může opakovat experiment tolikrát, dokud „nevyjde správně“, a uzavřít následně pozorování třeba tím, že po odstranění všech rušivých vlivů, experimentálních nedostatků a hrubých chyb měření Mpembův jev nenastal, přesně jak bylo předvídáno. Nemusí přitom být vědomě veden úmyslem podvádět – může se domnívat, že je prostě jenom velmi pečlivý a opatrný.

Zastánce Mpembova jevu by (rovněž zcela neúmyslně a nevědomě) mohl postupovat přesně opačným způsobem, který vyplývá z funkce paměti. Schopnost zapamatovat si informaci je podpořena v případě, že je s informací spjata nějaká emoce. A zdánlivě paradoxní pozorování, že teplá voda zmrzla dříve než studená, vyvolá jistě silné emoce. Naopak v případech, kdy voda mrzne obvyklým⁷ způsobem, se zvýšený zájem pozorovatele nejspíš nedá očekávat. Mpembův jev tak může být „podpořen“ v tom smyslu, že pozorovatel si snáze vybaví situace, kdy k němu došlo, než ty, při nichž nenastal. Stačí pak už jen trocha „dobré vůle“ a informačních šumů a jsou na světě tvrzení jako „jak je všeobecně známo...“ anebo „v jisté laboratoři...“, případně „mezi domorodci se ale ví, že...“, která mohou v posluchačích vyvolávat dojem, že Mpembův jev je daleko častější, než jak bylo ve skutečnosti pozorováno.

⁶V horším případě samotné výsledky, ale doufejme, že k falšování experimentů se nikdo neuchyluje.

⁷Nebo aspoň obvyklým pro neznalce Mpembova jevu.

3 Ověření některých možných příčin Mpembova jevu

3.1 Opožděný nástup tuhnutí

Laskavostí zaměstnanců Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR jsem získal přístup k aparatuře THMSG 600 firmy Linkam, určené ke studování fázových přeměn (obr. 5). Pracovní část aparatury (obr. 6) je velmi malá, vzorek musí mít objem do několika mililitrů, aby se vešel na termoregulační destičku. Toto zařízení, pracující s kapalným dusíkem, je schopno měnit teplotu v rozsahu od -196 °C do $+600\text{ °C}$ (při maximální rychlosti změny 120 °C/min) a zároveň automaticky zaznamenávat teplotu ve zvolených místech vzorku. Díky vestavěnému mikroskopu je možné celý proces pohodlně pozorovat a případně i fotografovat (obr. 7).



Obrázek 5: Aparatura pro zkoumání fázových přeměn



Obrázek 6: Detail pracovní komory aparatury se stříbrnou nádobkou



Obrázek 7: Fotografie průběhu mraznutí pořízená pomocí mikroskopu

To, že aparatura dovoluje pracovat pouze s malým množstvím vody, má své výhody i nevýhody vyplývající z rozdílu jednoho až čtyř řádů oproti běžnému „kuchyňskému“ objemu.

Nevýhoda spočívá v souvislosti míry přechlazení s množstvím chlazené vody. Čím více vody, tím větší pravděpodobnost, že se někde v jejím objemu objeví nukleační jádro s nadkritickou velikostí, schopné dalšího růstu, což následně vede ke krystalizaci celého vzorku.⁸ Malý systém tedy díky menší pravděpodobnosti výskytu nukleačních míst statisticky dosahuje větších přechlazení⁹, a od „kuchyňského“ se tím poněkud liší.

Výhodou je naopak to, že menší množství vody tuhne kratší dobu, takže doba trvání jednotlivého experimentu se zkracuje z několika hodin (v „kuchyňském“ uspořádání) na pouhých několik minut.

Vedle méně systematických měření, která sloužila především k seznámení se s aparaturou a vyladění různých technických obtíží (více v příloze B), byly provedeny dva typy systematictějších experimentů ve snaze zjistit, zda lze přechlazení vody řídit její počáteční teplotou. Všechny teploty přechlazení byly měřeny u dna nádoby.

3.1.1 Opakované mrznutí a rozmrzání vody

Myšlenka prvního druhu experimentů byla v tom, že vzorek vody zahřejeme na určitou teplotu, necháme ztuhnout, roztát, znovu zahřejeme na zvolenou (stejnou nebo jinou) teplotu atd., přičemž budeme sledovat dosažené teploty přechlazení v závislosti na počáteční teplotě.

⁸Tohoto poznatku se využívá při umělém zasněžování – přidáváním vysokoteplotních nukleátorů a zvětšováním kapiček vody lze dosáhnout vyšší efektivity při výrobě sněhu [16].

⁹Necelý mililitr vody ve stříbrné nádobce se přechlazoval přibližně o 10 °C, zatímco několik set mililitrů vody v mrazničce se nejčastěji vůbec znatelně nepřechladilo, nejvyšší zaznamenané přechlazení bylo na teplotu asi -3 °C.

Pro zjištění míry důvěryhodnosti takových měření bylo provedeno 8 sérií měření vždy s 0,5 ml destilované vody tak, že každý vzorek byl poprvé zmrazen z pokojové teploty (okolo 25 °C) a poté opakovaně mrazen a rozmrazován, přičemž při rozmrazování krátkodobě dosahoval teploty něco málo přes 30 °C. Mrazení probíhalo prudkým (120 °C/min) snížením teploty termoregulační destičky na -30 °C. Mezi jednotlivými sériemi, které obsahovaly 4 až 8 měření, byla voda vyvařena a vyměněna za novou.

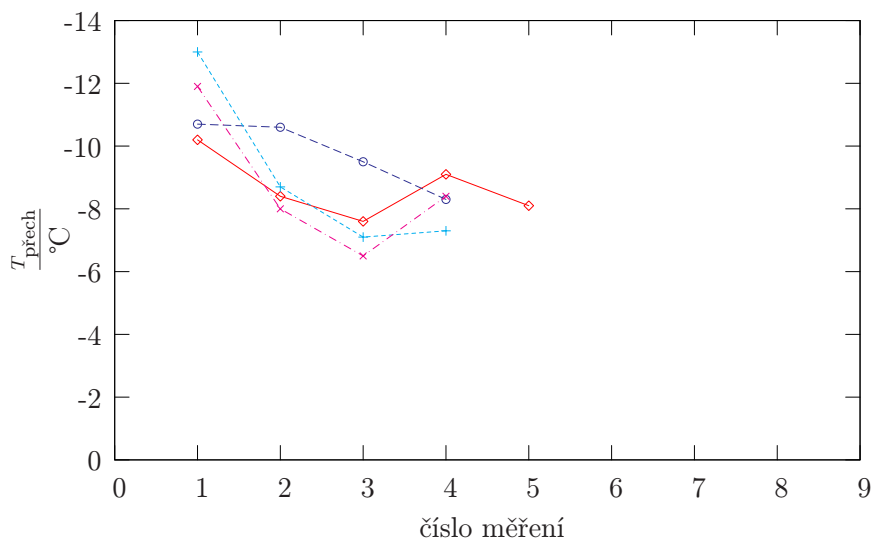
Výsledky těchto experimentů jsou znázorněny v grafech na obr. 8 a 9. Kvůli přehlednosti byla měření rozdělena do dvou grafů.

Ukázalo se, že dosahované přechlazení kolísá v rámci všech experimentů i v rámci jednoho vzorku o několik stupňů Celsia. Grafy naznačují, že při opakovaném mrznutí se teplota přechlazení přibližuje teplotě tuhnutí, ale pro tento závěr nebylo provedeno dostatečné množství experimentů.¹⁰

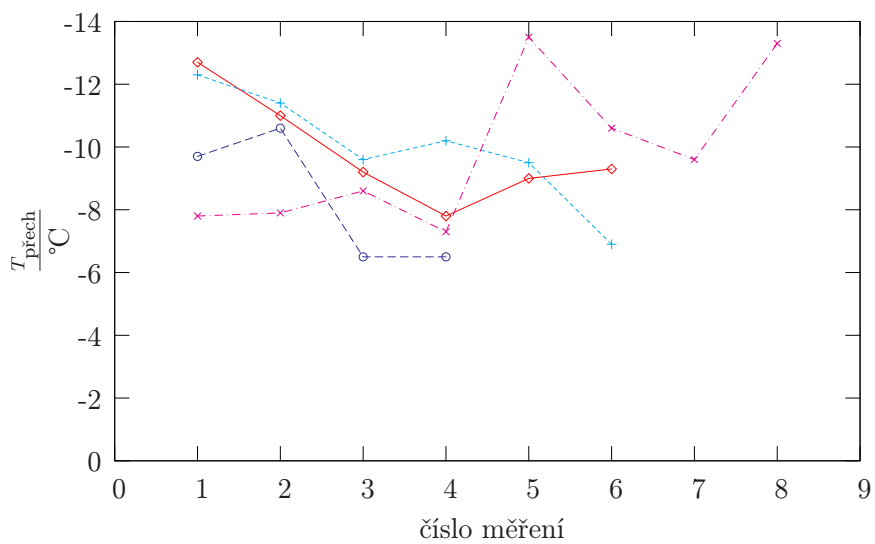
Další provedené experimenty se od právě popsaných lišily pouze v tom, že v rámci série voda mrznula z různých počátečních teplot. Příklad takového měření je na obr. 10.

