

# Karakteristična svojstva i materijalne anomalije vode

---

**Kljajić, Matija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Civil Engineering / Sveučilište u Rijeci, Građevinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:157:656239>

*Rights / Prava:* [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Civil Engineering - FCERI Repository](#)



image not found or type unknown

**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
GREDEVINSKI FAKULTET**

**Matija Kljajić**

**Karakteristična svojstva i materijalne anomalije vode**

**Završni rad**

**Rijeka, 2022.**

**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
GRAĐEVINSKI FAKULTET**

**Preddiplomski sveučilišni studij**

**Hidromehanika**

**Matija Kljajić**

**JMBAG: 0114030822**

**Karakteristična svojstva i materijalne anomalije vode**

**Završni rad**

**Rijeka, studeni 2022.**

## **IZJAVA**

Završni rad izradio sam samostalno, u suradnji s mentorom i uz poštivanje pozitivnih građevinskih propisa i znanstvenih dostignuća iz područja građevinarstva. Građevinski fakultet u Rijeci je nositelj prava intelektualnog vlasništva u odnosu na ovaj rad.

---

Matija Kljajić

U Rijeci, 07.11.2022.



## **Sažetak:**

U ovom radu su kroz primjere objašnjene karakteristike vode, te razna ponašanja vode u stacionarnom stanju i u gibanju. Također je objašnjen oblik i spoj molekule vode i specifično ponašanje vode radi sastava molekule.

Kroz razne literature, grafove i slike prikazane su anomalije svojstva vode, te se rad fokusira na njezine materijalne anomalije.

Rad pokazuje kako je voda sve osim jednostavna tekućina i koliko se razlikuje od ostalih tekućina, a tako i od svojih varijacija.

Ključni pojmovi: svojstva vode, karakteristike vode, molekula vode, anomalije vode

## **Summary:**

In this thesis, the characteristics of water and various behaviors of water in a stationary state and in motion are explained through many examples. The shape and composition of the water molecule and the specific behavior of water due to the composition of the molecule are also explained.

Through various literature, graphs and pictures, anomalies of the properties of water are shown, and the paper focuses on its material anomalies.

The work shows how water is anything but a simple liquid and how different it is from other liquids, as well as from its variations.

Keywords: water properties, water characteristics, water molecule, water anomalies

# Sadržaj:

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. SVOJSTVA VODE I NJENE KARAKTERISTIKE</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1 Masa težina i gustoća</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2 Tlak i prijenos sila</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 Varijacija tlaka u stacionarnom fluidu.....	9
2.2.2 Uzgon i Arhimdeov zakon.....	11
2.2.3 Varijacije tlaka tekućine u pokretu.....	12
2.2.4 Tlak u plinu .....	13
<b>2.3 Temperatura i toplina</b> .....	<b>14</b>
2.3.1 Površinsko i volumno rastezanje.....	15
2.3.2 Promjena agregatnog stanja i latentna toplina.....	16
2.3.3 Toplinski kapacitet.....	18
2.3.4 Toplinsko zračenje.....	20
<b>2.4 Stišljivost tekućina</b> .....	<b>20</b>
<b>2.5 Viskoznost</b> .....	<b>23</b>
<b>2.6 Površinska napetost i kapilarnost</b> .....	<b>24</b>
2.6.1 Naponski skok preko zakrivljene granice .....	27
2.6.2 Kontaktni kut i kvašenje .....	28
2.6.3 Kapilarnost .....	29
<b>2.7 Energija</b> .....	<b>32</b>
2.7.1 Unutarnja energija .....	32
2.7.2 Kinetička energija .....	33
2.7.3 Potencijalna energija.....	33
2.7.4 Ukupna energija .....	34
2.7.5 Rad zatvorenog sustava .....	35
2.7.6 Entalpija.....	35
2.7.7 Otvoreni termodinamički sustav .....	36
2.7.8 Protjecanje kroz sustav .....	38
2.7.9 Izobarno zagrijavanje .....	39
2.7.10 Termodinamički procesi .....	41
2.7.11 Politropa.....	44
2.7.11 Kružni procesi .....	45
2.7.12 Drugi termodinamički zakon .....	46
2.7.13 Entropija .....	48

<b>3. STRUKTURA MOLEKULE VODE.....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 Voda, usamljeni par.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Elektronska struktura vode .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Reaktivnost vode.....</b>	<b>58</b>
<b>4. ANOMALIJE SVOJSTVA VODE.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Materijalne anomalije vode.....</b>	<b>67</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>86</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>87</b>



## Popis slika i tablica

### Popis slika

1. Međunarodna standardna atmosfera: promjene tlaka zraka, temperature, gustoće zraka i brzine zvuka s visinom u Zemljinj atmosferi, [1]
2. Gustoća tekućine, proširenje vrijednosti do nule, [1]
3. Prikaz djelovanja tekućine na površinu, [1]
4. Manometar s Bourdonovom cijevi, [1]
5. Ravnoteža sila u okomitom smjeru za cilindrični stupac tekućine konstantne gustoće, [1]
6. Balon na vrući zrak: (A) fotografija i (B) shematski prikaz, koji pokazuju da se neto sila na balon izračunava kao razlika između gravitacijske sile i sile uzgona, [1]
7. Strujanje kroz Venturijevu cijev, [1]
8. Prijenos sila kroz plinove: a) unutarnji tlak. b) djelovanje vanjskih sila.  
c) posmično tečenje, [2]
9. Tekućina između hladnog i toplog zida, [1]
10. T-Q dijagram za vodu, [2]
11. Cilindrična posuda s tekućinom, [3]
12. Granica tekućine i plina, [1]
13. Shematska ilustracija sferičnog tekućeg mjehurića okruženog plinom, [1]
14. Shematski prikaz ravnoteže vertikalne sile na polukuglastom dijelu tekućeg mjehurića suspendiranog u plinu, [1]
15. Shematski dijagrami tekućine u dodiru s krutinom i plinom, [1]
16. Kapilarni rad u čvrstoj cijevi, [1]
17. Shematski dijagram dizanja tekućine u pukotinu uslijed kapilarnog djelovanja, [1]
18. Rad termodinamičkog sustava, [2]
19. Punjenje otvorenog termodinamičkog sustava, [2]
20. Protočni otvoreni termodinamički sustav uz izmjenu toplinskog toka i mehaničke snage, [2]

21. Najjednostavniji termodinamički sustav, [2]
22. Vrste termodinamičkih procesa, [2]
23. Carnotov kružni proces, [2]
24. Prikaz vanjskih elektrona, [4]
25. Prikaz djelomično pozitivnih atoma vodika i djelomično negativnog atoma kisika, [4]
26. Jednostavan prikaz molekule vode, [4]
27. Točniji prikaz molekule vode, [4]
28. Simetrija vode, [4]
29. Usamljeni parovi kao razmazani električni naboj, [4]
30. Elektrostatički potencijal vode, [4]
31. Distribucija vodnog naboja, [4]
32. Približan oblik i raspored naboja vode, [4]
33. Energetski dijagram za savijanje i istezanje vode, [4]
34. Van der Waalsovi radijusi, [21]
35. Hijerarhija anomalnih svojstava vode, [38]
36. Anomalijska svojstva tekuće vode povezanih s temperaturom, [4]
37. Molni udjeli smjese  $H_2O / D_2O$ , [4]
38. Anomalija izotopa volumena za led, [67]
39. Topivost plemenitih plinova, [94]
40. Henryeve konstante za plemenite plinove, [4]
41. Dipolni momenti i dielektrične konstante, [4]
42. Promjene dielektričnosti s temperaturom, [4]
43. Točka izopermitivnosti, [90]
44. Dielektrična konstanta i njezin koeficijent tlaka, [4]
45. Dielektrična konstanta pri 33 MPa, [95]
46. Usklađeno kvantno tuneliranje protona unutar heksamera, [4]

47. Električna vodljivost i koncentracija vodikovih iona, [4]
48. Otpornost vode, [4]
49. Vodljivost na 0 °C, [4]
50. Promjena pKa za drugu ionizaciju fosforne kiseline, [4]
51. Promjena O-O udaljenosti najbližeg susjeda, [103]
52. Dvostruka derivacija tlaka  $\kappa_T$ , [108]
53. Električni otpor prema potencijalu pokazuje negativni diferencijalni otpor, [111]

## **Popis tablica**

1. Vrijednosti temperature, promjene temperature, tlaka i gustoće zraka slojeva atmosfere, [1]
2. Koeficijent toplinskog širenja za neke tekućine pri sobnoj temperaturi, [2]
3. Latentne topline vode, [2]
4. Specifični toplinski kapacitet nekih čvrstih tijela i kapljevina, [2]
5. Specifični toplinski kapacitet nekih plinova, [2]
6. Koeficijent volumne dilatacije i modul volumne elastičnosti na različitim temperaturama, [3]
7. Vrijednosti površinske napetosti za različite fluidne sustave na sobnoj temperaturi, [1]

## **1. UVOD**

Tema završnog rada su karakteristična svojstva i materijalne anomalije vode. Iako je voda sve prisutna te bi se radi toga mogla smatrati najjednostavnijom tekućinom, to je daleko od istine jer se ponaša drugačije od svih ostalih tekućina, što će se dokazati u ovom radu.

Čovjek u svakodnevnom životu ne primjećuje anomalije vode, ali se istraživanjem pokazalo da su one konstantno prisutne. Najzamjetnije anomalije događaju se zimi kada je voda u čvrstom obliku, odnosno kada susrećemo led.

Led u isto vrijeme može biti i ljepljiv i sklizak, ako čovjek hoda po ledu mora paziti na to da se ne posklizne, a također mora paziti da zaleđene predmete ne dira golom kožom jer bi se mogao "zaljepiti" za iste, te zadobiti teže ozljede.

U prvom poglavlju objašnjavaju se važne karakteristike vode, koje se odnose na vodu u stacionarnom i u stanju gibanja, te njihove razlike. Također odnos vode sa ostalim tvarima, ali i odnos vode sa samom sobom u različitim agregatnim stanjima. O stišljivosti vode, viskoznosti, površinskoj napetosti i kapilarnosti, i o vodi kao mediju za prijenos energije, te o energiji same vode.

U drugom poglavlju objašnjava se molekularna struktura vode, odnosno spoj atoma vodika i atoma kisika. Prikazati će se modeli molekule vode od jednostavnijih, pa do kompliciranijih koji bolje prikazuju stvarnu molekulu vode. U ovom poglavlju će se također pokazati da anomalije vode počinju već u samoj građi molekule vode. Objasniti će se što je voda te postojanje teške i super teške vode.

U trećem ujedno i zadnjem poglavlju objašnjavaju se anomalije svojstva vode te materijalne anomalije vode. Nabrojati će se anomalije vodene faze, anomalije gustoće vode, materijalne anomalije vode, termodinamičke anomalije vode i fizičke anomalije vode, te će se materijalne anomalije vode detaljnije objasniti.

## 2. SVOJSTVA VODE I NJENE KARAKTERISTIKE

Kako bismo se pozabavili zanimljivim problemima protoka u biologiji, okolišu, mehaničkim uređajima, transportnim sustavima, atletskoj opremi i mnogim drugim važnim uređajima i sustavima, naš prvi korak mora biti dogovor o zajedničkom jeziku i skupu simbola koji će se koristiti u definiranju temeljnih svojstva fluida i uloga tih svojstava u mehanici fluida. U ovom poglavlju ćemo razlikovati svojstvo fluida, definirano kao karakteristika materijalne strukture fluida, od svojstva protoka, čija je vrijednost djelomično određena načinom na koji se fluid kreće. Boja fluida je čisto svojstvo fluida, dok je brzina fluida čisto svojstvo protoka. Gustoća, tlak, temperatura, i viskoznost tekućine, su svojstva protoka čije precizne vrijednosti ovise o prirodi tekućine i vrsti protoka.

### 2.1 Masa težina i gustoća

Masa objekta definirana je kao mjera njegovog otpora ubrzanju, odnosno otpora promjeni brzine. Za objekt fiksne mase, odnos između ubrzanja,  $a$ , sile,  $F$ , i mase,  $M$ , dan je drugim Newtonovim zakonom:

$$F = Ma \quad (1)$$

Masa se najčešće mjeri u kilogramima (kg).

Težina predmeta,  $W$ , je veličina sile koja djeluje na predmet uzrokovana gravitacijskim poljem Zemlje. Dakle, težina je definirana prethodnom jednačinom. Ako je ubrzanje gravitacije  $g$ , težina mase  $M$  je:

$$W = Mg \quad (2)$$

Težina ima iste dimenzije kao i sila pa se izražava u jedinicama Newton (N).

Specifičnom težinom ( $\gamma$ ) naziva se fizička veličina koja prikazuje raspodjelu težine po volumenu. Specifična težina homogene tekućine može se odrediti iz omjera između težine tijela  $G$  (kp) i njegova volumena

$$\gamma = \frac{G}{V} \frac{N}{m^3} \quad (3)$$

Specifična težina destilirane vode na 4 °C jest,  $\gamma = 9807 \text{ N/m}^3 = 1000 \text{ kp/m}^3$ .

Specifična težina obične čiste vode gotovo je ista kao destilirane vode. Kod morske vode je  $\gamma = 100 \text{ do } 101 \cdot 10^2 \text{ N/m}^3 = 1020 \text{ do } 1030 \text{ kp/m}^3$  a samo u posebnim slučajevima je  $\gamma = 103 \cdot 10^2 \text{ N/m}^3 = 1050 \text{ kp/m}^3$ .

Masa i težina ovise o količini materijala u objektu ili sustavu. U slučaju tekućine, težina ovisi o tome opisuje li se količina vode u bazenu ili u šalici čaja, ili zraka u automobilskoj gumi ili u balonu na vrući zrak, [1]. Svojstva fluida koja ovise o količini fluida u sustavu nazivaju se "ekstenzivna svojstva". Težina volumena tekućine je ekstenzivno svojstvo. Ako je ekstenzivno svojstvo podijeljeno s ukupnom masom u sustavu, rezultat je intenzivno svojstvo, tj. svojstvo po jedinici mase. Ekstenzivna i intenzivna svojstva su oboje uobičajeni u termodinamici. U mehanici fluida, gdje ukupna masa fluida obično nije relevantna, obično koristimo intenzivna svojstva definirana po jedinici volumena.

U ovom tekstu se općenito koriste velika slova (i rimska i grčka) za predstavljanje ekstenzivnih svojstava i mala slova za predstavljanje intenzivnih svojstava. Dakle, velikim slovom predstavljaju se svojstva koja ovise o opsegu fluidnog sustava, a malim slovom predstavljaju se svojstva koja ne ovise o opsegu fluidnog sustava.

Tekućine se razlikuju po svojoj otpornosti na ubrzanje proporcionalno njihovoj gustoći. Gustoća tekućine,  $\rho$ , može se odrediti dijeljenjem mase uzorka te tekućine po svom volumenu  $V$ :

$$\rho = M/V \quad (4)$$

Gustoća ima dimenzije  $\{M L^{-3}\}$  i jedinice skraćeno kao  $\text{kg/m}^3$  ili  $\text{lbf/ft}^3$ .