Jakékoliv případné souvislosti dosaženého přechlazení s počáteční teplotou v těchto experimentech nebylo možno odlišit od náhodných fluktuací. Je možné, že při daleko větším počtu experimentů by se jistá závislost objevit mohla, ale patrně by byla jen statistické povahy a v rámci jednotlivého experimentu by se na ni nedalo spoléhat.

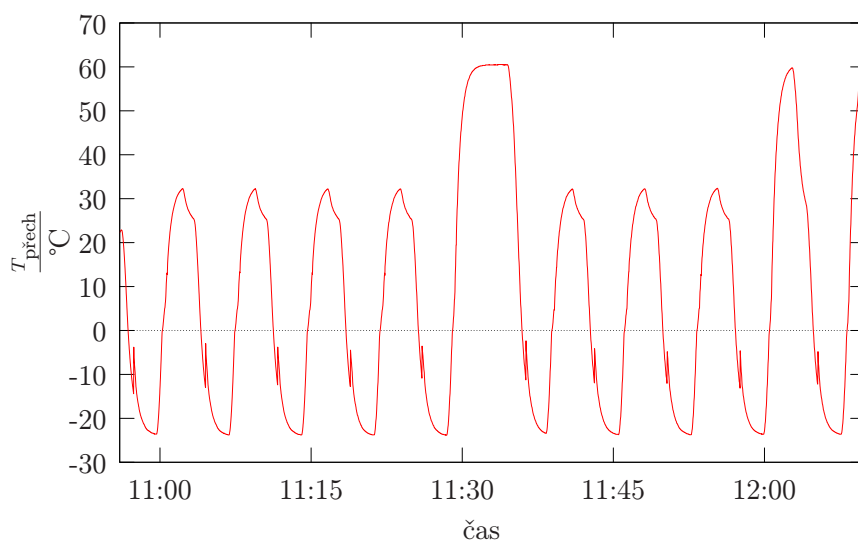
¹⁰Brewer a Palmer v [3] uvádějí výsledky svých experimentů, kdy nechávali opakovaně (500×) mrznout a rozmrazat drobné kapičky vody (s průměrem menším než 1 mm). Žádnou změnu teploty přechlazení nezaznamenali. Mimo to zjistili, že dosahované přechlazení závisí již dříve uvedeným (str. 37) způsobem na velikosti kapičky, že náhodně kolísá zhruba o 1 °C a že dosahované přechlazení u kapiček nezávisí na rychlosti chlazení.



Obrázek 8: Dosažené teploty přechlazení při opakovaném mrznutí 0,5 ml destilované vody při počáteční teplotě okolo 30 °C (série 1 až 4)



Obrázek 9: Dosažené teploty přechlazení při opakovaném mrznutí 0,5 ml destilované vody při počáteční teplotě okolo 30 °C (série 5 až 8)



Obrázek 10: Ukázka série měření teplot u dna nádoby při opakovaném tuhnutí a rozmrzání

3.1.2 Závislost přechlazení na počáteční teplotě

Druhý typ experimentů zjišťujících závislost přechlazení na počáteční teplotě byl prováděn s destilovanou vodou o objemu 0,9 ml. Každý vzorek byl nejprve ponechán 10 minut na určité teplotě, poté byla termoregulační destička prudce ochlazená na -20 °C (což je podobné, jako když umístíte nádobu s vodou do mrazničky) a po změření dosaženého přechlazení byla voda vyvařena a vyměněna za novou. V každé sérii byly zkoumány počáteční teploty od 0 °C do necelých 100 °C s krokem přibližně 10 °C .

Existovalo nebezpečí, že vývoj hodnot dosahovaného přechlazení by mohl záviset na některých faktorech daných opakovaným používáním téže aparatury, například narůstajícím množstvím usazených nečistot.¹¹ Proto v jednotlivých sériích měření nešly počáteční teploty monotónně za sebou (např.

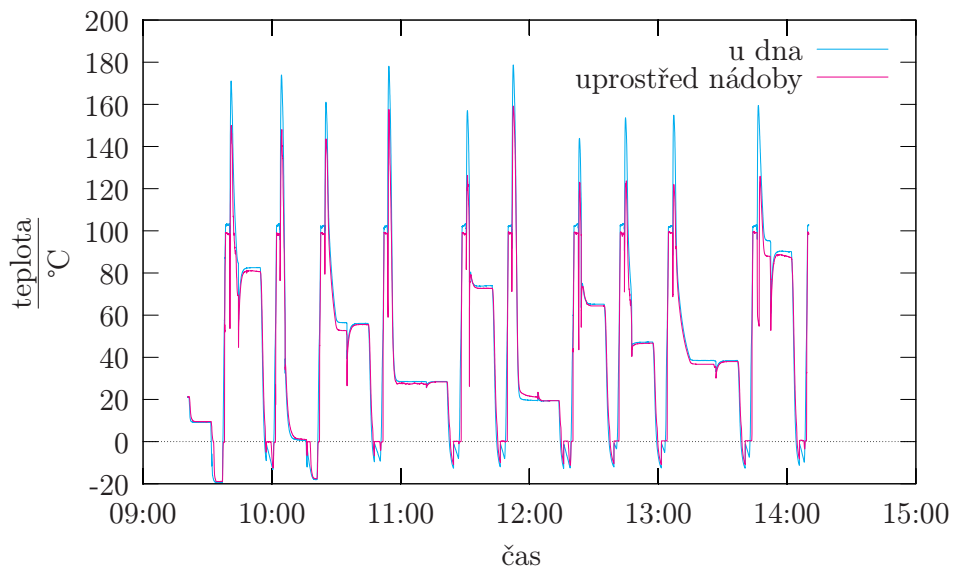
¹¹Zvyšující se koncentrace nečistot by mohla mít za následek postupné snižování dosahovaného přechlazení.

0, 10, 20, 30, ...), ale byly náhodně promíchány (např. 90, 0, 60, 30, 80, 10, ...).

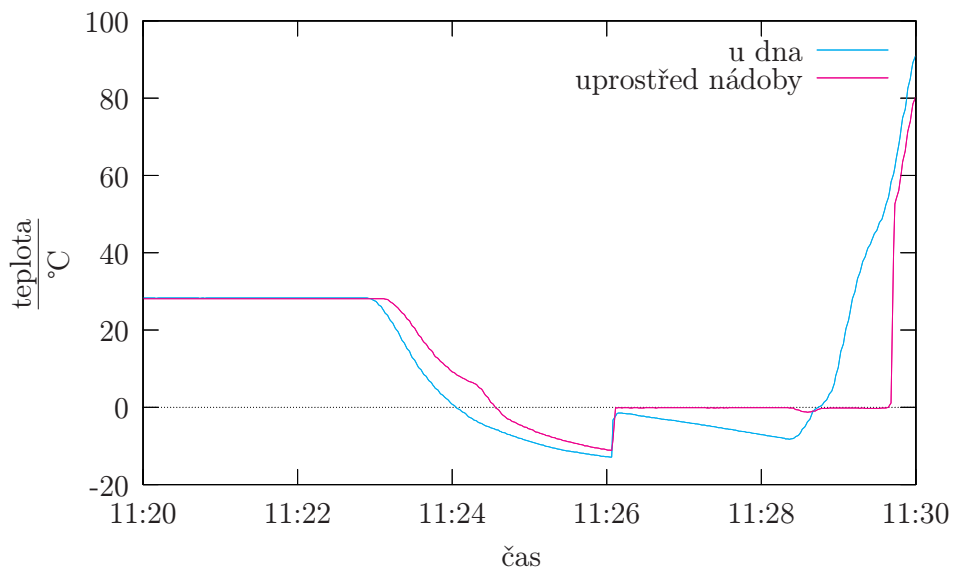
Záznam typické série takových měření je v grafu na obr. 11. V nádobě byla umístěna dvě teplotní čidla, jedno u dna, druhé uprostřed nádoby. Teplota byla zaznamenávána po jedné sekundě.

Z tohoto grafu se při bližším pohledu (obr. 12) dají vyčíst dosažená přechlazení. Všechny změřené hodnoty jsou shrnuty v grafu na obr. 15. V žádné z osmi sérií (obr. 13 a 14) nebyla prokázána závislost dosahovaného přechlazení na počáteční teplotě. Spíše se zdá, že přechlazení náhodně kolísá kolem určité teploty typické pro dané uspořádání experimentu (zahrnující velikost systému, čistotu vody, materiál nádoby a mnoho dalších vlivů).

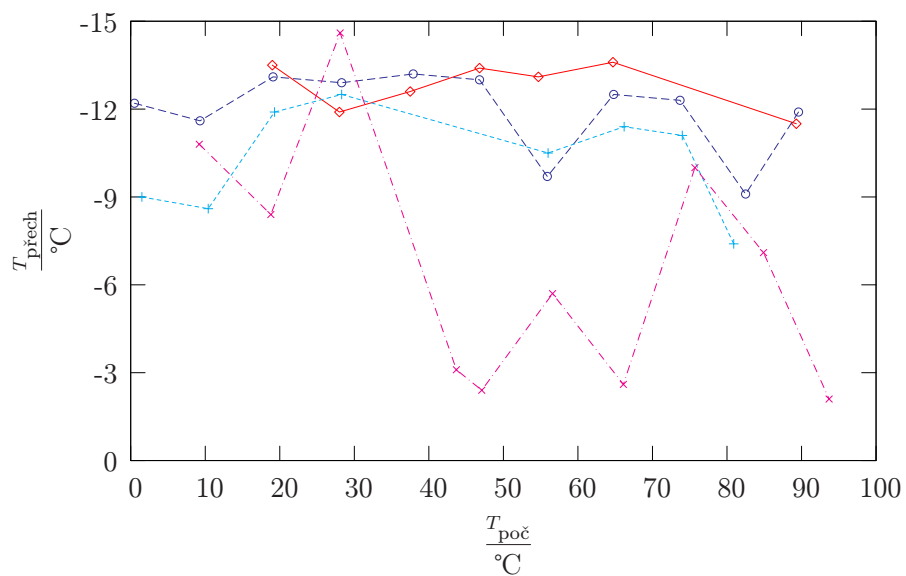
Stejně jako v předchozím typu experimentu je možné, že při provedení většího počtu měření (například deseti- nebo stonásobku) by se určitá tendence k zvyšování nebo snižování dosaženého přechlazení v závislosti na počáteční teplotě mohla projevit, ale již z tohoto počtu je zřejmé, že závislost by byla opět spíše statistické povahy a v jednotlivém experimentu by se na ni příliš spoléhat nedalo.



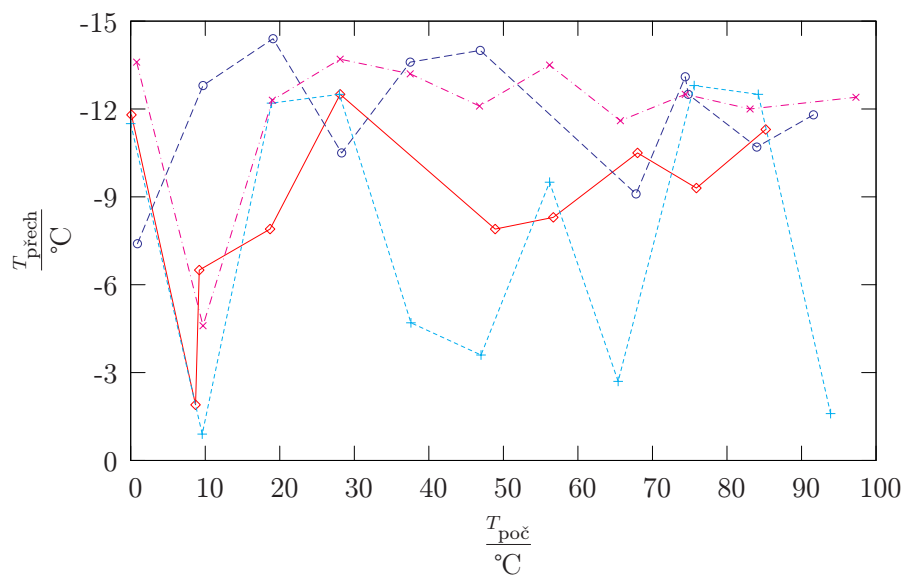
Obrázek 11: Měření závislosti přechlazení na teplotě - průběh teplot v jedné ze sérií měření



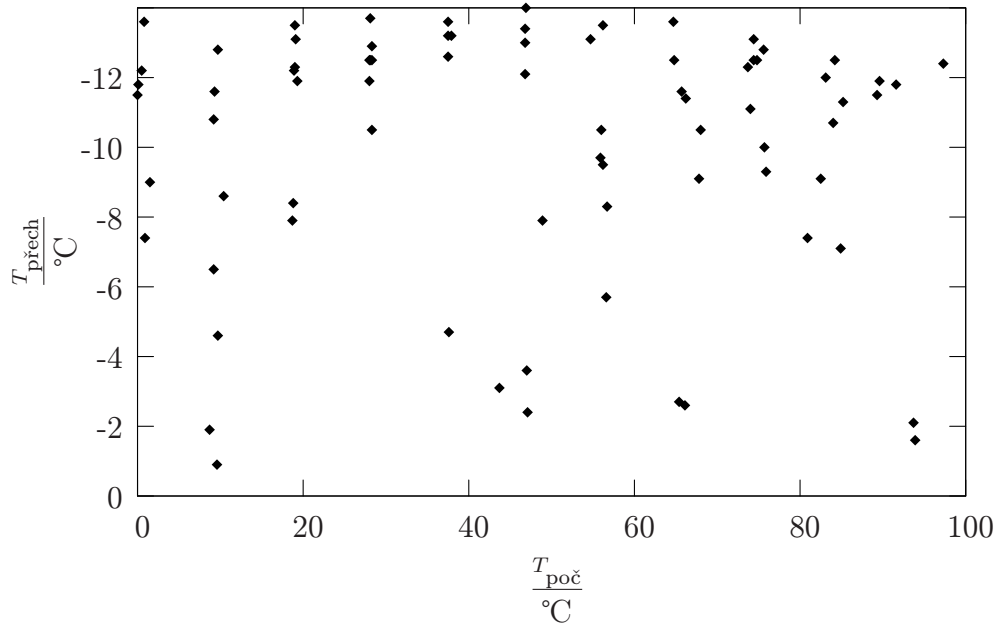
Obrázek 12: Detail části předchozího grafu umožňující odečtení dosaženého přechlazení při počáteční teplotě 28 °C. Voda se přechladila o 13 °C.



Obrázek 13: Dosažené teploty přechlazení při různých počátečních teplotách (první čtveřice měření)



Obrázek 14: Dosažené teploty přechlazení při různých počátečních teplotách (druhá čtveřice sérií měření)



Obrázek 15: Dosažené teploty přechlazení při různých počátečních teplotách (hodnoty všech sérií dohromady)

3.1.3 Shrnutí

Kapitolu o přechlazování tedy můžeme uzavřít s tím, že POKUD dojde u původně studenější vody k výrazně většímu přechlazení než u vody původně teplejší, Mpembův jev může být následkem toho podpořen, a to tím významněji, čím bude teplota přechlazení původně studené vody blíže teplotě v mrazničce. Spolehnout se na to, že k takovému přechlazení dojde, ale nemůžeme. Navíc v množstvích, která obvykle necháváme zmrznout, se voda přechlazuje málo, pokud vůbec znatelně.

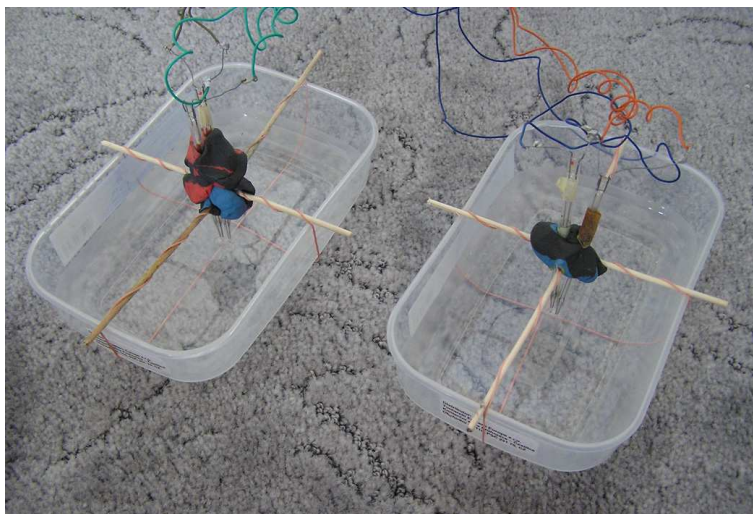
3.2 Změna množství kapaliny

3.2.1 Jak byla měření prováděna

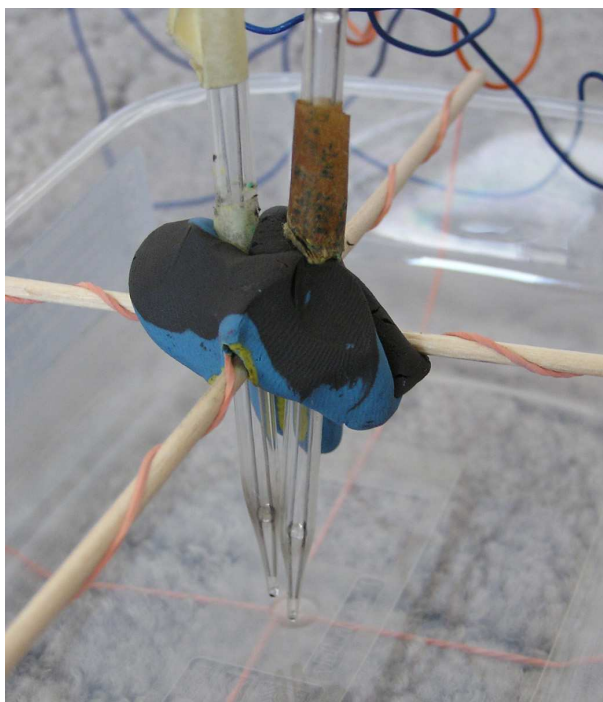
Měření byla prováděna s obyčejnou vodou z vodovodu v klasické kuchyňské mrazničce, jejíž vnitřní teplota dosahovala přibližně $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a kolísala v rozmezí zhruba dvou až tří stupňů Celsia. Jako nádoby pro vodu posloužily dvě stejné umělohmotné nádoby s rozměry $12\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Množství vody (na začátku a na konci experimentu) bylo zjišťováno přesnými váhami. Teplota byla měřena pomocí čtyř termistorů (po dvou v každé nádobě) napojených na měřicí systém ISES, který snímal a zaznamenával odpor čidel po jedné sekundě. Kalibrace termistorů byla provedena pomocí referenčního teploměru. Přesnost měření teploty byla asi $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na obr. 16 až 20 jsou ilustrační fotografie.