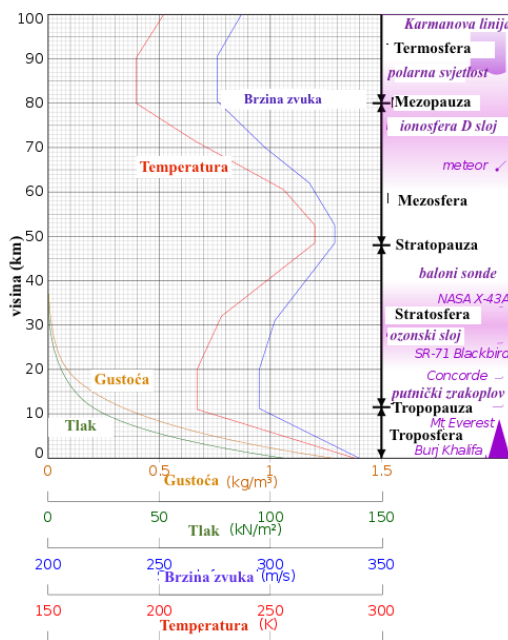
Recipročna vrijednost gustoće naziva se specifični volumen,  $\nu$ :

$$\nu = 1/\rho \quad (5)$$

Kao termodinamičko svojstvo fluida, gustoća ima određenu numeričku vrijednost definiranu tlakom i temperaturom fluida. Ovaj odnos je izražen jednačinom stanja. Budući da su tlak i temperatura funkcije položaja i vremena u protoku, gustoća također mora biti funkcija položaja i vremena. Stoga su gustoća, tlak i temperatura svojstva

protoka. U tekućinama, gustoća obično ostaje gotovo konstantna u cijelom području protoka. U plinovima, međutim, gustoća često značajno varira.

Na slici 1. i tablici 1. pokazane su promjene temperature i tlaka sa promjenom nadmorske visine [1].



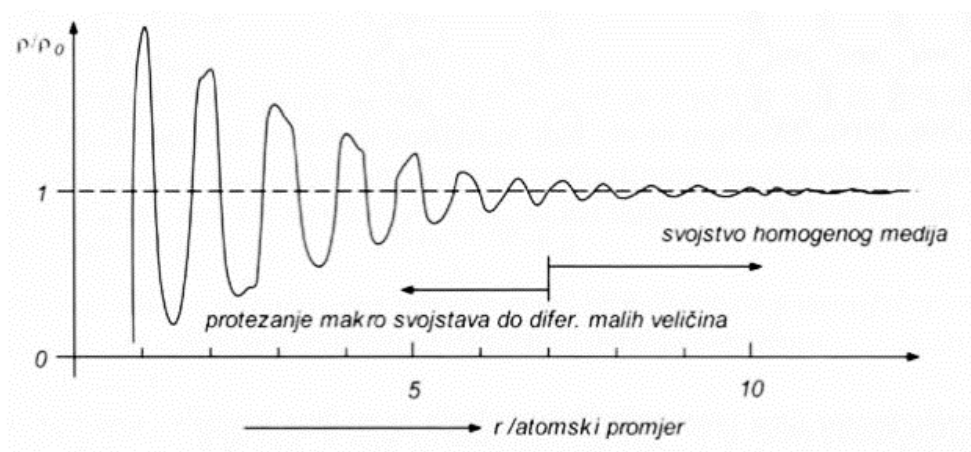
Slika 1: Međunarodna standardna atmosfera: promjene tlaka zraka, temperature, gustoće zraka i brzine zvuka s visinom u Zemljinjoj atmosferi [1]

Tablica 1: Vrijednosti temperature, promjene temperature, tlaka i gustoće zraka slojeva atmosfere [1]

Sloj	Atmosferski sloj	Nadmorska visina h (km)	Promjena temperature (°C/km)	Temperatura na dnu sloja T (°C)	Tlak zraka na dnu sloja p (hPa)	Gustoća zraka na dnu sloja ρ (kg/m <sup>3</sup> )
0	troposfera	0 - 11	- 6,5	15	1 013,25	1,225
1	tropopauza	11 – 22	0	- 56,5	226,32	0,3639
2	stratosfera	20 – 32	+ 1,0	- 56,5	54,749	0,0880
3	stratosfera	32 – 47	+ 2,8	- 44,5	8,680 2	0,0105
4	stratopauza	47 – 51	+ 0,0	- 2,5	1,109 1	0,002 0
5	mezosfera	51 – 71	- 2,8	- 2,5	0,669 39	
6	mezosfera	71 – 84,852	- 2,0	- 58,5	0,039 564	
7	mezopauza	od 84,852	—	- 86,28	0,003 734	



Smanjivanjem volumena uzorka, sve dok volumen ne dosegne razinu razmaka molekula, gustoća će ostati konstantna, slika 2. Ovisno o tome koliko je molekula tvari zahvaćeno uzorkom tada omjer  $\rho=m/V$  počinje varirati. Razmak molekula vode je odprilike 10-Hcm, tako da razmak molekula nije beskonačno mali, te je očito da je voda sve prije nego li kontinuum, tj. neprekinuta sredina, [2].



Slika 2: Gustoća tekućine, proširenje vrijednosti do nule [2]

U mehanici kontinuuma koristi se diferencijalni račun u kojem je potrebno poznavati vrijednosti svih polja u točkama prostora. Stoga se realna materijalna sredina zamjenjuje kontinuumom, tj. modelom neprekinute sredine, na način da se sva svojstva iz homogenog volumena makro dimenzija ekstrapoliraju do diferencijalno malog [2].

Primjenom ovog načela, masa tijela se izračunava integriranjem:

$$m = \int_V \rho dV \quad (6)$$

gdje je  $\rho$  gustoća određena u svim točkama prostora koji zauzima tijelo, tj. gustoća je polje u materijalnom kontinuumu [2].

Mol je jedinica mjere za količinu tvari u SI sustavu mjernih jedinica. Jedan mol sadrži toliko jednakih čestica - jedinki (molekula, atoma, elektrona, iona i sl.) koliko atoma ima u 12 grama izotopa ugljika  $^{12}\text{C}$  [2].

Treba razlikovati masu i količinu tvari jer se te dvije proporcionalne veličine, bitno razlikuju.

Veza između količine tvari i mase je:

$$\eta = m/M [\text{Mol}] \quad (7)$$

gdje je:

$\eta$  — količina tvari u [mol]

$m$  — masa tvari u [kg]

$M$  — molarna ('molekularna') masa u [kg/mol].

Tako npr. količini tvari vodika od 1 mola odgovara masa vodika 0,002016 kg, dok molarna masa vode kod 25 °C iznosi 0,018015 kg/mol [2].

Molarna masa izračunava se iz atomskog sastava molekula. Npr. za vodu u kojoj se molekula vode sastoji od dva atoma vodika i jednog atoma kisika, molarna je masa jednaka zbroju molarne mase dvaju atoma vodika i jednog atoma kisika:  $2 * 1,008 + 16,00 = 18,016$  [g/mol] [2].

Iz definicije mola je jasno da molovi svih tvari sadrže isti broj jedinki. Pokusom je utvrđeno da broj jedinki u jednom molu iznosi  $N_A$  koji se naziva Avogadrovim brojem, [2].

A. Avogadro je 1811. g. objavio pretpostavku da je molarni volumen  $v_m$ , pri istoj temperaturi i tlaku za različite plinove jednak te da sadrži jednak broj molekula [2]. Vrijednost Avogadrovog broja je:

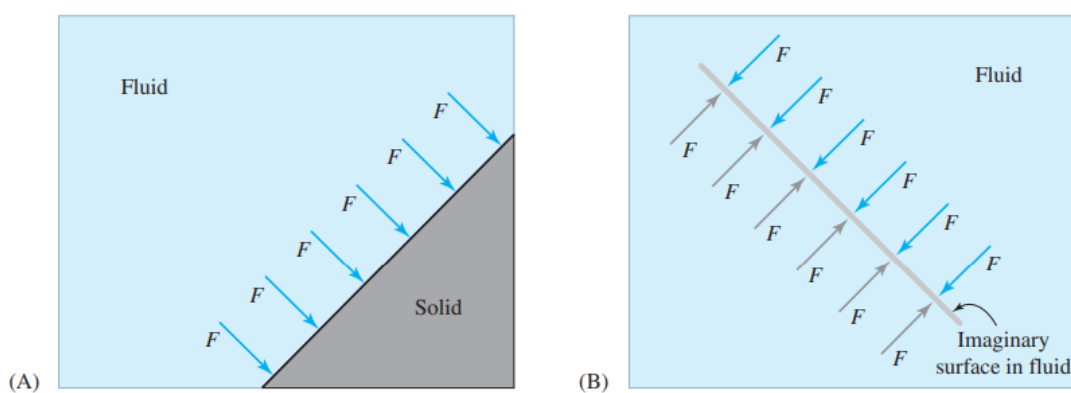
$$N_A = 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Molarni volume se može izraziti formulom:

$$um = V/\eta \quad (8)$$

## 2.2 Tlak i prijenos sila

Sve tekućine sastoje se od energetskih molekula u pokretu. Kad se te molekule sudare s plohom djeluju normalnom i tangencijalnom silom na plohu zbog promjene u količini gibanja molekula koje se sudaraju. Budući da su rezultirajuće površinske sile od kritične važnosti u svim problemima mehanike fluida, važno je da ih inženjeri mogu kvantificirati. U ovom odjeljku fokus je na normalnoj sili kojom tekućina djeluje na površinu. Ova normalna sila postoji u tekućinama u mirovanju i kretanju, dok tangencijalne (posmične) sile postoje samo za tekućine u gibanju, Slika 3., [2].



Slika 3: Prikaz djelovanja tekućine na površinu (Solid označava čvrsto tijelo; Fluid označava tekućinu) [1]

Tekućine vrše pritisak na bilo koju površinu s kojom dolaze u dodir: (A) Tekućina koja djeluje silom normalnom na čvrstu površinu, te (B) tekućina koja djeluje tlačno na zamišljenu unutarnju površinu. Treba imati na umu da sila koja djeluje na tekućinu iznad i desno od zamišljene površine jednaka je i suprotna sili kojom djeluje tekućina ispod i lijevo od te iste površine, Slika 3.

Tekućine i plinovi ne mogu izazvati vlačna naprezanja, odnosno naprezanja mogu biti vlačna u samoj kapljevini, ali ih ona ne može izazvati, što se može potvrditi jednostavnim pokusom [1, 2].

Staklena cijev debljih stijenki (koja je s jedne strane zatvorena, a s druge ima ventil) djelomično se napuni vodom, tako da ostane manji neispunjeni volumen iz kojeg se isiše zrak, te se tako iznad vode stvori mjehur vodene pare. Potom se cijev lagano

zagrije, tako da voda proдре u cijeli volumen. Nakon hlađenja cijevi do početne temperature, mjehur pare se više ne pojavljuje, a voda ostaje u rastegnutom stanju, tako da zauzima cijelu cijev. Daljnjim hlađenjem voda naglo prelazi u mnoštvo sitnih mjehurića po cijelom volumenu cijevi, koji se zbog sile uzgona počinju uzdizati i skupljati u mjehur iznad vode [2].

Iz ovog pokusa zaključuje se da je normalna sila kojom fluid djeluje na površinu uvijek tlačna, tj. usmjerena je u površinu. Najlakše je zamisliti ovu silu kao djelovanje tekućine na realnu fizičku površinu, ali također je važno shvatiti da normalna sila djeluje na svaku površinu s kojom dođe u kontakt, kao što je prikazano na slici 3. Na imaginarnom prikazu unutarnje površine, tekućina s jedne strane površine djeluje normalnom silom na tekućinu s druge strane i obrnuto.

Tlak  $p$  na ravnu površinu definiran je kao tlačna normalna sila kojom tekućina djeluje na površinu,  $F$ , podijeljena s površinom,  $A$ . Tako pišemo:

$$p = F/A \quad (9)$$

i primijenjujemo konvenciju da je tlak pozitivna veličina. Jednadžba (9) definira prosječni tlak koji djeluje na površinu. Odgovarajuće uobičajene jedinice su Newton po kvadratnom metru [ $N/m^2$ ], također poznati kao Pascal (Pa).

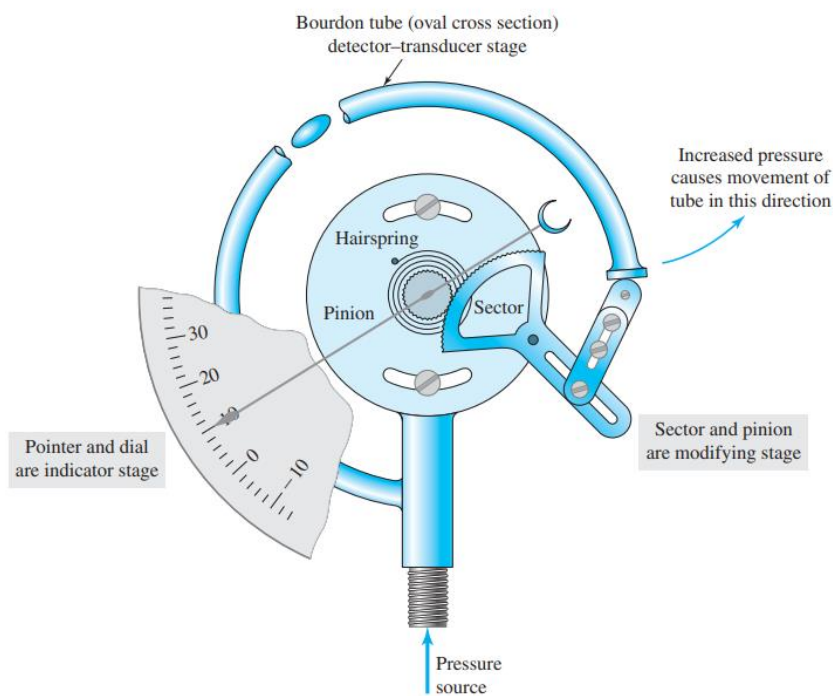
Tlak definiran u jednadžbi (9) je apsolutni tlak, koji može imati bilo koju pozitivnu vrijednost. Upotreba oznake "psia" označava brojčanu vrijednost za tlak koji je apsolutni tlak, mjeren u jedinicama skraćenim lbf/in<sup>2</sup>.

U vakuumu nema molekula tekućine koje bi djelovale silom na površinu. Stoga je apsolutni tlak u savršenom vakuumu jednak nuli. Kao što je ranije spomenuto, standardni atmosferski tlak na razini mora je 1 atm = 101300 Pa = 2116 lbf/ft<sup>2</sup> = 14,7 psia. Ostale uobičajene jedinice koje se koriste za tlak u raspravi o atmosferi su torr (760 torr = 1 atm) i bar (1 bar = 100 000 = 10<sup>5</sup> Pa).

Apsolutni tlak se definira i mjeri u odnosu na savršeni vakuum. Tlak korišten u jednadžbi stanja uvijek je apsolutni tlak.

U većini slučajeva mjerenje tlaka provodi se usporedbom nepoznatog tlaka s okolnim tlakom. To rezultira očitanjem onoga što se naziva mjerni tlak [1].