Obrázek 16: Mraznička, ve které probíhá experiment



Obrázek 17: Nádoby připravené pro experiment



Obrázek 18: Detail teplotního čidla



Obrázek 19: Pohled do komory mrazničky před začátkem experimentu

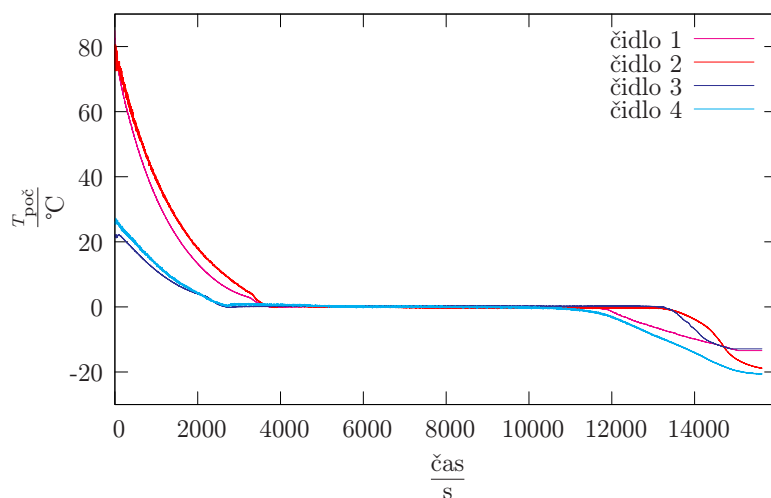


Obrázek 20: Nádoby uvnitř mrazničky v průběhu experimentu

Pozorováním mrznutí a tání malých množství vody (do 1 ml) byla objevena metoda, jak odhadnout okamžik úplného zmrznutí vzorku. Tento okamžik je určován na základě inflexního bodu teplotní křivky (více na straně 72 v příloze B). Protože nádoby použité pro měření v klasické kuchyňské mrazničce mají mnohem větší objem, ocitají se zákonitě teplotní čidla i při nejlepší snaze poněkud dále od místa M, kde voda ztuhne jako poslední (místo M bývá poblíž středu nádoby, ale přesná poloha se experiment od experimentu mění). Čím dále od místa M se čidlo ocitne, tím méně přesné je určení okamžiku úplného ztuhnutí. Na základě kontrolních experimentů (stejná množství vody o stejných teplotách) odhaduji, že přesnost určení okamžiku ztuhnutí není v takto uspořádaném experimentu lepší než 5 minut a horší než 30 minut (což je velmi opatrný odhad). Za střízlivý odhad přesnosti lze považovat 10 až 15 minut. Jinými slovy: pokud by mezi inflexemi pro horkou a pro studenou vodu bylo aspoň 10 nebo 15 minut, můžeme to považovat za dostatečně velký rozdíl a prohlásit, že k úplnému zmrznutí došlo ve významně odlišné okamžiky.

Teplotní čidla byla zpočátku umisťována zhruba do středu nádob. Později se ukázalo jako výhodnější umisťovat je několik centimetrů od středu do opačných polovin nádoby, což zvýšilo šanci, že aspoň jedno z čidel bude poblíž místa M.

Používaná množství vody byla v rozmezí 100 g až 400 g. Množství vody, která se v mrazničce během experimentu vypařila, záviselo na počáteční teplotě, přičemž voda se vypařovala tím intenzivněji, čím vyšší byla její teplota. Největší ztráta hmotnosti vlivem vypařování dosahovala okolo 10%. Typická doba chladnutí na 0 °C byla asi 1 hodina, doba tuhnutí potom další asi 3 hodiny. Nepřesnost 10 až 15 minut v určení okamžiku úplného ztuhnutí tedy znamená přibližně 5 až 10 procent z celkové doby.



Obrázek 21: Záznam experimentu s horkou a studenou vodou.

Pokud horká voda zmrzne významně dříve než studená, měl by to experiment odhalit.

Na obr. 21 je typický záznam experimentu v mrazničce. V tomto případě bylo množství použité vody 200 g, nádoby byly opatřeny víčky a stály vedle sebe přímo na kovové mřížce mrazničky. Studená voda začala mrznout asi o 15 minut dříve než horká. Z poslední části záznamu experimentu lze usoudit, že čidla 1 a 4 byla poměrně vzdálena od místa, kde se kapalná fáze udržela nejdéle, naopak čidla 2 a 3 byla tomuto místu poměrně blízko.¹² Část grafu úplně na konci ukazující u čidel 1 a 3 konstantní teplotu přibližně $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ neodpovídá realitě; čidla se dostala v tomto případě mimo svůj měřicí rozsah. Okamžiky úplného zmrznutí vody v jednotlivých nádobách jsou na hranici důvěryhodného rozlišení, spíše se ale lze přiklonit k tomu, že původně horká voda zmrzla o 5 až 10 minut později než voda vlažná. S jistotou lze tvrdit, že tento konkrétní experiment nepotvrdil Mpembův jev.

¹²Správnost úsudku byla v tomto konkrétním případě vizuálně potvrzena.

3.2.2 Experimenty v mrazničce

Postupně byla provedena řada experimentů ve snaze realizovat v mrazničce Mpembův jev. Byly prováděny také kontrolní experimenty, například s nádobami přikrytými víčky. Čtrnáct nejdůvěryhodnějších měření¹³ je shrnuto v tabulce 2.

Samostatně pro každou z nádob (A a B) jsou v tabulce uvedeny:

- počáteční teplota vody – $T_{\text{poč}}$;
- množství vody na konci experimentu¹⁴ – m_{konc} ;
- čas potřebný k poklesu teploty na 0 °C – τ_1 ;
- odhad času mrznutí (od poklesu na 0 °C po inflexní bod) – τ_2 ;
- celkový čas $\tau = \tau_1 + \tau_2$ od vložení nádob s vodou do mrazničky až po úplné ztuhnutí.

Dále je pro každý experiment uvedena počáteční hmotnost vody $m_{\text{poč}}^{\text{A, B}}$; toto množství bylo vždy u obou nádob totožné: $m_{\text{poč}}^{\text{A}} = m_{\text{poč}}^{\text{B}}$.

¹³Měření byla provedena v posledních dvou měsících před odevzdáním diplomové práce, kdy už jsem měl daleko větší zkušenosti než na počátku experimentování.

¹⁴Z technických důvodů bylo toto množství měřeno vážením až po roztátí ledu (voda byla přelita do jiné nádoby), takže množství bezprostředně po vyndání z mrazničky bylo vždy o něco vyšší než množství změřené a uvedené v tabulce. Několik gramů vody (přibližně 1 až 10 v závislosti na prostoji) se vypařilo v době mezi vyndáním z mrazničky, roztátím a zvážením. Také při přelévání vody mezi nádobami ulpívало několik desetin gramu na stěnách. Vzájemné rozdíly v koncových množstvích vody v obou nádobách by se ale významněji měnit neměly.

U některých měření jsou uvedeny poznámky:

- „víčka“ – nádoby byly uzavřené víčky, čímž bylo vypařování omezeno;
- „korkové podložky“ – nádoby nestály přímo na kovové mřížce, ale na korkových podložkách;
- „nebylo na konci zváženo“ – bylo zváženo až po uplynutí delší doby, kdy v nádobě A bylo už jenom 63 g vody a v nádobě B 65 g. Odhaduji, že bezprostředně po ukončení experimentu mohlo být v nádobě A 96 g vody a v nádobě B 98 g.

Tabulka 2: Experimenty v klasické mrazničce

Označení	Poznámky	$\frac{m^{A, B}}{\text{poč}}$ g	Nádoba A					Nádoba B				
			$\frac{T^A}{\text{poč}}$ °C	m_{konc}^A g	τ_1^A min	τ_2^A min	τ^A min	$\frac{T^B}{\text{poč}}$ °C	m_{konc}^B g	τ_1^B min	τ_2^B min	τ^B min
1	víčka, korkové podložky	200	83	195	89	288	377	31	197	73	282	355
2	korkové podložky	400	83	372	106	308	414	34	391	82	321	403
3	korkové podložky	200	80	176	59	182	241	30	187	51	200	251
4		150	76	140	37	102	139	27	147	32	111	143
5		200	74	181	45	139	184	38	188	41	141	182
6	víčka	200	80	198	70	188	258	26	199	54	191	245
7		300	86	281	60	223	283	50	290	56	229	285
8		300	77	282	59	222	281	32	292	50	230	280
9		100	68	95	29	95	124	30	99	25	100	125
10	nebylo na konci zváženo	100	65	(96)	28	100	128	38	(98)	26	102	128
11		200	80	190	46	166	212	40	194	38	164	202
12		200	83	185	46	155	201	45	195	42	166	208
13		200	74	190	43	162	205	18	198	30	161	191
14		200	41	188	39	161	200	15	193	27	162	189

V těchto čtrnácti experimentech:

- v jednom případě zmrzla výrazně dříve studená voda (experiment 1);
- v pěti případech (experimenty 2, 6, 11, 13 a 14) zmrzla o něco dříve studená voda;
- v šesti případech (experimenty 4, 5, 7, 8, 9 a 10) zmrzly horká i studená voda přibližně stejně – časy nelze věrohodně rozlišit, někdy se spíše zdá, že o něco dříve zmrzla horká voda, jindy je tomu naopak;
- ve dvou případech (experimenty 3 a 12) zmrzla o něco dříve horká voda, ale rozdíl je na hranici věrohodného rozlišení.

Při bližším prozkoumání podmínek a výsledků experimentů je patrné, že předchozí výčet nemá zcela náhodnou povahu, ale je dán určitými zákonitostmi.

Na ochlazování vody se v první části experimentu (charakterizované časem τ_1) výrazně podílelo vypařování. Poměr vypařené vody k jejímu počátečnímu množství se zvětšoval s počáteční teplotou. Když voda tuhla, dosahoval rozdíl mezi hmotnostmi u původně teplejší a u původně studenější vody asi 5% celkového počátečního množství. Následkem úbytku hmotnosti se druhá část (charakterizovaná časem τ_2) zkrátila. Toto zkrácení číselně poměrně dobře odpovídá úbytku hmotnosti; drobné odchylky si vysvětlují především tím, že časové intervaly, ve kterých horká a studená voda tuhne, jsou vůči sobě mírně posunuty, a procesy tuhnutí (přesněji: jejich začátky a konce) mohou tedy částečně probíhat při odlišných teplotách okolí.¹⁵

Pokud byly nádoby opatřeny víčky, došlo k omezení vypařování. V experimentech 1 a 6 (s uzavřenými nádobami) došlo k výraznému zvětšení časů

¹⁵Jak již bylo uvedeno, teplota v mrazničce kolísá díky její technické konstrukci o několik stupňů Celsia.

τ_1^A a τ_2^A (lze dobře srovnat především experimenty 6 a 11 pro nádobu A, protože počáteční teploty i množství vody byly stejné).

Umístění nádob na korkové podložky vedlo také ke zvětšení doby potřebné k úplnému ztuhnutí. Snížil se tím totiž vliv vedení tepla kovovou mřížkou, na které by jinak nádoby stály, ve prospěch odvádění tepla vypařováním a kontaktem s okolním chladným vzduchem (dobře patrné srovnáním experimentů 3 a 11).

3.2.3 Výsledky jiných autorů

D. G. Osborne v [14] prezentoval výsledky měření, kdy byly pyrexové nádoby s průměrem přibližně 4,5 cm o objemu 100 ml plněny 70 ml vody¹⁶ a pokládány na polystyrenových podložkách do obyčejné domácí mrazničky. Měřena byla doba mezi začátkem chlazení a začátkem mrznutí, přičemž metoda zjišťování počátku mrznutí není popsána. Patrně šlo o čas potřebný k dosažení teploty 0 °C, protože kdyby při experimentech docházelo k výraznému přechlazení vody, v textu by o tom nejspíš byla zmínka. V těchto experimentech bylo podle článku zjištěno, že:

1. Teplá voda může **začít mrznout** dříve.
2. Čas mezi začátkem chlazení a začátkem tuhnutí s rostoucí teplotou výrazně klesá (pro 20 °C to bylo asi 100 minut, pro 40 °C asi 90 minut, pro 60 °C už pouze 60–70 minut, a při 90 °C dokonce jen 30 minut).
3. Vrstva oleje na povrchu vody prodloužila mrznutí o několik hodin, což dokazuje, že bez přítomnosti této vrstvy většina tepla odcházela právě tudy.

¹⁶Voda byla ve všech případech nejprve převařena kvůli odstranění rozpuštěného vzduchu a až poté ochlazena na počáteční teplotu konkrétního experimentu.

4. Vypařování způsobovalo jen malé změny objemu, na ochlazování se podílelo méně než 30% a samo o sobě nemohlo být důvodem rychlého mrznutí vzorků s vysokými počátečními teplotami.
5. V kapalině se vždy vytvořil teplotní gradient, a to tím větší, čím vyšší byla počáteční teplota. Rozdíl v teplotě u dna nádoby a blízko povrchu dosahoval i více než 10 °C.

Wojciechowksi, Owczarek a Bednarz v [18] prezentovali výsledky experimentů, kdy neměřili pouze čas potřebný k začátku tuhnutí, ale také následnou dobu, po kterou čidlo ukazuje konstantní teplotu.¹⁷ Kromě obyčejné vody pracovali také s vodou, ve které byl obsah rozpuštěného vzduchu snížen varem za nízkého tlaku. Zjistili, podobně jako Osborne, že čas měřený výše popsaným způsobem se výrazně zmenšuje s tím, jak teplota roste. Narozdíl od Osborneových experimentů, které byly prováděny s převařenou (a tedy odplyněnou) vodou, to tentokrát platilo pouze pro vodu, která nebyla zbavena rozpuštěných plynů – odplyněná voda vykazovala spíše opačné chování. Možný rozdíl mohl být v tom, že Osborne odstraňoval rozpuštěné plyny varem za atmosférického tlaku, kdežto v druhém případě byla voda vařena za sníženého tlaku.

3.2.4 Shrnutí

Shodně s Osbornem [14] bylo zjištěno výrazné prodloužení doby chladnutí i tuhnutí při uzavření nádoby víčkem.

Také byl potvrzen vznik teplotních gradientů uvnitř nádoby (a to jak pozorováním pomocí systému ISES v mrazničce, tak také při pozorování

¹⁷Začátek poklesu teploty v místě, kde je čidlo umístěno, ovšem ještě nemusí znamenat ztuhnutí celého objemu vody – více v příloze B.

malých množství vody s aparaturou firmy Linkam – tyto experimenty jsou popsány v kapitole 3.1).

Dále bylo ověřeno, že objem vypařené vody je nevelký ve srovnání s celkovým počátečním množstvím.¹⁸

Úbytek množství vlivem vypařování má za následek snížení „náskoku“ původně chladnější vody před vodou původně teplejší. To může v některých případech vést až k tomu, že původně teplejší voda zmrzne v celém svém objemu o něco dříve, ale:

- zdaleka to není pravidlem, v provedených experimentech to bylo spíše méně časté;
- konečný „náskok“ původně teplejší vody před vodou původně studenější závisí na množství odpařené vody a patrně nebude nijak velký, v provedených experimentech nedosahoval ani 5% celkového času.

Výrazné snižování doby mrznutí se zvyšující se počáteční teplotou tedy potvrzeno nebylo.

Dřívější nástup tuhnutí u původně teplejší vody, který pozoroval Osborne, nebyl zaznamenán v žádném z experimentů tohoto druhu.

¹⁸Poměr vypařené vody k jejímu původnímu množství jistě závisí na podmínkách experimentu – pokud bychom rozlili malé množství vody na velké ploše, podíl vypařené vody by mohl výrazně vzrůst.

3.3 Změna kontaktu s podložkou

Způsob provádění a zpracování experimentů byl stejný jako při zkoumání souvislosti Mpembova jevu s vypařováním (popis je na straně 45). Zde jsou rozvedeny pouze odlišnosti.

3.3.1 První experiment

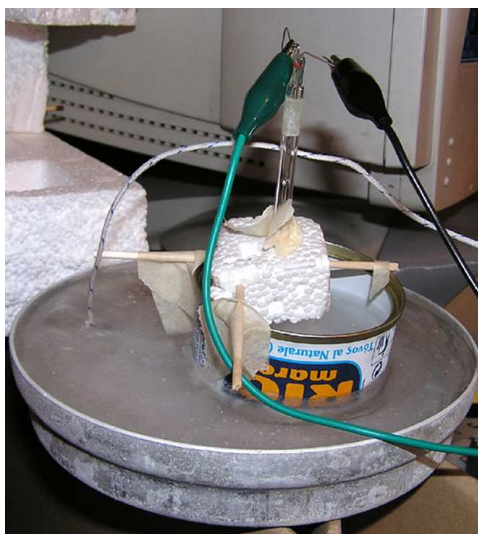
Abychom podmínky v „zanedbané“ mrazničce nasimulovali, vyrobme uměle vrstvu ledu a nádoby s horkou a studenou vodou položme na tuto vrstvu.

První experiment tohoto druhu byl prováděn s velmi improvizovanými pomůckami (jak je vidět z fotografií na obr. 22 a 23). Ledová vrstva byla vytvořena předchozím zmrznutím vody ve dvou větších nádobách. Jako nádoby pro horkou a studenou vodu posloužily dvě stejné válcové plechovky od sardinek (průměr 7 cm, výška 3,5 cm) naplněné asi 50 ml vody a opatřené teplotními čidly.

Výsledky experimentu jsou v tabulce 3.