Mjerač zatim reagira na razliku dva tlaka. Očitavanje tlaka napravljeno na ovaj način daje nulu kada je nepoznati tlak jednak atmosferskom tlaku i -14,7 psi kada je nepoznati tlak savršeni vakuum, Slika 4. prikazuje uobičajeni mjerač tlaka. Tlak koji pokazuje uređaj predstavlja razliku između nepoznatog tlaka i tlaka okoline.



Slika 4: Manometar s Bourdonovom cijevi [1]

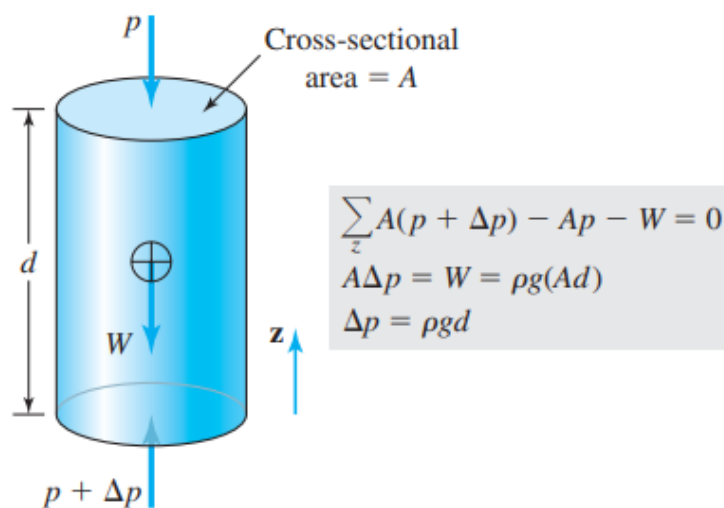
Tlak ispod atmosferskog tlaka naziva se podtlak (negativni manometarski tlak), a iznad atmosferskog nadtlak (pozitivni manometarski tlak). Najveća vrijednost podtlaka jednaka je  $-p_0$ , tj. jednaka je negativnom atmosferskom tlaku [1, 2].

### 2.2.1 Varijacija tlaka u stacionarnom fluidu

Svatko tko je letio avionom, popeo se na planinu ili bio pod vodom zna da je tlak u stacionarnoj tekućini u Zemljinom gravitacijskom polju funkcija visine. Što dublje plivate ili ronite, to je veći pritisak vode i popratna bol u ušima. Kabina zrakoplova pod tlakom održava samo određeni minimalni tlak na visini.

Budući da je taj tlak puno manji od vrijednosti razine mora, vaše uši mogu "puknuti" tijekom promjene tlaka karakteristične za polijetanje i slijetanje. Tlak u stacionarnoj tekućini, koji se naziva hidrostatski tlak, mijenja se s visinom. Hidro je zastarjela referenca na vodu, a statično znači mirovanje [1].

Koristeći sliku 5. i jednostavnu ravnotežu sila, može se pokazati da je tlak u točki unutar stacionarne tekućine izravno povezan s težinom stupca tekućine iznad te točke.



Slika 5. Ravnoteža sila u okomitom smjeru za cilindrični stupac tekućine konstantne gustoće [1]

To znači da je atmosferski tlak na razini mora od 14,7 psia (= 89,126 kg/m<sup>2</sup> = 101300 Pa) jednak težini cijelog stupca zraka u atmosferi iznad kvadratnog metra.

Korištenje slične ravnoteže sila na stupu tekućine ili druge tekućine konstantne gustoće u mirovanju, možemo izračunati promjenu u tlaku s dubinom pomoću formule:

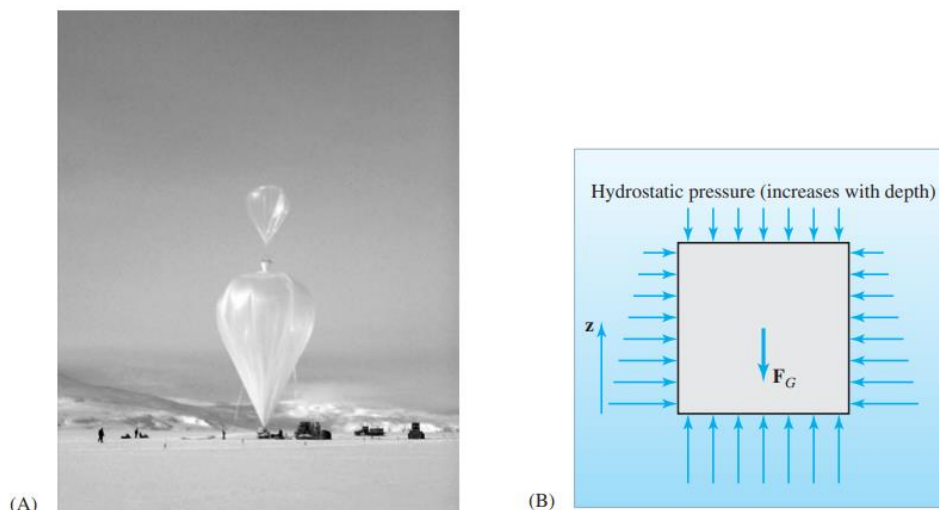
$$\Delta p = \rho g d \quad (10)$$

gdje je  $\Delta p$  povećanje tlaka na dnu stupca tekućine dubine  $d$ .

Odnos tlaka i dubine u tekućini promjenjive gustoće, kao što je zrak u Zemljinoj atmosferi je složenija od linearne relacije u jednadžbi (10) [1].

### 2.2.2 Uzgon i Arhimedov zakon

Porast hidrostatskog tlaka s dubinom u tekućini stvara neto silu na uronjeni objekt. Neto vertikalna sila koja djeluje na tijelo zbog hidrostatskog tlaka naziva se sila uzgona ili Arhimedova sila. Ravnoteža sila na objekt prikazana je na slici 6.



Slika 6: Balon na vrući zrak: (A) fotografija i (B) shematski prikaz, koji pokazuju da se neto sila na balon izračunava kao razlika između gravitacijske sile i sile uzgona [1]

Arhimedov princip kaže da sila uzgona,  $F_{uzgon}$ , djeluje u smjeru suprotnom od smjera gravitacijske sile,  $F_{gravitacija}$ , i ima veličinu jednaku težini istisnute tekućine, Slika 6. pokazuje da sila uzgona nastaje jer porast hidrostatskog tlaka s dubinom stvara neto hidrostatsku silu prema gore na površinu predmeta.

Budući da je gravitacijska sila na tijelo jednaka njegovoj težini, neto sila  $F_{net}$  na potopljeni objekt je razlika između njegove težine  $W_{obj}$  i težine istisnute tekućine  $W_{fluid}$  [1]. To jest, neto sila se može napisati kao:

$$F_{net} = F_{gravitacija} - F_{uzgon} = W_{obj} - W_{fluid} \quad (11)$$

Pozitivna vrijednost  $F_{net}$  predstavlja neto silu u smjeru gravitacijskog polja. Negativna vrijednost implicira da se objekt gura prema gore u suprotnom smjeru. Ovo se načelo može koristiti za procjenu sile uzgona koja djeluje na zagrijani volumen fluida uronjenog u sličan fluid. U ovom slučaju, sila uzgona je razlika u težini volumena vrućeg fluida i težine jednakog volumena okolne hladnije tekućine.

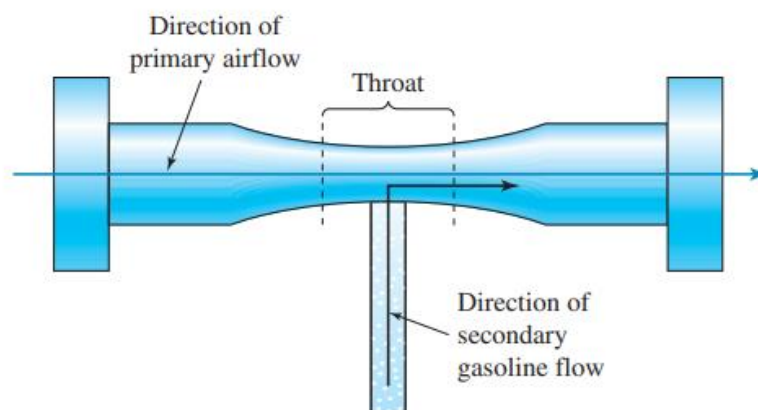
### 2.2.3 Varijacije tlaka tekućine u pokretu

U prethodnom podpoglavlju objašnjen je odnos tlaka i dubine stacionarnih tekućina. U ovom podpoglavlju objasniti će se odnos tlaka i brzine u fluidu koji se ravnomjerno kreće u odsutnosti bilo kakvih učinaka trenja. Za tekućinu stalne gustoće u gibanju na istoj visini, postoji obrnuti odnos između kvadrata brzine tekućine i tlaka. Uključujući učinak visine, odnos između tlaka, brzine i elevacije u dvije točke duž putanje čestice tekućine:

$$[p + \frac{1}{2}\rho V^2 + \rho gh]_1 = [p + \frac{1}{2}\rho V^2 + \rho gh]_2 \quad (12)$$

gdje je  $p$  tlak,  $\rho$  gustoća,  $V$  brzina,  $g$  sila gravitacije te  $h$  visina točke iznad referentne razine. Jednadžba (12) je verzija poznate Bernoullijeve jednadžbe. Dovoljno je prisjetiti se osnova fizike da se jednadžba može smatrati tvrdnjom očuvanja energije za česticu tekućine koja se giba bez ikakvih gubitaka zbog učinaka trenja.

Jednadžba (12) može se koristiti za razumijevanje rada Venturijeve cijevi, glatko oblikovano suženje kroz koje teče tekućina. Na mjestu minimalne površine u Venturijevoj cijevi, zvano grlo, tekućina ima veću brzinu i niži tlak. Stoga se Venturijeva cijev može koristiti za osiguranje usisavanja, kao u rasplinjaču benzinskog motora, Slika 7. Protok zraka u motor povlači gorivo u struju zraka zbog Venturi efekta [1].



Slika 7: Strujanje kroz Venturijevu cijev [1]



Dosadašnja rasprava o razlici tlaka u tekućini koji se kreće fokusira se na razlike tlakova koje proizlaze iz protoka tekućine. Također treba prepoznati da razlike u tlaku mogu potaknuti protok tekućine. Na primjer, vjetar nastaje relativno malim razlikama tlaka djelujući na velikim udaljenostima. Voda curi iz crijevi jer je pritisak na slavini veći od (atmosferskog) tlaka na otvorenom kraju cijevi [1].

Pumpe su dizajnirane za povećanje tlaka tekućine, omogućujući kretanje kroz sustav cjevovoda do mjesta s nižim tlakom. U većini situacija protoka, veličina razlike tlaka je važnija od stvarne vrijednosti samog tlaka. Karakteristike toka vode koja se kreće od dovoda na 50 psig do područja pri 0 psig bit će identično onima kod vode koja se kreće od dovoda pri 150 psig do područja na 100 psig [1].

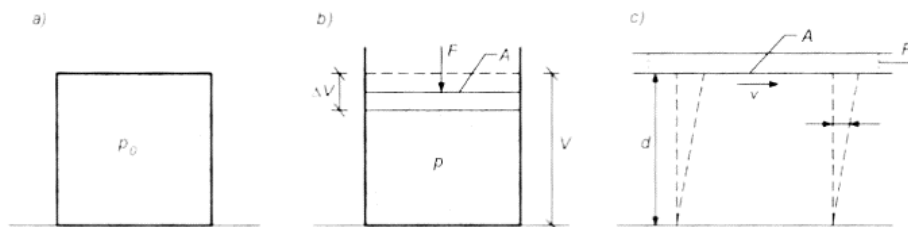
### 2.2.4 Tlak u plinu

Samo potpunim zatvaranjem u spremnik se može plinovitu fazu zadržati u željenom obliku, jer će se, uslijed potpunog kidanja međumolekularnih veza, molekule teže razbježati po cijelom prostoru [2].

Kao rezultat sudaranja molekula sa zidom, na stijenke posude u kojoj je zatvoren plin djeluje tlak plina, te ima, prema molekularno-kinetičkoj teoriji vrijednost:

$$p = \frac{1}{3} \eta_0 \overline{mu^2} \quad (13)$$

gdje je  $\eta_0$  broj molekula u jediničnom volumenu. To je unutarnji tlak koji je uzrokovan unutarnjom kinetičkom energijom plina. Djelovanje sile teže i vanjskih normalnih sila na plinovitu fazu slično je kao kod kapljevine, Slika 8. Sila teže povećava tlak plina za vrijednost hidrostatičkog tlaka koji je radi male gustoće često zanemariv [2].



Slika 8: Prijenos sila kroz plinove: a) unutarnji tlak. b) djelovanje vanjskih sila. c) posmično tečenje [2]

### 2.3 Temperatura i toplina

Temperatura  $T$  fluida je termodinamička varijabla stanja koja daje mjeru unutarnje energije fluida. Za tekućinu u ravnoteži, temperatura je proporcionalna srednjoj kinetičkoj energiji nasumičnog gibanja molekula. Temperatura je osnovna dimenzija u svim sustavima jedinica i često se izražava u jedinicama  $^{\circ}\text{C}$  Celzijeve temperaturne ljestvice i odgovarajuće apsolutne temperaturne ljestvice:

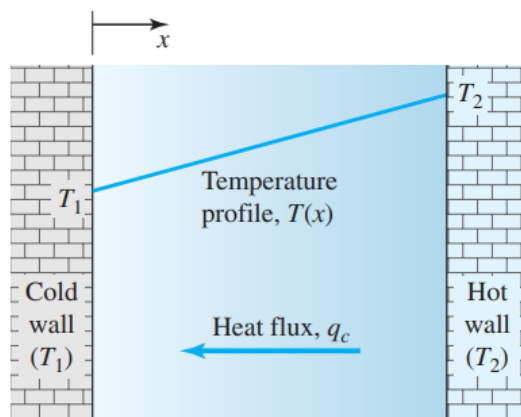
$$K = ^{\circ}\text{C} + 273,16$$

gdje je  $K$  (bez simbola stupnja) jedinica temperature u Kelvinovoj ljestvici. Temperatura koja se koristi u jednadžbama stanja i svih drugih termodinamičkih odnosa uvijek je apsolutna temperatura.

Gustoća, tlak i temperatura tekućine povezani su jedno s drugim, jednadžbom stanja. Iako sve tekućine također pokazuju određenu ovisnost gustoće o tlaku i temperaturi, jednadžba stanja tekućina se obično zamjenjuje pretpostavkom da je gustoća tekućine konstantna. Ovu aproksimaciju treba ispitati prije nego što se primijeni na određeni problem toka [1]. Na primjer, ako se aproksimacija konstantne gustoće primijeni na problem koji uključuje tekućinu s nametnutom temperaturnom varijacijom, analiza ne može predvidjeti tendenciju tople tekućine manje gustoće koja se diže kao odgovor na sile uzgona [1]. Zvučni valovi također nedostaju u modelu konstantne gustoće, budući da ti valovi inherentno uključuju promjene gustoće tekućine. Unatoč ovim nedostacima, pretpostavka konstantne gustoće je prikladna za mnoge protoke tekućina koji se susreću u mehanici fluida, a također i za plin koji teče malim brzinama [1].