Tabulka 3: Výsledky prvního experimentu s ledovou vrstvou

	Horká voda	Studená voda
Počáteční teplota (v °C)	80–90	okolo 15–25
Doba chladnutí na 0 °C (v minutách)	23–24	20–21
Doba tuhnutí (v minutách)	48–50	68–69
Celková doba (v minutách)	71–74	88–90



Obrázek 22: První experiment s ledovou vrstvou – nádoba s původně horkou vodou se „protavila“ hluboko do vrstvy ledu



Obrázek 23: První experiment s ledovou vrstvou – nádoba s původně studenou vodou se „protavila“ jen do hloubky okolo 1 mm

3.3.2 Druhý experiment

V druhém experimentu byla vyrobena velká a hladká ledová vrstva (obr. 25) vyklopením ledu z plechu na pečení.¹⁹

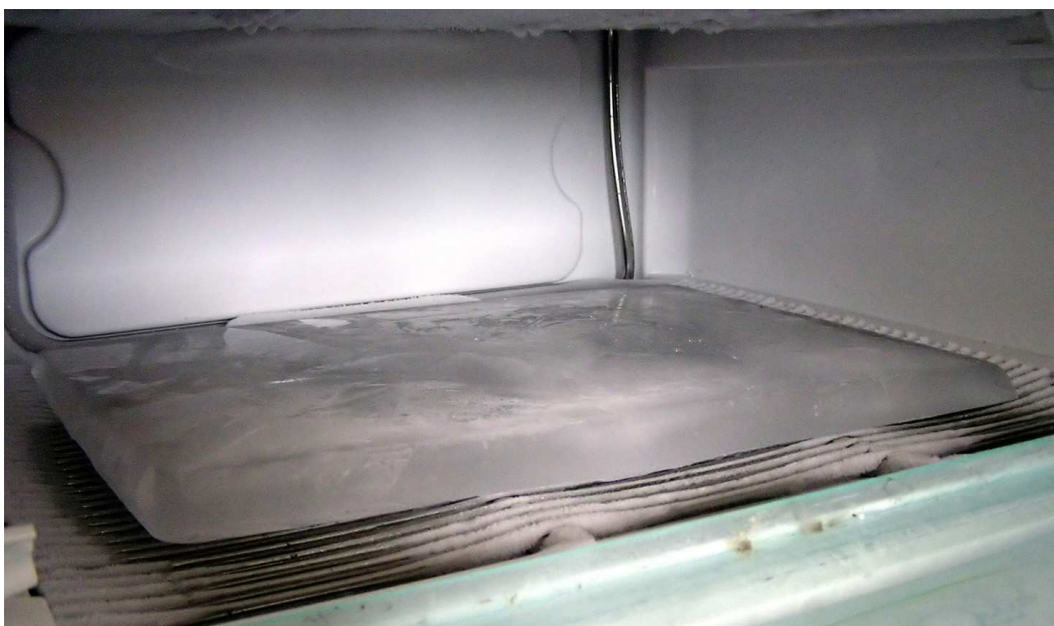
Při tomto druhém experimentu byly použity dvě stejné nádoby s rozměry 12 cm × 20 cm × 5 cm naplněné 200 ml vody z vodovodu (v jednom případě vlašné, v druhém ohřáté v rychlovarné konvici). Aby bylo zabráněno vlivu vypařování, byly obě nádoby opatřeny víčky.

Na obr. 26 je celkový pohled na obě nádoby v konečné fázi experimentu. Nádoba s původně chladnější vodou zůstala přesně tak, jak byla na začátku na led položena (detail je na obr. 28) a k ledu se ani nepřichytila, jako se to stalo u studené vody v předchozím experimentu s plechovkami. Led pod nádobou s horkou vodou ale částečně roztál, nádoba se na kluzkém povrchu trochu posunula a pootočila a hlavně se výrazně „protavila“ do ledu (detail je na obr. 29). Na obr. 27 je fotografie ledové vrstvy po ukončení experimentu a odstranění nádob. Led popraskal při vylamování zamrzlé nádoby.

¹⁹Protože při mrznutí vznikají na volném povrchu vlivem nárůstu objemu nerovnosti, a není tedy dostatečně hladký (obr. 24), je lepší použít druhý povrch, který je dokonalý díky kontaktu s rovným dnem nádoby (v tomto případě plechem).



Obrázek 24: Příprava vrstvy ledu



Obrázek 25: Vrstva ledu pro zkoumání vlivu tepelného kontaktu na tuhnutí horké a studené vody



Obrázek 26: Vlevo nádoba s původně horkou vodou, vpravo nádoba s původně studenou vodou



Obrázek 27: Vrstva ledu „po rekonstrukci“ – popraskala při odstraňování zamrzlé nádoby



Obrázek 28: Nádoba se studenou vodou se do ledu neprotavila

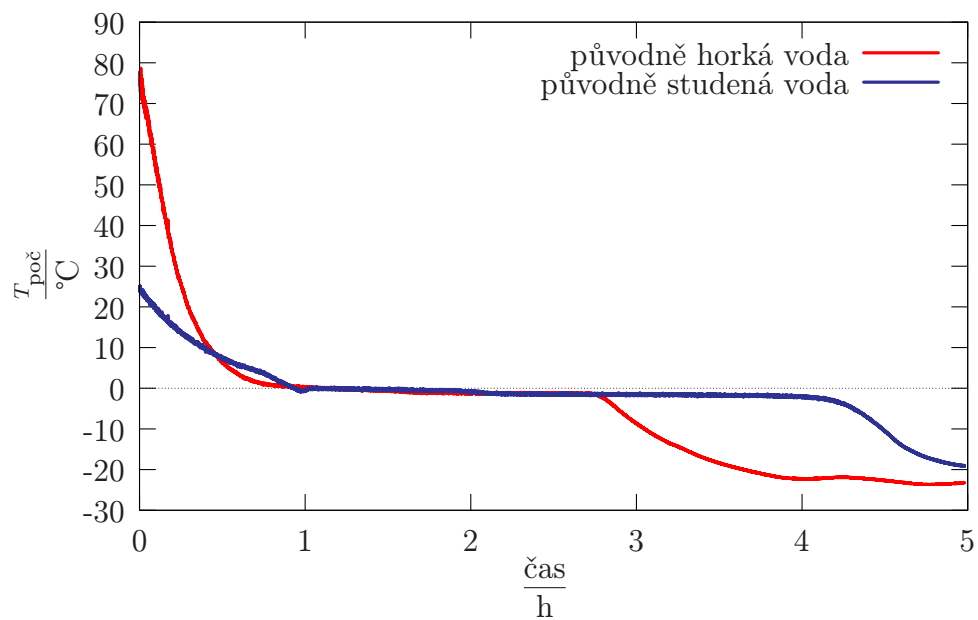


Obrázek 29: Nádoba s horkou vodou se do ledu protavila

V grafu na obr. 30 je zachycen průběh mrznutí. Původně studená voda se přechladila asi o $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, což se v grafu projevilo malým „zobáčkem“. Původně teplejší voda se znatelně nepřechladila. Výsledky shrnuje tabulka 4.

3.3.3 Shrnutí

Oba experimenty prokázaly, že nádoba s původně horkou vodou může při identických počátečních podmínkách získat oproti nádobě se studenou vodou významnou výhodu spočívající v lepším tepelném kontaktu s podkladem (námrazou v podobě ledu nebo sněhu). Tato výhoda může být natolik velká, že v důsledku vede k rychlejšímu zmrznutí původně teplejší vody, a tedy k Mpembově jevu.



Obrázek 30: Průběh mrznutí na vrstvě ledu

Tabulka 4: Výsledky druhého experimentu s ledovou vrstvou

	Horká voda	Studená voda
Počáteční teplota (v °C)	80 °C	25 °C
Doba chladnutí na 0 °C	asi 1 hodina	asi 1 hodina
Doba tuhnutí	asi 2 hodiny	asi 3,5 hodiny
Celková doba	asi 3 hodiny	asi 4,5 hodiny

4 Závěr

Poměrně důkladné zkoumání Mpembova jevu zahrnovalo prostudování dostupné literatury a experimentální ověření některých situací. Závěrem je zjištění, že Mpembův jev není fikce. Teplejší voda skutečně může za stejných výchozích podmínek (až na rozdílné počáteční teploty) zmrznout v celém svém objemu dříve než voda původně studenější. Není to však pravidlem a zdá se to být spíše méně obvyklé. Velká popularita Mpembova jevu²⁰ při jeho ve skutečnosti poměrně nesnadném pozorování (jednak proto, že často vůbec nenastane, jednak proto, že pokud nastane, nemusí být příliš výrazný) spočívá patrně v jeho zdánlivém rozporu s fyzikálními principy. Při bližším pohledu se však tento paradox dá objasnit způsoby přístupnými i středoškolským studentům.

Nejvýrazněji se Mpembův jev projeví v prostředí pokrytém ledem a sněhem (venku na mrazu nebo v poněkud zanedbané mrazničce). Nádoba s horkou vodou se může do takového podkladu protavit, a získat tak výrazně lepší tepelný kontakt s okolím. V praxi pak může rozdíl časů od počátku chlazení až do úplného ztuhnutí pro horkou a pro studenou vodu činit desítky procent.

Tento poznatek tedy nabízí i snadné praktické využití: pokud chceme v horkém letním dni pohostit nečekanou návštěvu limonádou s ledem, ale led zrovna došel, vyrobíme nový rychleji, pokud bude nádoba „zapuštěná“ v ledu nebo sněhu²¹. Lze mít pro tyto účely dokonce vrstvu záměrně předem

²⁰Otázka „Která voda zmrzne nejdříve – studená, nebo teplá?“ zazněla dokonce v pořadu Nikdo není dokonalý. Pokud si dobře vzpomínám (Prima TV mi neumožnila shlédnout záznam znovu), žádný z deseti náhodně dotázaných lidí tehdy neodpověděl „správně“, tedy že dříve zmrzne teplá voda. Dotazy na mrznutí teplé a studené vody se objevují i ve Fyzikální odpovědně FyzWebu – [11], [12].