Temperaturne razlike u tekućini uvijek su popraćene protokom topline molekularne vodljivosti. Razmatra se jednodimenzionalni tok topline u fluidu kao što je prikazano na Slici 9.

Neka  $q$  predstavlja toplinski tok ili brzinu kojom toplina prelazi preko površine paralelno sa zidovima po jedinici površine po jedinici vremena.



Slika 9: Tekućina između hladnog i toplog zida [1]

Empirijski se utvrđuje da je toplinski tok proporcionalan gradijentu temperature koji postoji u tekućini na mjestu površine, tj.  $q_c \propto -dT/dx$ . Predznak minus je neophodan jer toplina teče od vrućeg prema hladnom. Konstanta proporcionalnosti koja nedostaje u ovom izrazu naziva se toplinska vodljivost tekućine,  $k$ . Tako modeliramo odnos između toplinskog toka i temperaturng gradijenta:

$$q_c = -k \frac{dT}{dx} \quad (14)$$

gdje  $k$  ima dimenzije  $[N/(s \cdot K)]$ . Međutim, uobičajeno je koristiti definiciju džula [ $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$ ] za izražavanje  $k$  u jedinicama  $J/(m \cdot s \cdot K)$ . Jednadžba (14) poznata je kao Fourierov zakon provođenja topline [1].

### 2.3.1 Površinsko i volumno rastezanje

Površina nekog tijela proporcionalna je kvadratu, a volumen trećoj potenciji linearne dimenzije. Kako se svaka od dimenzija linearno rasteže, nije teško vidjeti da je koeficijent površinskog rastezanja  $\beta$  s temperaturom jednak dvostrukoj vrijednosti linearnog rastezanja:

$$\beta = 2\alpha$$

tj. vrijedi:

$$A = A_0(1 + \beta\Delta T) \quad (15)$$

a koeficijent volumenskog rastezanja jednak je trostrukoj vrijednosti linearnog rastezanja.

$$\gamma = 3\alpha$$

tj. vrijedi:

$$V = V_0(1 + \gamma\Delta T) \quad (16)$$

Prethodna razmatranja prikladna su za čvrsta tijela. U razmatranju kapljevine jedino volumensko toplinsko širenje ima smisla. Koeficijent toplinskog širenja kapljevine (Tablica 2.) je za red veličine veći nego kod čvrstih tijela, [2].

Koeficijent toplinskog širenja vode znatno se mijenja s temperaturom. Voda ima maksimalnu gustoću na temperaturi +4 °C, a počevši od ove temperature gustoća se smanjuje, bez obzira da li grijemo ili hladimo vodu [1,2].

To je poznata anomalija vode koja ima vrlo važne posljedice. Tako je voda hladnija od 4 °C rjeđa i lakša pa se diže prema površini. Na primjer, dok je površina nekih voda smrznuta, u dubini im je temperatura oko 4 °C [1,2].

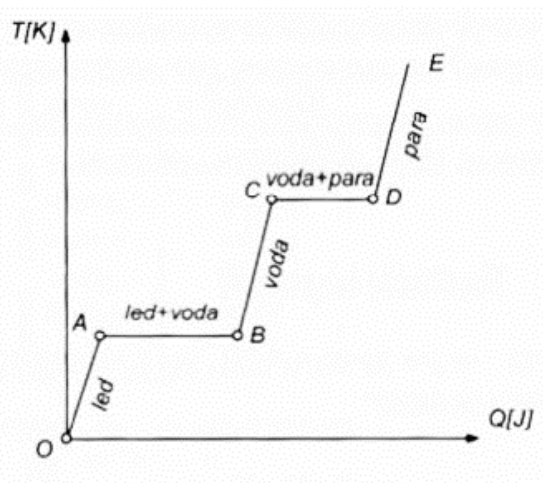
Tablica 2: Koeficijent toplinskog širenja za neke tekućine pri sobnoj temperaturi [2]

Tekućina	$\gamma [K^{-1}]$	Tekućina	$\gamma [K^{-1}]$
Alkohol	$1,1 * 10^{-3}$	Voda	$0,2 * 10^{-3}$
Benzin	$0,95 * 10^{-3}$	Živa	$0,18 * 10^{-3}$

### 2.3.2 Promjena agregatnog stanja i latentna toplina

Tvar se može nalaziti u jednom od tri agregatna stanja: čvrstom, kapljevinaštom ili plinovitom. Treba primijetiti razliku između faze tvari i agregatnog stanja. Naime, fazom tvari podrazumijeva se stanje tvari u isključivom obliku plina, kapljevine ili čvrstom obliku, dok agregatna stanja mogu biti mješavina pojedinih faza. Kao npr. mješavina

čvrste faze i kapljevine, odnosno para i slično [2]. Na slici 10. prikazano je zagrijavanje vode kod konstantnog tlaka gdje je  $Q$  toplina dodanu u sustav.



Slika 10: T-Q dijagram za vodu [2]

Slično se ponašaju sve tvari.

Područje  $OA$  odgovara zagrijavanju leda (tvari). Kad temperatura dosegne ledište (talište)  $T_A$ , počinje se raspadati kristalna rešetka, led se odmrzava (tvar se tali).

Sve dok se led potpuno ne rastopi (tvar rastali), energija dovedena u obliku topline troši se na gibanje i sudaranje molekula, te uvjetuje povećanje unutarnje potencijalne energije, dok srednja kinetička energija (dakle temperatura) ostaje nepromijenjena (dio krivulje  $AB$ ).

Kada se led otopio (tvar rastalila) daljnje dovođenje topline ponovno povećava temperaturu vode (kapljevine), pravac  $DC$ .

Kad temperatura dosegne vrelište (točka  $C$ ) počinje proces vrenja. Pri tome temperatura ostaje ista sve dok se sva voda (kapljevine) ne pretvori u paru (plin). Dovedena toplina u području  $CD$  troši se na kidanje preostalih međumolekularnih veza. Srednja kinetička energija (temperatura) ostaje konstantna (dio krivulje  $CD$ ). Privlačne sile koje vežu molekule u kapljevinama dosta su velike, te je potrebna razmjerno velika toplina za isparavanje.

Daljnijim dovođenjem topline, dio krivulje DE, povećavaju se kinetička energija i temperatura plina.

Latentnom toplinom nazivamo toplinu koja se upija ili oslobađa pri prijelazu jedne faze u drugu. Latentna toplina se obično iskazuje kao specifična vrijednost, tj. vrijednost po jedinici mase [2].

Za vodu vrijede podatci o latentnoj toplini dani kroz Tablicu 3.

Tablica 3: Latentne topline vode [2]

Talište [°C]	Latentna toplina taljenja [kJ/kg]	Vrelište [°C]	Latentna toplina isparavanja [kJ/kg]
0	333	100	2260

Vrlo je važno uočiti da se toplina u tvari ne može jednoznačno odrediti iz temperature jer kod iste temperature tvar može imati različite količine topline [2].

Dodana diferencijalno mala toplina  $\delta Q$  u termodinamičkom sustavu nije pravi totalni diferencijal, stoga se drukčije i označava.

### 2.3.3 Toplinski kapacitet

Ako se temperatura tijela pri dovođenju količine topline  $\delta Q$  poveća za temperaturu  $dT$  onda se omjer:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \left[ \frac{J}{K} \right] \quad (16)$$

naziva toplinskim kapacitetom.

Toplinski kapacitet jedinice mase tijela naziva se specifična toplina:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \left[ \frac{J}{kgK} \right] \quad (17)$$

Prirast topline, uz poznatu specifičnu toplinu, za povećanje temperature od  $T_1$  na  $T_2$  dobije se integriranjem:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} cdT \quad (18)$$

Toplinski kapacitet i specifična toplina nisu jednoznačno definirani jer količina topline koju je potrebno dovesti tijelu, da bi se temperatura povećala za isti iznos, ovisi o načinu kako se dovodi toplina [2].

Najčešće se promatra dodavanje topline pri konstantnom tlaku i pri konstantnom volumenu. Tako da se koriste vrijednosti  $C_p$ ,  $C_V$  i  $c_p$ ,  $c_V$ .

Toplinski kapaciteti su funkcije temperature i tlaka. Vrijednosti toplinskih kapaciteta prikazane su u tablicama 4. i 5.

Tablica 4: Specifični toplinski kapacitet nekih čvrstih tijela i kapljevine [2]

Tvar	$c$ [kJ/kgK]	Tvar	$c$ [kJ/kgK]
Alkohol	2,4	Platina	0,12
Aluminij	0,9	Srebro	0,23
Bakar	0,39	Staklo	0,8
Cink	0,39	Voda	4,19
Led	2,1	Željezo	0,45
Olovo	0,13	Živa	0,14

Tablica 5: Specifični toplinski kapacitet nekih plinova [2]

Plin	$c_p$ [kJ/kgK]	$c_V$ [kJ/kgK]
Dušik	1,04	0,74
Helij	5,23	3,15
Kisik	0,92	0,65
Vodena para	1,9	1,4
Vodik	14,2	10,1
Zrak	1	0,71

To su srednje vrijednosti na sobnim temperaturama. Treba uočiti izrazito velik specifični toplinski kapacitet vode. Što je, uz ostala svojstva, čini izvrsnim sredstvom za prijenos topline i za skladištenje toplinske energije.

Eksperimentalno se specifični toplinski kapacitet čvrstih tijela i tekućina određuje tako da se uzorak zagrijava pri stalnom tlaku. Izokorni specifični toplinski kapacitet za čvrsta tijela i tekućine gotovo je nemoguće mjeriti zbog velikih naprežanja u materijalu i zbog tehničkih problema što bi ih pri takvim mjerenjima trebalo riješiti [2]. Međutim, ako je poznat  $c_p$  može se izračunati  $c_V$ . Nernst-Lindemannova relacija povezuje te dvije veličine:

$$c_V = c_p \left( 1 - 0,0051 \frac{\text{mol K}}{\text{J}} M \frac{c_p T}{T_m} \right) \quad (19)$$

gdje je  $T$  temperatura čvrstog tijela, a  $T_m$  temperatura taljenja.

### 2.3.4 Toplinsko zračenje

Kada atomi ili molekule tijela, pobuđeni toplinskim gibanjem emitiraju elektromagnetske valove, nastaje toplinsko zračenje, te užarena tijela zrače elektromagnetske valove većinom u infracrvenom području [2]. Upaljena peć grije okolinu jače, ovisno koliko joj je viša temperatura. O temperaturi tijela ovisi intenzitet i spektralni sastav zračene toplinske energije istog [2].

Tijela će početi zračiti uz infracrvenu i vidljivu svjetlost, ako su temperature veće od oko 800 K, a pri vrlo visokim temperaturama, osim infracrvene i vidljive, emitiraju i ultraljubičastu svjetlost [2].

Kod razmatranja prijenosa topline zračenjem u obzir se uzimaju energija koju tijelo zrači i energiju koju upija (apsorbira), te rezultatni toplinski tok dobiti kao razliku tih dvaju tokova. Razmjena energije će ovisiti o svojstvima tijela i njegove okoline, te o međusobnom položaju i površini pojedinih tijela [2].

### 2.4 Stišljivost tekućina

Stišljivost tekućina određuje se koeficijentom volumne dilatacije  $\beta$ . Koeficijent  $\beta$  određuje relativnu promjenu volumena tekućine  $V$  pri promjeni tlaka  $p$  za jedinicu tlaka i izražava se formulom:



$$\beta = -\frac{1}{V} * \frac{dV}{dp} \left[ \frac{m^2}{N} \right] \quad (20)$$

Iz formule (4) ( $\rho = M/V$ ) (imajući u vidu da je  $M = \text{konst.}$ ) slijedi

$$-\frac{dV}{V} = \frac{d\rho}{\rho} \quad (21)$$

a uvrštavanjem izraza (21) u (20) dobiva se:

$$\beta = \frac{1}{\rho} * \frac{d\rho}{p} \quad (22)$$

Iz (22) se vidi da koeficijent volumne dilatacije također određuje i relativnu promjenu gustoće tekućine pri promjeni tlaka za jedinicu tlaka.

Veličina  $K$ , recipročna koeficijentu volumne dilatacije, zove se modul volumne elastičnosti tekućine:

$$K = \rho \frac{p}{d\rho} \left[ N/m^2 \right] \quad (23)$$

U tablici 6. navedene su srednje vrijednosti  $K$  i  $\beta$  za vodu na različitim temperaturama.

Tablica 6: Koeficijent volumne dilatacije i modul volumne elastičnosti na različitim temperaturama [3]

°C	0	10	20	30
$\beta \left[ m^2/N \right]$	$5,12 * 10^{-10}$	$4,93 * 10^{-10}$	$4,74 * 10^{-10}$	$4,66 * 10^{-10}$
$K \left[ N/m^2 \right]$	$19,52 * 10^8$	$20,30 * 10^8$	$21,08 * 10^8$	$21,48 * 10^8$

Iz tablice 6. vidi se da je stišljivost tekućine veoma mala, pa se zbog toga većinom u praksi one može zanemariti. Ako se na primjer uzme volumen  $1 \text{ dm}^3$  na temperaturi  $t = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  i poveća tlak za  $20,3 * 10^4 \text{ N/m}^2$ , onda se po formuli (20) i podacima iz tablice 6. nalazi da se prvotni volumen smanjuje za veličinu:

$$\Delta V = \frac{V}{K} \Delta p = \frac{0,001}{20,3 * 10^8} * 20,3 * 10^4 \frac{1}{10^7} m^3 = 0,1 \text{ cm}^3$$

Što je svega samo 0,01% prvotnog volumena [3].

Pretpostavka o nestišljivosti tekućine znatno pojednostavljuje analitičke proračune, a daje potpuno upotrebljive rezultate za većinu problema u hidraulici [3].

U nekim slučajevima može dovesti do posve neispravnih rezultata, jer takva pretpostavka proturječi molekularno-kinetičkoj prirodi tekućina [3].

Svaka mala promjena vanjskog tlaka na tekućinu širi se konačnom brzinom iako je ona veoma velika i jednaka brzini zvuka. Formulu (23) se može prikazati u obliku:

$$d\rho = \frac{d\rho}{c^2} \quad (24)$$

gdje je  $c = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$  brzina rasprostiranja zvuka u homogenoj sredini volumenim modulom elastičnosti  $K$  i gustoćom  $\rho$ . Iz formule (24) se vidi da je pretpostavka o nestišljivosti tekućine ( $d\rho=0$ ) adekvatna pretpostavci da je  $c = \infty$ , tj. da se svaka mala promjena tlaka u nekoj točki tekućine trenutno prenosi u sve druge točke. Takva pretpostavka neće unijeti veću pogrešku u proračune samo onda ako je volumen tekućine veoma malen ili je promjena tlaka postepena i lagana u usporedbi s vremenom potrebnim za prijenos tlaka u najudaljenije točke volumena [3].

Takve okolnosti treba uzeti u obzir pri proučavanju pojava koje nastaju, npr. za vrijeme zatvaranja ili otvaranja ventila u cijevnim vodovima, kad nastaje pojava zvana hidraulički udar tj. povećanje ili smanjenje tlaka zbog promjene brzine [3].

Pretpostavka o nestišljivosti tekućine u takvim slučajevima dovodi do posve neispravnih rezultata.

Uz pretpostavku nestišljivosti tekućine ( $\beta = 0$ ) volumni modul elastičnosti  $K$  postaje neizmjenljivo velik i jednačina (23) se zamjenjuje jednačinama:

$$\gamma = \text{konst. i } \rho = \text{konst.}$$

Stišljivost tekućine veoma je mala u usporedbi sa stišljivošću plinova, no ona je relativno velika ako ju usporedimo sa stišljivošću čvrstih tijela, na primjer metala ili drugih građevinskih materijala. Stišljivost vode je oko 100 puta veća od stišljivosti čelika [3].

## 2.5 Viskoznost

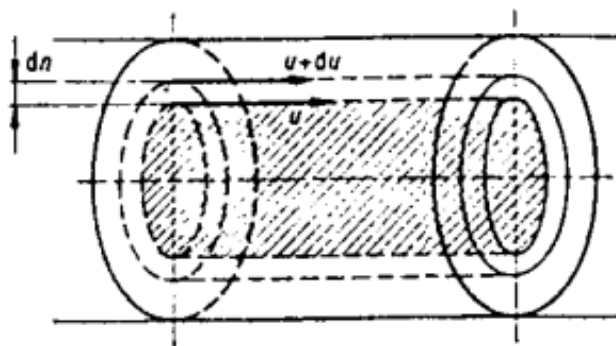
Viskoznost ili unutarnje trenje tekućine je njezino svojstvo da pokazuje otpor relevantnom pomaku svojih čestica poznato. Viskoznost tekućine jedno je od najbitnijih njezinih svojstava. To je svojstvo uvjetovano unutarmolekularnim gibanjem tekućine i vidljivo je u tome da se pri relativnom premještanju nekih slojeva tekućine prema susjednim (pri čemu nastaje deformacija volumena) u tekućini nastaju sile trenja. Sile trenja uvjetuju to da sloj tekućine koji se giba sporije vuče susjedni sloj koji se giba brže i obrnuto. Zbog sila trenja nastaje transformacija mehaničke energije tekućine u njezinu toplinsku energiju [3].

Djelovanje sile trenja odnosno viskoznosti može se opažati na sljedećem primjeru.

Ako cilindrična posuda s tekućinom počne iz stanja mirovanja rotirati oko vertikalne osi, onda će za neki interval vremena sva tekućina u posudi biti u rotacijskom gibanju: u početku će se gibati čestice u neposrednoj blizini stjenki posude, a postepeno će se gibanje prenesti na ostale čestice silom trenja.

Sile trenja između pojedinih slojeva tekućine prestati će djelovati, odnosno postati će nula kada sva tekućina dođe u gibanje istom kutnom brzinom, tj. kad počne rotirati kao kruto tijelo [3].

Viskoznost tekućine se određuje koeficijentom viskoznosti. Da bi se razjasnila bit tog koeficijenta treba promotriti specijalan slučaj takozvanog laminarnog gibanja u kružnoj cijevi. Tekućina se giba paralelnim cilindričnim slojevima (Slika 11.), pri čemu sve brzine imaju isti smjer, ali se smanjuju od osi cijevi prema stjenkama.



Slika 11: Cilindrična posuda s tekućinom [3]

Neka je  $d_n$  udaljenost između dva neizmjerljivo bliska sloja, a  $d_u$  razlika brzina tih slojeva. Prema Newtonovoj hipotezi tangencijalno naprezanje  $\tau$ , koje je jednako sili trenja na jedinici površine ( $[\tau]=[N/m^2]$ ) i nastaje između susjednih slojeva proporcionalno je razlici brzina  $d_u$  i obrnuto proporcionalno udaljenosti  $d_n$ , tj. vrijedi:

$$\tau = \pm \mu \frac{d_u}{d_n} \quad (25)$$

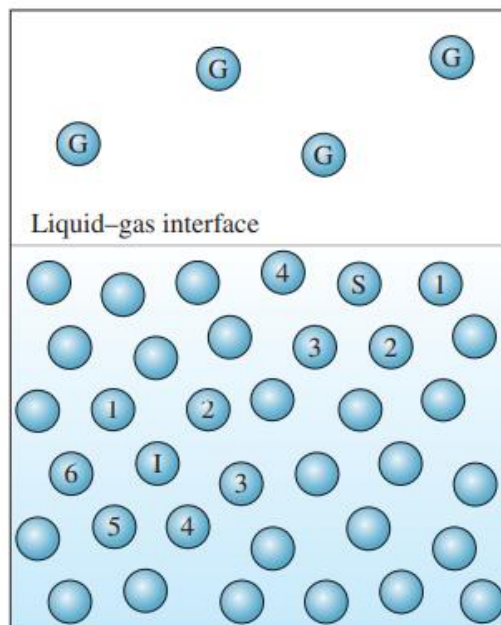
Ovdje je  $\mu$  dinamički koeficijent viskoznosti, a  $d_u$  takozvani gradijent brzine tj. veličina koja se može smatrati kutnom brzinom deformiranja pravog kuta što nastaje između odsječka  $d_n$  i osi toka.

Veličina  $\tau$  će uvijek biti pozitivna, zbog toga u ovisnosti o predznaku  $d_u/d_n$  u formuli (25) treba staviti predznak plus (+) kada je  $d_u/d_n$  pozitivna i obrnuto, što ovisi o smislu promjena brzina i o izboru smjera za odmjerenje  $d_n$ . Smjer sile trenja bit će ovisan o tome na što ona djeluje. Na primjer pri raspodjeli brzina kao na slici 11., tekućina oko zacrtanog cilindra djeluje na njegov plašt silom trenja sa smjerom suprotnom gibanju. Pri razmatranju djelovanja tekućine u zacrtanom cilindru na površinu okolne tekućine, sile trenja će biti iste po veličini, ali će djelovati u smjeru gibanja.

## 2.6 Površinska napetost i kapilarnost

Spužva lako upija vodu, dok tkanina kabanice ne propušta vodu. Voda stvara tanki film na čistom vjetrobranskom staklu, ali se stvaraju kapljice na istoj površini nakon upotrebe čistača za vjetrobransko staklo. Voda također stvara kapljice na voštanoj ili nauljenoj površini automobila, ali kada se doda malo deterdženta, ona će se razliti u tanki film. Mlaz vode nastoji se razbiti u mlaz malih kuglastih kapljica. Tekućine mogu napredovati uz malu cijev protiv sile gravitacije ili "tvrdoglavo" odbijaju uopće ući u cijev. Sve su to primjeri površinske napetosti [1].

Na slici 12. prikazana je granica između tekućine i plina.

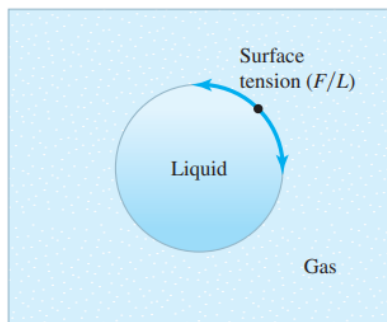


Slika 12: Granica tekućine i plina [1]

Količina najbližih susjeda molekula koje se nalaze ispod površine tekućine je karakteristična. Kada bi svaka molekula imala "ispravan" broj susjeda (određen vezom karakteristike atoma u fluidu) ukupna energija fluidnog sustava bila bi svedena na minimum [1]. Međutim, za razliku od molekula ispod površine, molekule na površini tekućine nemaju jednak broj najbližih susjeda. Postoje dva načina tumačenja ovog opažanja. Prvo, budući da površinske molekule imaju "pogrešan" broj susjeda, žele biti u višem energetskom stanju. Površinska energija je višak energije povezan s molekulama na površini. Površinska energija, koja je predstavljena simbolom  $\sigma$ , ima dimenzije energije po jedinici površine,  $\{F L/L^2\}$ , ili ekvivalentno,  $\{F/L\}$ , i izraženo je u jedinicama  $\text{ergs/cm}^2$  ili  $\text{J/m}^2$  [1].

Različiti, ali ekvivalentni model granice tekućina-para prepoznaje to da površinske molekule tekućine nemaju identične molekule iznad sebe, te će biti snažnije privučeni svojim susjedima ispod i u ravnini granice. Rezultat je ponašanje površinskih molekula poput elastične membrane gledano na makroskopskoj razini.

Površinska napetost je odgovarajuća neto sila koja djelujena molekulu u svim smjerovima u ravnini površine granice [1] (Slika 13.).



Slika 13: Shematska ilustracija sferičnog tekućeg mjehurića okruženog plinom [1]

Površinska napetost ima dimenzije sila/duljina, što je dimenzijski ekvivalent površinskoj energiji. Jedinice za površinsku napetost su N/m, dyn/cm ili lbf /ft.

Koristiti će se koncept površinske napetosti u ostatku ovog poglavlja, ali su oba pristupa (površinska napetost i energija) valjani načini za istraživanje međupovršinske pojave.

Veličina površinske napetosti je funkcija tekućina s obje strane granice. Stoga se površinska napetost na granici zrak-voda razlikuje od one na granici ulje-voda. Utjecaj obiju tekućina na površinsku napetost je odraz činjenica da atomi u drugom fluidu služe kao zamjena za najbliže susjede, površinski atomi u prvom fluidu i obrnuto. Vrijednosti površinske napetosti za nekoliko tekućina sustava dani su u tablici 7.

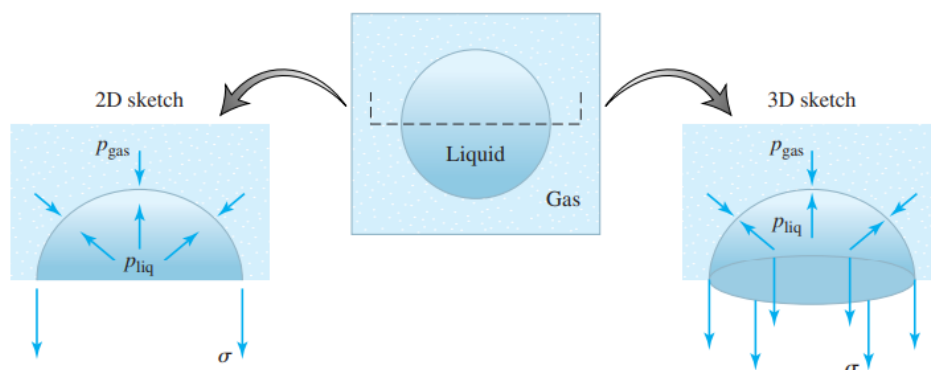
Tablica 7: Vrijednosti površinske napetosti za različite fluidne sustave na sobnoj temperaturi [1]

	Površinska napetost $\sigma$ (N/m)	
	U kontaktu sa zrakom	U kontaktu sa vodom
Tekućina		
Benzen	0,029	0,035
Ugljikov tetraklorid	0,027	0,045
Glicerin	0,063	/
Heksan	0,018	0,0511
Živa	0,484	0,0375
Metanol	0,023	0,023
Oktan	0,022	0,051
Voda	0,073	/

Budući da su najbliži susjedi molekule na granici ti koji utječu na rezultat površinske napetosti, strane molekule adsorbirane na granici će promijeniti površinsku napetost. Na primjer, sapuni i deterdženti smanjuju površinsku napetost granice zraka-vode i tako omogućuju da se voda širi po površini [1].

### 2.6.1 Naponski skok preko zakrivljene granice

Da biste vidio kako se koncept površinske napetosti koristi za analizu praktičnog problema, razmatra se mala kuglasta kap jedne tekućine koja miruje u drugoj, kao što je sićušna kapljica goriva u blizini mlaznice za ubrizgavanje goriva. Budući da je pad mali, možemo zanemariti blagu varijaciju hidrostatskog tlaka s visinom i pretpostaviti jednoliki, ali različiti tlak unutar i izvan kapi. Kao primjer, uzima se kap koja se prereže na pola kao što je prikazano na slici 14. i izvodi se ravnoteža sila u okomitom smjeru na hemisferičnoj granici [1].



Slika 14: Shematski prikaz ravnoteže vertikalne sile na polukuglastom dijelu tekućeg mjehurića suspendiranog u plinu [1]

Ako kap miruje, tada drugi Newtonov zakon govori da je zbroj sila koje djeluju na granicu u bilo kojem smjeru mora biti nula. Jedine sile koje djeluju na granicu su one zbog pritiska i površinske napetosti. Sama granica je beskrajno tanka i bez mase. Ravnoteža zahtijeva da se neto sila poveća zbog unutrašnjeg pritiska, plus neto sila prema dolje zbog vanjskog pritiska, plus sila površinske napetosti koja povlači rub hemisferične granice, daju sumu nula.

Neto djelovanje jednolikog tlaka unutar polutke je kao da je isti tlak djelovao na ekvatorijalnu ravninu površine  $\pi r^2$ . Površinska napetost djeluje na obodu polutka,  $2\pi r$ . Ako se dopusti da je  $\Delta p$  razlika tlaka unutra, a minus izvana, tada upravo navedeni uvjet ravnoteže sila postaje:

$$\Delta p(\pi r^2) = \sigma(2\pi r) \quad (26)$$

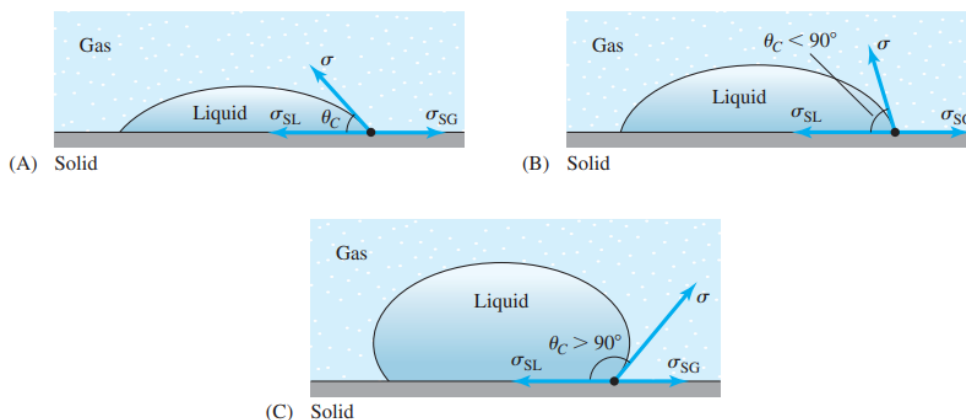
Rješavanje razlike tlaka (skoka) preko granice daje:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (27)$$

Ovaj rezultat pokazuje da površinska napetost uzrokuje da je tlak unutar kapi ili mjehurića veći od tlaka izvana. Manje kapi i mjehurića imaju veće razlike tlakova, a za određenu veličinu kapi ili mjehurića, veća vrijednost površinske napetosti stvara veću razliku tlakova.

### 2.6.2 Kontaktni kut i kvašenje

Kada tekućina dođe u kontakt s čvrstom površinom, linija susreta tekućine, plina i čvrste tvari naziva se kontaktna linija (Slika 15.A).