²¹Na první pohled se může zdát podivné, že když chceme vyrobit led rychleji, máme mít

připravenou jako v experimentu na straně 60.

Původně teplejší voda může zmrznout dříve než voda původně studenější také v případě, kdy se dostatečná část původního objemu díky vyšší teplotě odpaří. Tuhnutí pak probíhá v menším množství vody. Pečlivá hospodyně by si tedy mohla za jistých okolností všimnout, že rychleji získá kostky ledu v případě, kdy vodu před umístěním do mrazicího boxu ohřeje v rychlovarné konvici nebo mikrovlnné troubě. Doporučit jí takový postup ale můžeme jen sotva²², protože je skoro určitě výhodnější dát do nádoby vodu studenou a rovnou snížit její množství o to, co by se bývalo vypařilo z horké vody.

Další okolností, která nesporně Mpembův jev podporuje, je přechlazení vody – to ale pouze v případě, že se původně teplejší voda přechladí méně (tj. na vyšší teplotu) než voda původně studenější (nutná podmínka). Mpembův jev nastane tím spíše, čím více se teplota přechlazení původně teplejší vody blíží teplotě tuhnutí, případně čím více se teplota přechlazení původně studenější vody blíží teplotě v mrazničce. Přechlazování vody je ovšem do značné míry jev náhodný, takže spoléhat se na něj v jednotlivých pokusech nemůžeme.

sníh a led v mrazničce již předem připravený – proč tedy návštěvě nenabídneme, že do limonády seškrábeme rovnou trochu ledu a sněhu přímo z námrazy? Sníh a led z námrazy mají ovšem dosti nepříjemnou chuť. Asi proto, že je to vlastně destilovaná voda ochucená a „ovoněná“ různými jinými jídly z ledničky.

²²Předpokládejme, že pečlivá hospodyně nemá v mrazničce námrazu – kdyby ji tam měla, bylo by asi nejrozumnější pokusem ověřit, za jakých podmínek v jejím konkrétním případě voda zmrzne nejrychleji.

Potud přímo v rámci této práce experimentem ověřené skutečnosti. Z dalších možných vlivů pokládám za dobře možné změny v režimu chladicího zařízení vyvolávané ovlivňováním teplotních senzorů (záleží to ale na konkrétním zařízení) a změny v chemickém složení kapaliny – tento vliv ale může být velmi málo významný.

Za sporné vzhledem k možnostem ovlivnění Mpembova jevu považuji změny v mikrostruktuře vody.

Vliv proudění tekutin na Mpembův jev dále zůstává v oblasti spekulací.

A Odvození podmínky Mpembova jevu (vlivem přechlazení)

Nejprve na tomto místě pro přehlednost zopakujeme vztahy, které při odvození budeme potřebovat.

Celkové množství tepla Q , které bylo za daných podmínek odvedeno ze systému za čas τ , lze popsat Newtonovým zákonem ochlazování:

$$Q = \tau \alpha S \Delta T, \quad (1)$$

kde S je velikost styčné plochy, α součinitel prostupu tepla do okolí a ΔT rozdíl teplot (teplotní skok) na rozhraní.

Množství tepla, které je potřeba z vody o hmotnosti m a měrné tepelné kapacitě c odčerpat, aby snížila svou teplotu o ΔT , je

$$Q = mc\Delta T. \quad (2)$$

Aby se voda o počáteční teplotě $T_{\text{poč}}$ všechna přeměnila v led o teplotě T_{tuh} , musíme jí odebrat celkové teplo

$$Q_{\text{celk}} = mc(T_{\text{poč}} - T_{\text{tuh}}) + mL, \quad (3)$$

kde L je měrné skupenské teplo tuhnutí vody a veličiny m , c mají opět význam hmotnosti a měrné tepelné kapacity vody.

Úpravou vztahů (1) a (2) jsme na straně 30 získali diferenciální rovnici

$$m c dT = -d\tau \alpha S (T - T_{\text{mraz}}),$$

v níž záporné znaménko vyjadřuje skutečnost, že je-li okamžitá teplota T vody vyšší, než je teplota okolí T_{mraz} , dochází k úniku tepla z vody do okolí.

Řešení této diferenciální rovnice při vyjádření času τ potřebném k dosažení teploty T a s počáteční podmínkou pro původně horkou vodu $T(0) = T_{\text{poč}}^{\text{H}}$ je

$$\tau = \frac{mc}{\alpha S} \ln \left(\frac{T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}}}{T - T_{\text{mráz}}} \right).$$

Nás zajímá čas τ_1^{H} potřebný k ochlazení vody na teplotu $T_{\text{přech}}^{\text{H}}$, tedy

$$\tau_1^{\text{H}} = \frac{mc}{\alpha S} \ln \left(\frac{T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}}}{T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}}} \right).$$

Za čas τ_1^{H} bylo odevzdáno teplo

$$mc(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{H}}).$$

S využitím vztahů (3) a (1) určíme zbývající teplo, které je třeba vodě odebrat:

$$Q_{\text{celk}} - mc(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{H}}) = \tau_2^{\text{H}} \alpha S (T_{\text{tuh}} - T_{\text{mráz}}),$$

po vyjádření času

$$\tau_2^{\text{H}} = \frac{mc(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{tuh}}) + mL - mc(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{H}})}{\alpha S (T_{\text{tuh}} - T_{\text{mráz}})},$$

a po úpravě

$$\tau_2^{\text{H}} = \frac{mc(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{tuh}}) + \frac{L}{c}}{\alpha S (T_{\text{tuh}} - T_{\text{mráz}})}.$$

Teď už tedy máme vyjádřený celkový čas, který je potřeba k úplnému ztuhnutí původně horké vody:

$$\tau^{\text{H}} = \tau_1^{\text{H}} + \tau_2^{\text{H}} = \frac{mc}{\alpha S} \left[\ln \left(\frac{T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}}}{T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mráz}}} \right) + \frac{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{tuh}}) + \frac{L}{c}}{(T_{\text{tuh}} - T_{\text{mráz}})} \right].$$

Analogicky dospějeme ke vztahům pro studenou vodu. Výskyt Mpembova jevu, tedy že původně teplejší voda zmrzla dříve, lze zapsat podmínkou

$$\tau^{\text{H}} < \tau^{\text{S}},$$

což po rozepsání znamená

$$\frac{mc}{\alpha S} \left[\ln \left(\frac{T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}}}{T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}}} \right) + \frac{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{tuh}}) + \frac{L}{c}}{(T_{\text{tuh}} - T_{\text{mraz}})} \right] < \frac{mc}{\alpha S} \left[\ln \left(\frac{T_{\text{poč}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}}}{T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}}} \right) + \frac{(T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{tuh}}) + \frac{L}{c}}{(T_{\text{tuh}} - T_{\text{mraz}})} \right].$$

Vydělením nerovnice kladnou konstantou $\frac{mc}{\alpha S}$, převedením na levou stranu a další úpravou získáme

$$\ln \left[\frac{(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}})(T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}})}{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}})(T_{\text{poč}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}})} \right] + \frac{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{S}})}{(T_{\text{tuh}} - T_{\text{mraz}})} < 0,$$

což může být přepsáno na tvar uvedený na straně 30:

$$\frac{(T_{\text{poč}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}})(T_{\text{přech}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}})}{(T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{mraz}})(T_{\text{poč}}^{\text{S}} - T_{\text{mraz}})} e^{\frac{T_{\text{přech}}^{\text{H}} - T_{\text{přech}}^{\text{S}}}{T_{\text{tuh}} - T_{\text{mraz}}}} < 1.$$

B Poznámky k experimentům s aparaturou THMSG 600

Následuje popis několika zkušeností sebraných při zkoumání přechlazení vody.

Jednou z potíží byla snaha o zajištění co možná největší reprodukovatelnosti experimentů. Původně byla k dispozici pouze improvizovaná nádobka z alobalu (obr. 31), která ovšem neměla rovné a pevné dno, takže tepelný kontakt s podložkou byl silně nedokonalý a proměnný.



Obrázek 31: Improvizovaná nádobka z alobalu

Jako slepá ulička se ukázala snaha využít bublinkové fólie, jejichž jednotlivé buňky byly vystřihovány a voda do nich zatahována, protože takto vzniklé kapsle měly tepelný kontakt s termoregulační podložkou ještě horší a navíc byl problém s měřením teploty.

Nakonec bylo přistoupeno k výrobě pevné a s ohledem na pracovní prostor co největší nádoby ze stříbra, které má výbornou teplotní vodivost.

Dalším problémem bylo měření teploty, protože konkrétní průběhy teplot závisí na umístění teplotních čidel. Postupně se ukázalo jako nejvhodnější umístit jedno čidlo u dna nádoby, kde voda v daném typu experimentů dosahuje nejnižších teplot, druhé zhruba doprostřed nádoby, kde voda zůstává nejdéle v kapalně fázi. Pomocí prvního čidla tedy lze dobře určit nejvyšší dosažené přechlazení, pomocí druhého čidla lze sledovat, zda voda už všechna zmrzla, nebo ještě ne.