Slika 15: Shematski dijagrami tekućine u dodiru s krutinom i plinom [1]

Efekt površinske napetosti je evidentan u kontaktnom kutu  $\theta_c$ , koji je definiran kao kut u tekućini između čvrste površine i granice na kontaktoj liniji. Neto površinska napetost koja djeluje na kontakt linija ovisi o sva tri materijala - tekućini, plinu i čvrstoj tvari. Ravnoteža sila na kontaktoj liniji to pokazuje kroz formulaciju:



$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma \cos(\theta_c) \quad (28)$$

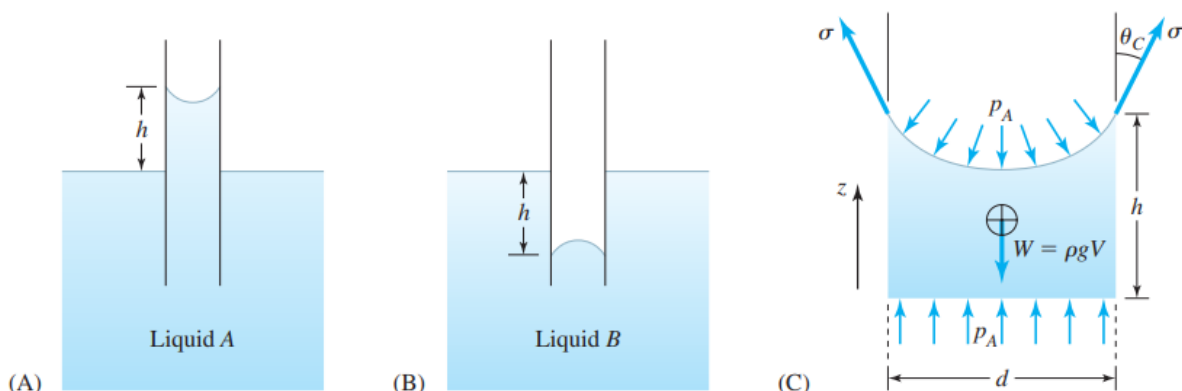
gdje je  $\sigma_{SG}$  površinska napetost granice plin-kruto tijelo,  $\sigma_{SL}$  je površinska napetost granice čvrsta tvar-tekućina, a  $\sigma$  je površinska napetost granice plin-tekućina.

Eksperimentalna promatranja pokazuju da je kontaktni kut za granicu zrak-voda-staklo  $\sim 0^\circ$ , dok je kontaktni kut za granicu zrak-živa-staklo  $\sim 140^\circ$ . Ako je kontaktni kut manji od  $90^\circ$  (Slika 15.B), kaže se da je površina nakvašena tekućinom.

Do savršenog vlaženja dolazi ako je kontaktni kut  $\sim 0^\circ$ . Ako je dodirni kut veći od  $90^\circ$  (Slika 15.C), površina nije natopljena tekućinom.

### 2.6.3 Kapilarnost

Promatra se što se događa ako se tanka staklena cijev umetne u tekućinu. Ako tekućina smoči staklo, ući će u cijev kapilarnim djelovanjem (Slika 16.). Ako tekućina ne smoči staklo, ulazak u cijev biti će spriječen. Oba učinka su posljedica površinske napetosti.



Slika 16: Kapilarni rad u čvrstoj cijevi [1]

Ako se analizirao slučaj u kojem tekućina kvasi okruglu cijev s kontaktnim kutom  $\theta_c$  kao što je prikazano na slici 16.C. Tekućina će biti povučena u cijev promjera  $d$  do visine  $h$ . Izvedbom jednadžbe za ravnotežu sila u smjeru  $z$  na stupcu tekućine prikazanom na slici 16.C, uzimajući u obzir površinsku napetost, gravitaciju i tlak. Stupac je u mirovanju, pa je zbroj svih sila koje djeluju na stupac tekućine jednak nuli. Pritisak koji djeluje na vrh meniska formiranog u cijevi je atmosferski. Tlak koji djeluje na dnu stupca tekućine unutar cijevi također je atmosferski, jer su linije konstantnog tlaka u

stacionarnoj tekućini u gravitacijskom polju horizontalane, a cijev je otvorena. Zanimljivo je da se slične promjene atmosferskog tlaka u usporedbi visine stupca tekućine [1].

Budući da atmosferski tlak djeluje na površini koja je jednaka presjeku cijevi na svakom kraju, neto učinak tlaka na stupac tekućine je nula. Sila površinske napetosti koja djeluje na kontaktnu liniju, plus sila gravitacije na stup tekućine koja djeluje prema dolje mora dati sumu nula. Iz geometrije na kontaktnoj liniji dobiva se slijedeće:

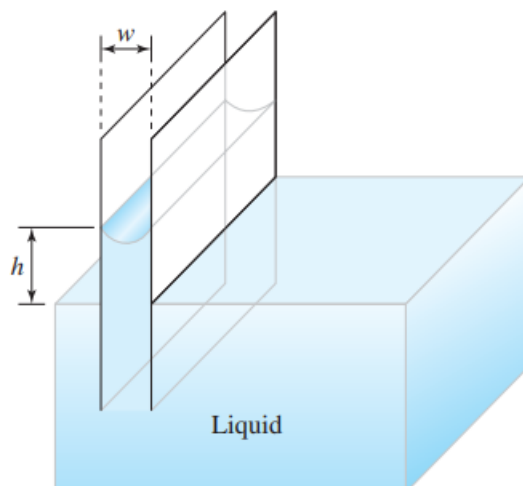
$$\sigma \pi d \cos \theta_c - \pi \frac{d^2}{4} \rho g h = 0 \quad (29)$$

Rješavajući visinu kapilarnog dizanja slijedi:

$$h = \frac{4\sigma \cos \theta_c}{d\rho g} \quad (30)$$

Kapilarno djelovanje često se navodi kao uzrok kretanja tekućine iz korijena biljke do svoje krošnje gdje su prisutni listovi. U stablima sekvoje, kapilarni uspon bi trebao premašiti 200 stopa. Ovo se čini malo vjerojatnim. Alternativne teorije tvrde da su sitni stupci vode u tkivima drveća u stanju napetosti (inače normalno zabranjeno) uzrokovano isparavanjem na površini lista [1].

Kapilarno djelovanje također objašnjava sklonost tekućina da prodiru čak i kroz pukotine kada nema diferencijalnog tlaka koji djeluje na potiskivanje tekućine u pukotine. Dvodimenzionalni model dizanja tekućine u pukotini širine  $w$  prikazan je na slici 17.



Slika 17: Shematski dijagram dizanja tekućine u pukotinu uslijed kapilarnog djelovanja [1]

Ravnoteža sila pokazuje kolika je visina dizanja tekućine u pukotini koju ona kvasi:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta_c}{\omega \rho g} \quad (31)$$

Uočava se da je visina do koje se tekućina diže u okrugloj cijevi promjera  $d$  dvostruko veća od visine do koje se ista tekućina diže u pukotini širine  $w = d$ .

Za pukotinu ili cijev nagnutu pod kutom  $\varphi$  od okomice,  $g$  zamijenimo s  $g \cos \varphi$  u odgovarajućoj formuli. Dakle, kako se  $\varphi$  približava  $\pi/2$ , što znači da je pukotina ili cijev vodoravna, kapilarno djelovanje uzrokuje duboko prodiranje tekućine. Ako želimo spriječiti ulazak tekućine u pukotinu, a postoji minimalan diferencijalni tlak djelujući na kretanje tekućine kroz pukotinu, mogu se upotrijebiti sile površinske napetosti da bi se spriječio prodor tekućine. To se postiže primjenom površinske obrade kako bi se osiguralo da tekućina ne moći krutinu. Hidroizolacijski tretmani tkanine oblažu površinu tkanine tankim slojem materijala koji voda ne natapa. Nažalost, ovaj pristup neće osigurati suhi podrum, jer je voda u zasićenom tlu ispod nekoliko stopa hidrostatskog tlaka u usporedbi sa zrakom s druge strane (napuknutog) zida. Ova razlika tlaka svladava silu površinske napetosti koja bi se mogla oduprijeti napredovanju vode u većim pukotinama [1].

## 2.7 Energija

Tekućina posjeduje energiju u različitim oblicima. Kada se primijeni na tekućinu, prvi zakon termodinamike povezuje promjenu unutarnje, kinetičke i potencijalne energije mase tekućine na rad obavljen na toj tekućini plus toplina dodana tekućini. Promjene u sadržaju energije tekućine važne su u mnogim primjenama. U nekim primjenama tekućina obavlja rad (npr. turbine, vjetrenjače, vodeni kotači), u drugim primjenama rad se obavlja na tekućinu (npr. pumpe, ventilatori, kompresori). U oba slučaja važno je zapamtiti da viskozni učinci rezultiraju nepovratnim povećanjem unutarnje energije tekućine na račun smanjenja kinetičke i potencijalne energije [1, 2].

### 2.7.1 Unutarnja energija

Unutarnja energija  $U$  mase  $M$  tekućine je makroskopska mjera mikroskopskog (molekularni, atomski i subatomska) sadržaja energije. Unutarnja energija tekućine je prvenstveno funkcija njene temperature. U mehanici fluida nas zanima promjena unutarnje energije, a ne njezine apsolutne vrijednosti. Za primjene koje uključuju tekućine bez vanjskog prijenosa topline, promjena unutarnje energije je zanemariva i obično se zanemaruje. Za plin je prikladno primijeniti zakon savršenog plina [1]. Možemo koristiti jednadžbu (32) za povezivanje promjene unutarnje energije mase  $M$  plina s promjenom temperature:

$$U_2 - U_1 = Mc_V (T_2 - T_1) \quad (32)$$

Promjena unutarnje energije po jedinici mase je:

$$u_2 - u_1 = c_V (T_2 - T_1) \quad (33)$$

koji također može biti napisan po jedinici volumena kao:

$$\rho(u_2 - u_1) = \rho c_V (T_2 - T_1) \quad (34)$$

Unutarnja energija ima dimenzije  $\{M L^2 t^{-2}\}$  ili ekvivalentno  $\{F L\}$ . Dimenzije unutarnje energije iste su kao one za bilo koju drugu količinu energije, ali svaka vrsta energije nastoji biti izražena u tradicionalno preferiranoj jedinici. Preferirane jedinice za unutarnju energiju su Btu ili Joule, dok se u najčešće izražava u Btu/lbm ili J/kg.

### 2.7.2 Kinetička energija

Energija povezana s fluidom u gibanju naziva se kinetička energija,  $E_K$ . Ova energija je proporcionalna masi fluida u sustavu i kvadratu brzine fluida,  $V$ .

Za masu tekućine  $M$ , ukupna kinetička energija dana je formulom:

$$E_K = \frac{1}{2} M V^2 \quad (35)$$

Odgovarajuća kinetička energija po jedinici mase je:

$$e_K = \frac{1}{2} V^2 \quad (36)$$

dok je kinetička energija po jedinici volumena dana sa:

$$\rho e_K = \frac{1}{2} \rho V^2 \quad (37)$$

Kinetička energija ima uobičajene energetske dimenzije  $\{ M L^2 t^{-2} \}$  ili ekvivalentno  $\{ F L \}$ . Preferirane jedinice ekstenzivne kinetičke energije su mehaničke:  $(\text{kg}\cdot\text{m}^2)/\text{s}^2 = \text{N}\cdot\text{m}$  ili  $(\text{lbf}\cdot\text{ft}^2)/\text{s}^2 = \text{lbf}\cdot\text{ft}$ , s prikladno normaliziranim vrijednostima za dva intenzivna oblika.

### 2.7.3 Potencijalna energija

Promjena gravitacijske potencijalne energije tekućine događa se kad god se tekućina kreće sa, ili protiv, sile gravitacije. Pretpostavimo da je u odabranom koordinatnom sustavu z os okomita. Tada gravitacijska potencijalna energija,  $E_G$ , malog volumena tekućine pri visini  $z$ , u odnosu na potencijalnu energiju koju volumen tekućine ima u ishodištu, dana je izrazom:

$$E_G = Mgz \quad (38)$$

Potencijalna energija po jedinici mase dana je izrazom:

$$e_G = gz \quad (39)$$

a potencijalna energija po jedinici volumena je:

$$\rho e_G = \rho gz \quad (40)$$

Dimenzije i preferirane jedinice za gravitacijsku potencijalnu energiju identične su onima za kinetičku energiju [1].

Drugi oblik potencijalne energije povezan je sa sposobnošću tekućine da obavlja mehanički rad pri visokom tlaku. Potencijalna energija tlaka  $E_p$  mase  $M$  fluida je:

$$E_p = M \frac{p}{\rho} = pV \quad (41)$$

gdje je  $V$  volumen tekućine, a tlak se mjeri u odnosu na tlak okoline pri kojem se istrošena tekućina iscrpljuje. Oblik po jedinici mase ove potencijalne energije je:

$$e_p = \frac{p}{\rho} \quad (42)$$

pri čemu je oblik po jedinici volumena:

$$\rho e_p = p \quad (43)$$

Dimenzije i jedinice za potencijalnu energiju tlaka iste su kao i za potencijalnu energiju gravitacije.

#### 2.7.4 Ukupna energija

Ukupna energija  $E$  mase fluida  $M$  može se prikazati kao zbroj njezine unutarnje, kinetičke, i dvije vrste potencijalne energije kao:

$$E = U + \frac{1}{2} M V^2 + Mgz + M \frac{p}{\rho} \quad (44)$$

U inženjerskim primjenama važna je promjena ukupne energije, a ne apsolutna vrijednost. Na osnovi jedinice mase, ukupna energija je dana formulom:

$$e = u + \frac{1}{2} V^2 + gz + \frac{p}{\rho} \quad (45)$$

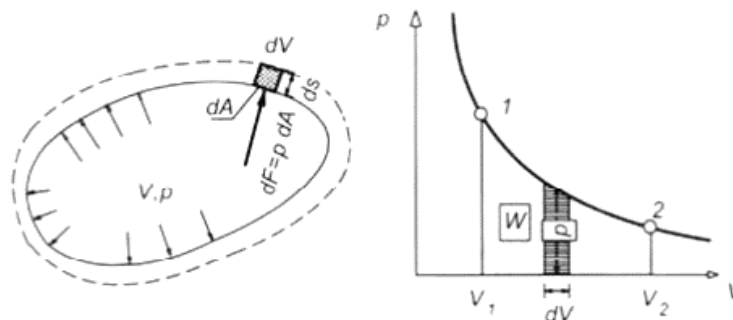
a na osnovi jedinice volumena slijedi:

$$\rho e = \rho \left( u + \frac{1}{2} V^2 + gz + \frac{p}{\rho} \right) \quad (46)$$

Zbroj  $\frac{1}{2} V^2 + gz + \frac{p}{\rho}$  obično se naziva mehanička energija po jedinici mase, a to je energija koja se djelovanjem viskoznosti i gubitaka pretvara u unutarnju energiju.

### 2.7.5 Rad zatvorenog sustava

Na slici 18. prikazano je širenje (ekspanzija) izoliranog termodinamičkog sustava uslijed djelovanja unutarnjeg tlaka. Pod djelovanjem unutarnjeg tlaka sustav obavlja rad nad okolinom.



Slika 18: Rad termodinamičkog sustava [2]

Na svaku elementarnu površinu  $dA$  plašta sustava djeluje sila  $dF$  koja obavlja rad na putu  $ds$ , tako da se ukupni rad dobije integracijom preko volumena:

$$\delta W = dF * ds = p * dA * ds = p dV \quad (47)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (48)$$

Rad je pozitivan kad sustav obavlja rad nad okolinom, a negativan kad okolina obavlja rad na sustavu. Kako su tlak i volumen funkcije stanja tvari u termodinamičkom sustavu, izvršeni rad se zorno prikazuje kao površina ispod odgovarajuće podintegralne funkcije stanja  $p = p(V, T)$  [2].

### 2.7.6 Entalpija

Funkcije stanja i funkcije procesa su dvije vrste termodinamičkih procesa. Unutarnja energija je funkcija stanja, ali ne i načina na koji je taj sustav doveden iz jednog stanja u drugo, kao što je to npr. slučaj s radom i količinom topline [2].

U termodinamici se definira još jedna funkcija stanja - entalpija. Entalpija  $H$  definira se izrazom:

$$H = U + pV \text{ [J]} \quad (49)$$

Entalpija je funkcija stanja i ne ovisi o procesu kojim je sustav doveden iz početnog u konačno stanje.

Specifična entalpija  $h = \frac{H}{m}$  je entalpija jedinične mase:

$$h = u + p\mu_s \quad (50)$$

gdje je  $u$  specifična unutarnja energija,  $p$  tlak, a  $\mu_s$  specifični volumen. Slično se može definirati i molarna entalpija  $\frac{H}{\eta}$ , kao entalpija tvari od jednog mola, a iskazuju se u jedinicama J/mol.

Za infinitezimalni proces, izraz (49) prelazi u izraz:

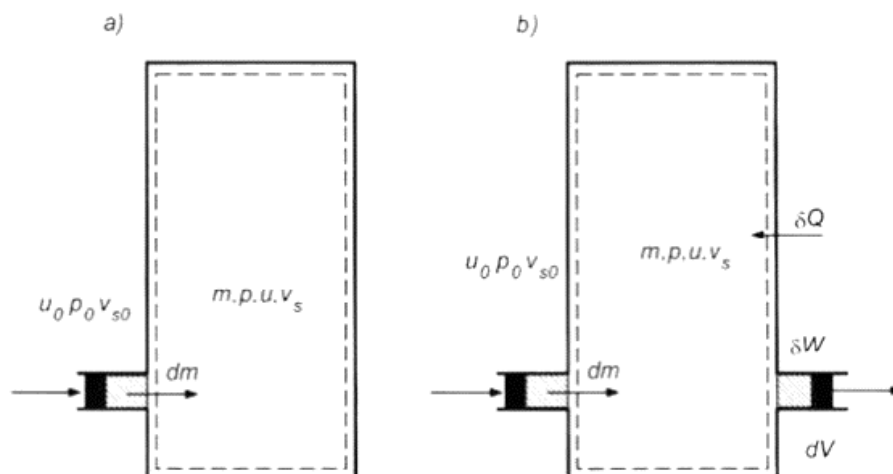
$$dH = dU + d(pV) \quad (51)$$

Budući da su unutrašnja energija i entalpija funkcije stanja, odnosno  $dU$  i  $dH$ , egzaktni diferencijali, prema izrazu (51) vidi se da je i  $pV$  funkcija stanja [1, 2].

### **2.7.7 Otvoreni termodinamički sustav**

Promotrit će se punjenje otvorenog termodinamičkog sustava, prikazanog na slici 19. koji uz kontroliranu izmjenu topline i rada s okolinom izmjenjuje i masu.





Slika 19: Punjenje otvorenog termodinamičkog sustava [2]

U sustavu se nalazi masa  $m$ , unutarnja energija  $U$ , tlak  $p$  i volumen  $V$ . Ako se u sustav, prema slici 19.a), u kratkom vremenu  $dt$  ubaci masa  $dm$  s veličinama stanja  $\mu_0$ ,  $p_0$ ,  $v_{s0}$ , pri utiskivanju treba utrošiti rad  $-p_0 v_{s0}$ . To je dovedeni rad za promatrani sustav. Sustavu je, dakle, dovedena energija koju se može izraziti kao:

$$dU = \mu_0 dm + p_0 v_{s0} dm = dm(\mu_0 + p_0 v_{s0}) = h_0 dm \quad (52)$$

gdje je  $h_0 = \mu_0 + p_0 v_{s0}$  [J/kg] specifična entalpija dovedene mase. Promjena energije dodavanjem mase u sustav jednaka je izravno dovedenoj energiji uvećanoj za rad sila pri ubacivanju:

$$dU = h_0 dm \quad (53)$$

Promjena mase u sustavu jednaka je dodanoj masi  $dm$ . Ukupna promjena mase između početnog i završnog stanja je:

$$\int_1^2 dm = m_2 - m_1 \quad (54)$$

odnosno, promjena unutarnje energije, bit će:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 h_0 dm \quad (55)$$

$$U_2 - U_1 = h_0(m_2 - m_1) \quad (56)$$

Općenitiji slučaj punjenja termodinamičkog sustava može se zamisliti ako se uz utiskivanje mase u sustav, sustavu dodaje i toplina  $\delta Q$  te se nad sustavom obavlja rad  $\delta W$ , slika 19 b). Tada je promjena unutarnje energije jednaka:

$$dU = h_0 dm + \delta Q + \delta W \quad (57)$$

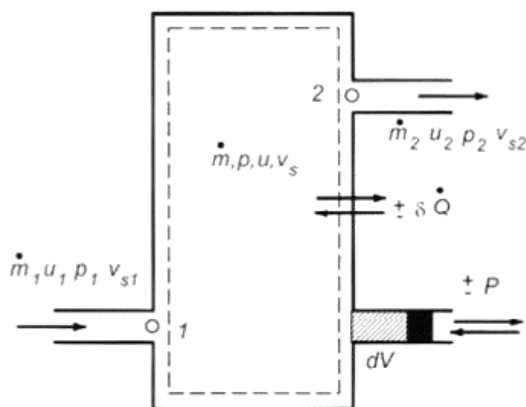
Integracijom između dva stanja dobije se:

$$U_2 - U_1 = h_0(m_2 - m_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV + Q_{12} \quad (58)$$

Izraz vrijedi i kad se otvoreni sustav prazni [1,2].

### 2.7.8 Protjecanje kroz sustav

Na slici 20. prikazan je termodinamički sustav prema kojem rade svi strojevi koji toplinsku energiju masenog protoka  $\dot{m}$  [kg/s] pretvaraju u mehaničku snagu  $P$  (npr. parni stroj, parna ili plinsku turbina) ili za promjenu mehaničke energije (npr. uvećanje energije - kompresor, crpka ili oduzimanje energije - turbina) [2].



Slika 20: Protočni otvoreni termodinamički sustav uz izmjenu toplinskog toka i mehaničke snage [2]

Promatra se sustav u stacionarnom stanju, tj. veličine stanja se vremenski ne mijenjaju, pa je maseni protok konstantan tj.  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ .

Sustavu se iz okoliša dovodi:

$$\dot{m}_1 h_1 = \dot{m}_1 (u_1 + p_1 v_{s1}) \quad (59)$$

a u okoliš se odvodi entalpijski protok:

$$\dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_2 (u_2 + p_2 v_{s2}) \quad (60)$$

tako da je brzina promjene unutarnje energije sustava, uslijed protoka mase jednaka:

$$d\dot{U} = \dot{m}(h_2 + h_1) = d\dot{H} \quad (61)$$

Osim toga, iz sustava se odvede mehanička snaga  $P$  i toplinski tok  $Q$ . Prema prvom termodinamičkom zakonu za protočni otvoreni sustav, vodeći računa o predznacima rada i topline, vrijedi:

$$d\dot{U} = d\dot{H} = -\dot{Q} - P \quad (62)$$

što nakon uvrštenja u (61) daje:

$$\dot{m}(h_2 - h_1) = -\dot{Q} - P \quad (63)$$

Kad se radi o kompresoru (dovedena snaga  $P > 0$ , odvedena toplina hlađenja  $Q < 0$

te  $h_2 > h_1$ ) snaga kompresora jednaka je:

$$P = \dot{m}(h_2 - h_1) + \dot{Q} \quad (64)$$

### 2.7.9 Izobarno zagrijavanje

U slučaju izobarnog procesa ( $p = \text{const.}$ ) vrijedi  $d(pV) = p dV + V dp = p dV$ , pa je promjena entalpije sustava jednaka:

$$dH = dU + p dV \quad (65)$$

što s prvim zakonom termodinamike  $\delta Q = dU + p dV$  daje:

$$dH = \delta Q \quad (66)$$

odnosno:

$$\Delta H = \Delta Q \quad (67)$$

U slučaju izobarnog procesa je upijena, odnosno oslobođena toplina iz sustava, jednaka promjeni entalpije sustava. Budući da su mnogi procesi izobarni ili se barem

mogu aproksimirati izobarnima, entalpija ima važnu ulogu i veliko praktično značenje u termodinamici. Specifični toplinski kapacitet, pri stalnom tlaku, možemo definirati pomoću entalpije:

$$dH = \delta Q = m c_p dT \quad (68)$$

gdje je toplinski kapacitet:

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (69)$$

Dakle, i  $c_p$  je definirano pomoću funkcije stanja. Slično se i  $c_v$  može definirati derivacijom unutrašnje energije:

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \quad (70)$$

Zagrije li se, npr. vodu, njezina se unutrašnja energija i entalpija povećavaju (jer je zagrijavanje izobarno), dovedena količina topline jednaka je promjeni entalpije. Kada voda prelazi iz kapljevinastog stanja u paru, promjena entalpije jednaka je latentnoj toplini transformacije faze tj. vrijedi:

$$\Delta H_i = m L_i \quad (71)$$

Odatle se i specifična toplina isparavanja može definirati pomoću entalpije:

$$L_i = \frac{1}{m} \Delta H_i \quad (72)$$

Količina topline, potrebna da se voda temperature  $t_1$  prevede izobarno u paru temperature  $t_2$  može se napisati pomoću entalpije:

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{100^\circ\text{C}} m c_{p1} dt + \Delta H_i + \int_{100^\circ\text{C}}^{t_2} m c_{p2} dt = \Delta H_1 + \Delta H_i + \Delta H_2 \quad (73)$$

Obično se u praksi uzima da je entalpija (vode) jednaka nuli pri  $T = 273 \text{ K}$ . Umjesto ove vrijednosti ravnopravno se može definirati "nula" entalpije kod bilo koje temperature, jer se entalpija uvijek koristi u razlikama entalpija [2].

Tako voda temperature  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ima entalpiju jednaku nuli, a voda  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ima specifičnu entalpiju  $420 \text{ kJ/kg}$  i sl.

### 2.7.10 Termodinamički procesi

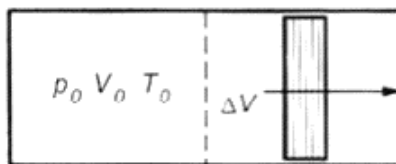
Termodinamički proces je način promjene stanja termodinamičkog sustava. Mogu biti povratni (reverzibilni) i nepovratni (ireverzibilni).

Povratni proces je proces kod kojeg sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja. U tom slučaju proces se može odvijati i u suprotnom smjeru, odvijajući se dovoljno sporo kako bi sustav u svakom trenutku procesa bio u ravnoteži, te se vratio u prvobitno stanje po jednoznačnim termodinamičkim koordinatama procesa [2].

Posebno su važni kružni procesi u kojima se sustav vraća u početno stanje.

Toplinski strojevi rade na principu termodinamičkih kružnih procesa, pretvarajući toplinsku energiju u mehanički rad sustava.

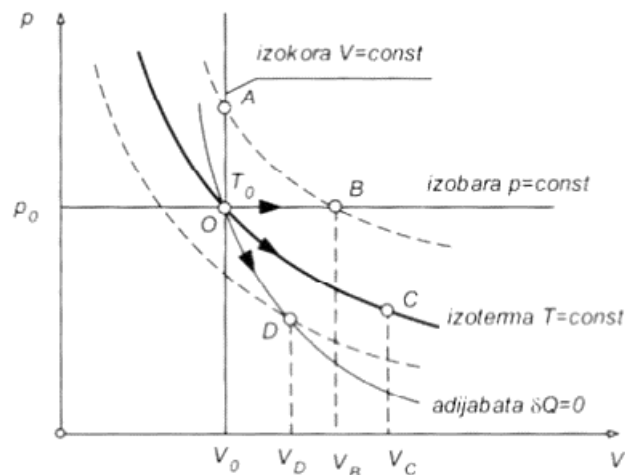
Rad termodinamičkog sustava prikazat će se kroz različite termodinamičke procese. Pritom će se zamisliti termodinamički sustav u obliku cilindra s klipom, prema slici 21.



Slika 21: Najjednostavniji termodinamički sustav [2]

Sustav je u ravnotežnom stanju određenom termodinamičkim koordinatama  $p_0$ ,  $V_0$  i  $T_0$ . Ako se u sustav doda određena količina topline  $\delta Q$ , sustav će prijeći u novo ravnotežno stanje. Novo ravnotežno stanje ovisi o vrsti procesa.

Npr. ako je klip nepomičan, tada sustav ne obavlja nikakav rad. tj.  $\delta W = 0$ , a promjena unutarnje energije jednaka je dodanoj toplini  $\delta U = \delta Q$ , koja se zbiva kod konstantnog volumena. To je izovolumni ili izokorni termodinamički proces. Na slici 22. Izokorni proces je predstavljen je pomakom na dužini OA tj. pomakom iz početnog u konačno stanje po izokori.



Slika 22: Vrste termodinamičkih procesa [2]

Promjena unutarnje energije odredit će se tako se dodana toplina izrazi pomoću toplinskog kapaciteta uz konstantni volumen:

$$dU = C_V dT \quad (74)$$

U slučaju pomičnog klipa dodavanjem topline sustav će povećavati volumen, tako da će se klip pomicati, tj. obavljati rad i mijenjati unutarnju energiju. Koji dio topline će se pretvoriti u mehanički rad, a koji u unutarnju energiju nije unaprijed poznato iz prvog zakona termodinamike, bez proučavanja načina na koji se proces odvija.

Izobarni proces ( $p = \text{konst.}$ ) je proces kod kojeg se tlak ne mijenja, tako da je rad jednak površini ispod dužine OD, slika 22.