Porovnáním naměřených dat s přímým pozorováním mrznutí a tání pomocí mikroskopu bylo opakovaně potvrzeno, že i když není teplotní čidlo přesně v místě M, kde se udrží kapalaná či tuhá fáze nejdéle, lze okamžik přechodu z dvofázového do jednofázového systému odhadnout podle inflexních bodů na teplotních křivkách. Odhad je tím přesnější, čím blíže místu M je čidlo umístěno. Vysvětlení: když je voda v kapalně fázi a odebíráme jí teplo, její teplota postupně klesá, dokud nezačne tuhnout. Když tuhne, vznikající led uvolňuje latentní teplo, které i přes odčerpávání tepla ze systému udržuje konstantní teplotu okolo 0 °C. Na konci mrznutí, když už je téměř všechna voda přeměněna v led a „dotuhují“ poslední zbytky, nestačí již uvolňované latentní teplo pokrýt „ztráty“ způsobované tokem tepla do chladiče. Teplota proto postupně začíná klesat a tento pokles se zrychluje spolu s tím, jak se čím dál menší zbytek kapaliny přeměňuje v led. Když je všechna voda ztuhlá, teplota dále klesá, ale pokles se zpomaluje spolu s tím, jak se teplota ledu

přibližuje teplotě chladiče.

Aby mezi jednotlivými experimenty nedocházelo k posunutí teplotních čidel, byla „stará“ voda vždy vyvařena a nová vstříknuta pomocí mikropipety. Během experimentu byla komora přikryta Petriho miskou, což zajišťovalo neměnné mikroklima neovlivňované například prouděním vzduchu v místnosti, ale zároveň to umožňovalo pozorovat vzorek pouhým okem nebo pomocí mikroskopu.

Kromě experimentů s destilovanou vodou byla provedena také kontrolní měření s jinými kapalinami. Protože tato měření nebyla dělána systematicky a opakovaně, nejsou uvedena v hlavních kapitolách této práce. Přesto se zdá (bez záruky), že

- mléko (polotučné),
- voda z vodovodu (Fyzikální ústav v Cukrovarnické ulici v Praze),
- minerální voda obohacená o CO_2 (Magnesia perlivá),
- roztok NaCl (konkrétně byl použit roztok s koncentrací 0,2 mol/litr),
- „superčistá“ H_2O (několikrát destilovaná + filtrovaná reversní osmózou + deionizovaná + ozářená tvrdým RTG zářením)²³

vykazují podobnou míru fluktuací dosahovaných přechlazení jako obyčejná destilovaná voda používaná v laboratoři. Při kontrolních měřeních nebyla u těchto kapalin objevena žádná zřetelná závislost dosaženého přechlazení na počáteční teplotě.

²³V zájmu korektnosti je třeba uvést, že podmínky v laboratoři, kde byla měření prováděna, nebyly kontrolovány tak pečlivě, jako v laboratoři, kde byla tato superčistá voda vyrobena. Pravděpodobně tedy při manipulaci s vodou, nádobou a teplotními čidly došlo k závažné kontaminaci této vody. Nicméně i přesto byla nejspíš kvalitnější, než „obyčejná“ destilovaná voda.

C Zamrzání potrubí

Zamrzají a praskají trubky s horkou vodou častěji než potrubí vedoucí vodu studenou?

Zdrojem informací pro tuto přílohu je článek [4].

Podle autora zmíněného článku se zdá být běžné (nebo to tak aspoň bylo v roce 1916, kdy článek vyšel), že potrubí s horkou vodou při zamrznutí praská častěji než potrubí se studenou vodou. Prý se říkalo, že poměr frekvencí je aspoň 4:1. Trubky se studenou vodou sice běžně zamrzaly, což způsobovalo snížení průtoku nebo úplné ucpání potrubí, ale zřídka jej doprovázelo roztrhnutí trubky.

Autor článku provedl sérii experimentů se skleněnými trubičkami rozličných velikostí,²⁴ které plnil jednak obyčejnou studenou vodou z vodovodu, jednak toutéž vodou, kterou ale nechal krátce předtím projít varem.

Z celkem asi 50 párů ponechaných na mraze prasklo 44 trubiček obsahujících převařenou vodu a pouze čtyři s vodou nepřevařenou.

Příčinou tohoto rozdílu se jevil být vzduch obsažený ve vodě, která neprošla varem, respektive jeho absence ve vodě převařené.

V dalších experimentech byly proto nejprve vařená i nevařená voda ponechány, aby dosáhly pokojové teploty. Až poté byly trubičky s vodou umístěny na mráz. Voda, která prošla předtím varem, dosahovala přechlazení několika stupňů Celsia a po náhlém zmrznutí vytvořila čirý led v celém objemu trubičky. Nevařená voda se naproti tomu zřetelně nepřechlazovala, tuhla postupně od krajů směrem dovnitř a led byl plný bublinek vzduchu a bílý. V centrální části se tento led zdál být vlivem velkého množství bublinek poněkud „rozbředlý“ či „houbovitý“.

²⁴Průměr trubiček byl okolo 1 cm, na jednom konci byly uzavřené.

Pro ověření byla ještě srovnávána voda nepřevařená s vodou, která sice prošla varem, ale potom byla znovu obohacena o vzduch. Tyto experimenty potvrdily důležitý vliv rozpuštěného vzduchu na tvorbu a vlastnosti ledu v trubičkách.

Autor zmíněného článku učinil závěr, že vzduch rozpuštěný ve vodě může oddálit roztržení trubky, nebo mu dokonce zabránit. Vysvětlení spatřoval ve zvýšené schopnosti „bublinkatého“ ledu uvolňovat mechanické napětí postupně, tedy nikoliv najednou roztržením trubky. Na postupném uvolňování mechanického napětí se má nejvíce podílet střední část trubky, protože zůstává nejdéle a nejvíce tekutá. Určitý vliv by mohly mít také „vzduchové polštářky“ rozptýlené v celém objemu ledu.

Literatura

- [1] AUERBACH, DAVID. Supercooling and the Mpemba effect: When hot water freezes quicker than cold. *Am. J. Phys.*, October 1995, vol. 63, iss. 10, pp. 882–885.
- [2] BARTOVSKÁ, L. – ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [online 2006]. URL: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/marangoniho_efekt.html>.
- [3] BREWER, A. W. – PALMER, H. P. Freezing of Supercooled Water. *Proc. Phys. Soc. B*, September 1951, vol. 64, iss. 9, pp. 765–773.
- [4] BROWN, F. C. The Frequent Bursting of Hot Water Pipes in Household Plumbing Systems. *Phys. Rev*, November 1916, vol. 8, iss. 5, pp. 500–503.
- [5] CHAPLIN, MARTIN. *Water Structure and Behavior*. [online 2006]. URL: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/explan4.html#mpemba>>.
- [6] CRC PRESS. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd edition. CRC Press, 2001. ISBN 08-4930-482-2.
- [7] DEMO, PAVEL. Ještě jednou o zamrzání horké vody. *Vesmír*, červenec 2003, roč. 82, č. 7, s. 375.
- [8] JENG, MONHWEA. *Can hot water freeze faster than cold water?*. [online 2006]. URL: <http://math.ucr.edu/home/baez/physics/General/hot_water.html>.
- [9] JENG, MONHWEA. The Mpemba effect: When can hot water freeze faster than cold?. *Am. J. Phys.*, June 2006, vol. 74, iss. 6, pp. 514–522.

- [10] KATZ, J. I. *When hot water freezes before cold*. [online 2006]. URL: <http://arxiv.org/PS_cache/physics/pdf/0604/0604224.pdf>.
- [11] MFF UK v PRAZE. *FyzWeb: Fyzikální odpověd na (Kde zmrzne voda dřív?)*. [online 2006]. URL: <<http://fyzweb.cuni.cz/odpovedna/indexprn.php?od=38&kolik=1&kategorie=termodynamika+a+statistika>>.
- [12] MFF UK v PRAZE. *FyzWeb: Fyzikální odpověd na (Mpembův jev)*. [online 2006]. URL: <<http://fyzweb.cuni.cz/odpovedna/index.php?od=9&kolik=1#vysledky>>.
- [13] MATSUMOTO, M. – SAITO, S. – OHMINE, I. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, March 2002, vol. 416, pp. 409–413.
- [14] MPEMBA, E. B. – OSBORNE, D. G. Cool?. *Phys. Educ.*, 1969, vol. 4, pp. 172–175.
- [15] SHARPE, KATHRYN. *Investigation of the Effects of Temperature Variation on Freezing Speed: Does Hot Water Freeze Faster Than Cold Water?*. [online 2006]. URL: <<http://www.math.udel.edu/~rossi/Math512/ice.pdf>>.
- [16] SNOWMAKERS S.R.O. *O výrobě sněhu*. [online 2006]. URL: <<http://www.snowmakers.cz>>.
- [17] WALKER, JEARL. The Amateur Scientist: Hot water freezes faster than cold water. Why does it do so?. *Sci. Am.*, 1977, vol. 37, n. 3, pp. 246–257.
- [18] WOJCIECHOWSKI, B. – OWCZAREK, I. – BEDNARZ, G. Freezing of Aqueous Solutions Containing Gases. *Cryst. Res. Technol.*, 1988, vol. 23, iss. 7, pp. 843–848.