Promjena unutarnje energije odredit će se ako se dodana toplina izrazi preko toplinskog kapaciteta uz konstantni tlak:

$$dQ = C_p dT \quad (75)$$

Uvodeći (75) u prvi zakon termodinamike:

$$dU = C_p dT - p dV \quad (76)$$

te koristeći (70) piše se:

$$p dV = C_p dT - C_V dT \quad (77)$$

Za idealni plin iz jednadžbe stanja piše se:

$$pdV = R_p dT \quad (78)$$

što nakon uvođenja u prethodni izraz, nakon kraćenja, daje vezu:

$$C_p - C_v = R_p \quad (79)$$

Izotermni proces ( $T = \text{const.}$ ) je proces kod kojeg se temperatura ne mijenja. Rad je jednak površini ispod izoterme tj. ispod krivulje OC, slika 22. Promjena unutarnje energije  $dU = C_v dT$  za konstantnu temperaturu jednaka je nuli [2], tako da se cjelokupna toplina pretvara u rad sustava:

$$\delta Q = pdV \quad (80)$$

Adijabalski (izentropni) proces je proces kod kojeg nema izmjene topline između sustava i okoline tj.  $\delta Q = 0$ . Ako sustav obavi rad ( $\delta W$ , tada se rad odvija na račun promjene unutarnje energije, tako da je:

$$dU + \delta W = 0,$$

$$dU + pdV = 0 \quad (81)$$

$$C_v dT + pdV = 0$$

tj. pozitivan rad sustava smanjuje, a rad okoline nad sustavom povećava unutarnju energiju.

Pri ekspanziji se temperatura snižava, a pri stlačivanju povećava.

Adijabatski procesi se ostvaruju u brzim procesima, praktički u sustavima kod kojih, uslijed brzine odvijanja procesa, ne može doći do izmjene topline s okolinom, npr. u radu motora s unutarnjim sagorijevanjem, širenju zvuka u plinovima i sl.

Omjer toplinskih kapaciteta kod konstantnog tlaka i konstantnog volumena označit će se:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (82)$$

što za idealne plinove daje vezu:

$$C_p = \frac{R}{\kappa-1}, \quad C_p = \frac{\kappa R}{\kappa-1} \quad (83)$$

Ako se izraz (81) podijeli s jednadžbom stanja idealnog plina, dobije se:

$$C_V \frac{dT}{RT} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (84)$$

odnosno, koristeći (83), može se pisati:

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (85)$$

Integracijom (85) dobije se:

$$(\kappa - 1) \ln V + \ln T = \text{const.} \quad (86)$$

odnosno:

$$T * V^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (87)$$

Ponovnim korištenjem jednadžbe stanja idealnog plina dobije se jednadžba adijabatskog procesa:

$$p * V^\kappa = \text{const.} \quad (88)$$

gdje je  $\kappa$  eksponent adijabate. Vrijednost eksponenta adijabate ovisi o vrsti plina. Za jednoatomne plinove iznosi 1,67 i ne ovisi o temperaturi, dok je za višeatomne plinove nešto manja i ovisi o temperaturi. Za dvoatomne plinove oko sobne temperature iznosi 1,4 [2].

Rad koji idealni plin obavi pri adijabatskoj ekspanziji jednak je:

$$W_a = \int_1^2 p dV = nR \int_1^2 T \frac{dV}{V} = \frac{nR}{1-\kappa} \int_1^2 dT = \frac{nR}{1-\kappa} (T_2 - T_1) \quad (89)$$

### 2.7.11 Politropa

Politrope su termodinamički procesi u kojima termodinamički sustav s okolišem izmjenjuje toplinu  $\delta Q$  i rad  $\delta Q$ .

Politropni termodinamički proces kod plinova može se izraziti jednadžbom stanja u obliku hiperbole:



$$P * V^n = \text{const.} \quad (90)$$

gdje je  $n$  eksponent politrope.

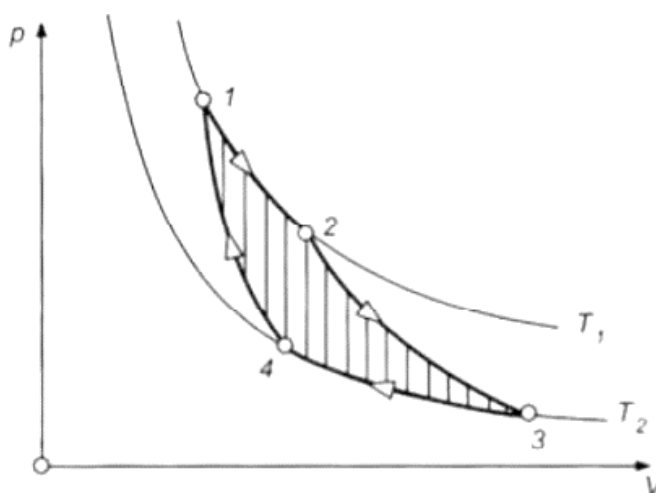
Vidi se da se svi procesi, na slici 22. mogu prikazati kao politropni s odgovarajućim eksponentom politrope:

- izokora ( $V = \text{const.}$ ) -  $n = \infty$ ,
- izobara ( $p = \text{const.}$ ) -  $n = 0$ ,
- izoterma ( $T = \text{const.}$ ) -  $n = 1$ ,
- adijabata ( $\delta Q = 0$ ) -  $n = \kappa$ .

Od posebne tehničke važnosti su eksponenti politrope u rasponu  $1 < n < \kappa$ , [2].

### 2.7.11 Kružni procesi

Da bi se u nekom toplinskom stroju iz topline dobio rad, radna se tekućina (npr. idealni plin) nakon obavljenog rada treba vratiti u početno stanje [2]. Taj se proces mora stalno ponavljati tj. biti kružni. Pritom se promatraju reverzibilni kružni procesi koji se odvijaju gotovo ravnotežno, bez gubitaka (npr. trenja). Takvi idealni procesi imaju maksimalni koeficijent iskorištenja, dok im se realni procesi mogu samo više ili manje približiti, ali ih, naravno, nikada ne mogu premašiti [2].



Slika 23: Carnotov kružni proces [2]

Carnotov kružni proces je najpoznatiji kružni proces, te je prikazan na slici 23., u kojem sustav s idealnim plinom djelomično pretvara dovedenu toplinu, u mehanički rad s tako što se nakon dva izotermna i dva adijabatska procesa, vraća u početno stanje [2]. Osim Carnotovog, poznati su i drugi kružni procesi (ciklusi): Dieselov, Ottov, Stirlingov itd [2].

### **2.7.12 Drugi termodinamički zakon**

Svako mehaničko gibanje tijela može se odvijati i obrnutim redoslijedom. Npr. ako bacimo jedno tijelo određenom brzinom u polju sile teže pod nekim kutom prema obzoru, ono će na Zemlju pasti drugom brzinom i pod nekim drugim kutom (trenje zraka zanemarujemo). Odbije li se isto tijelo u suprotnom smjeru pod kutom i brzinom koje je imalo pri padu ono će se po istoj stazi gibati u suprotnom smjeru i pasti na mjesto s kojeg smo ga bacili. Ovakve procese, koji se mogu odvijati u oba smjera, a da se u sustavu i okolini ništa ne promijeni, nazivamo povratnim (reverzibilnim) [2].

Općenito gledano, procesi gdje dolazi do izmjene topline, ne mogu teći u obrnutom smjeru, a da u okolini ne dođe do promjene. Ako npr. dovedemo u dodir dva tijela različitih temperatura, dolazi do izmjene energije sve dok se temperature ne izjednače. Nemoguć je obrnuti proces tako da se toplina s tijela, koje je bilo manje zagrijano, sama od sebe prenese na zagrijanije tijelo i tako uspostavi polazno stanje. Ova nemogućnost posljedica je mikroskopskih procesa i načina prijenosa energije u toplinskom toku. Proces koji se ne mogu odvijati u obrnutom redoslijedu, a da pri tome ne dođe do promjena u sustavu i okolini, nazivaju se nepovratnim (ireverzibilnim) [2].

Svi procesi u prirodi su manje ili više ireverzibilni. Ali, moguće je smatrati reverzibilnima procese koji se pri ravnotežnom stanju odvijaju dovoljno sporo. To su tzv. ravnotežni procesi koji se sastoje od beskonačnog niza ravnotežnih stanja što slijede jedno za drugim.

Količinske odnose između topline, rada i izmjene unutarnje energije utvrđuje prvi zakon termodinamike. Prema njemu bi bili mogući procesi u oba smjera samo ako se zadovolji zakon očuvanja energije. U vezi s prvim zakonom termodinamike iskazuje se i kao nemogućnost rada stroja perpetuum mobile prve vrste. Perpetuum mobile prve vrste je

stroj koji radi bez ulaganja energije. Takav stroj, dakle, ne bi bio u skladu s prvim zakonom termodinamike. Prvi zakon termodinamike ne utvrđuje smjer procesa. U tome se sastoji ograničenje prvog zakona termodinamike. Npr. pri kočenju automobila razvija se toplina koja ide na zagrijavanje okoline, a automobil gubi svoju kinetičku energiju. Nemoguć je proces, kako iskustvo pokazuje, pri kojemu bi se predana toplina iskoristila za povećanje kinetičke energije automobila [2].

Prema prvom zakonu termodinamike ovaj bi proces bio moguć. Slično tome, oceani predstavljaju ogromne spremnike unutarnje energije. Na račun te energije prema prvom zakonu termodinamike  $\delta Q = dU + pdV$  mogao bi raditi neki stroj. Ipak to se ne događa.

Drugi zakon termodinamike govori o uvjetima u kojima se iz topline može dobiti mehanički rad. Razni oblici energije lako prelaze u toplinsku energiju, bez nekih posebnih ograničenja. Mehanički se rad može potpuno pretvoriti u toplinu, ali je prijelaz topline u mehanički rad moguć samo ako su ispunjeni određeni uvjeti. Također, toplina spontano prelazi s toplijeg tijela na hladnije, ali ne i obratno. Nemoguće je stvoriti stroj koji bi u ponavljajućem kružnom procesu, prenosio toplinu iz hladnijeg spremnika (npr. okolne atmosfere) u topliji spremnik (npr. unutrašnjost zgrade) bez uloženog vanjskog rada ili topline. Za rad strojeva za hlađenje i toplinskih crpki potrebna je energija u obliku mehaničkog rada ili topline iz nekog izvora visoke temperature [2].

Prema tome, drugi zakon termodinamike može se iskazati na nekoliko načina:

- nemoguće je napraviti toplinski stroj koji bi ponavljajući kružni proces, svu toplinu uzetu iz jednog spremnika pretvorio u rad. Ako se želi dobiti rad iz topline, dio te topline uvijek mora prijeći u hladniji spremnik (okolinu).
- nemoguć je proces pri kojem bi toplina spontano prelazila iz spremnika niže temperature u spremnik više temperature.
- nemoguć je perpetuum mobile druge vrste.

### 2.7.13 Entropija

Drugi zakon termodinamike može se odrediti i pomoću entropije. Entropija  $S$  se definira kao funkcija stanja čiji je totalni diferencijal:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (91)$$

a promjena entropije pri prijelazu između dva stanja jednaka je:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (92)$$

Referentna vrijednost entropije utvrđuje se dogovorom. U praksi se uzima da je entropija nula za vodu od 0 °C pri normalnom tlaku. Kako se ne gleda apsolutna vrijednost entropije veće se računaju samo razlike, dogovor da je  $S^0 = 0$  ima samo teorijsko značenje [2].

Entropija je za svaki reverzibilni proces između dva ista stanja promjena ista, jer entropija ne ovisi o procesu već samo o stanju.

Budući da je entropija funkcija stanja, promjena entropije pri svakom reverzibilnom kružnom procesu mora biti jednaka nuli.

U zatvorenom sustavu (tj. takvom iz kojeg toplina ne može izići niti u nj ući) ireverzibilni procesi povećavaju entropiju.

Ako je proces reverzibilan, entropija ostaje ista. Može se dakle, zaključiti da se entropija zatvorenog (adijabatskog) sustava ne može smanjivati.

Ako sustav nije izoliran tada se entropija povećava ili smanjuje, a budući da su u prirodi svi procesi više ili manje ireverzibilni, entropija se stalno povećava [2].

Ako sustav nije zatvoren potrebno je razmatrati ukupnu promjenu entropije sustava i okoline:

$$\Delta S_{uk} = \Delta S_{sustav} + \Delta S_{okolina} \quad (93)$$

U tom slučaju vrijedi:

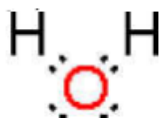
$$\Delta S_{uk} \geq 0 \quad (94)$$

U prirodi se procesi događaju u smjeru rastuće entropije.

Procesi pri kojima se ukupna entropija smanjuje nisu mogući. Pri dodiru toplijeg i hladnijeg tijela toplina prelazi iz toplijeg tijela u hladnije sve dok se temperatura ne izjednači. Promjena entropije pritom je pozitivna i proces teče spontano. Obrnuto, prijelaz topline s hladnijeg tijela na toplije u prirodi se ne događa spontano, jer bi se za takav prijelaz entropija smanjivala [2].

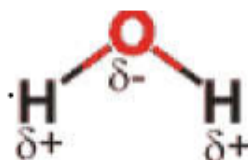
### 3. STRUKTURA MOLEKULE VODE

Voda je slična savijena molekula s molekularnom formulom  $H_2O$ , koja se sastoji od dva laka atoma vodika vezana za 16 puta teži atom kisika. Svaka je molekula električki neutralna, ali polarna, sa središtem pozitivnih i negativnih naboja smještenih na različitim mjestima. Svaki atom vodika ima "oblak" od jednog negativno nabijenog elektrona koji okružuje jezgru koja sadrži jedan pozitivno nabijen proton, a "oblak" atoma kisika sastoji se od osam negativno nabijenih atoma koji okružuje jezgru koja se sastoji od osam pozitivno nabijenih protona i osam nenabijenih neutrona [4]. Prilikom formiranja molekule, deset elektrona uparuje se u pet "orbital", jedan par usko povezan s atomom kisika, dva para povezana s atomom kisika kao "vanjski" elektroni i dva para koji tvore svaku od dvije identične O-H kovalentne veze. Osam vanjskih elektrona često se prikazuje kao par točaka (Slika 24.) gdje parovi elektrona između O i H atoma predstavljaju O-H kovalentne veze, a druga dva para elektrona predstavljaju takozvane "usamljene parove" [4].



Slika 24: Prikaz vanjskih elektrona [4]

Ti "usamljeni parovi" tvore elektronske "oblake" koji su rašireni gotovo tetraedarski oko jezgre kisika dok se međusobno odbijaju. To je razlog za savijenu strukturu vode. Osam pozitivnih naboja u (elektronegativnoj) jezgri kisika snažno privlače sve te elektrone u odnosu na pojedinačne pozitivne naboje na svakom atomu vodika. To ostavlja atome vodika djelomično lišene elektrona, te stoga djelomično pozitivno nabijene, a atom kisika djelomično negativno nabijen [4] (Slika 25.).

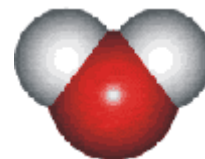
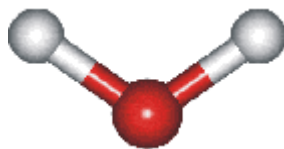
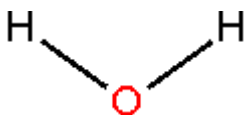


Slika 25: Prikaz djelomično pozitivnih atoma vodika i djelomično negativnog atoma kisika [4]

Zbog prisutnosti ovih naboja i savijene prirode molekule, središte negativnog naboja (na atomu kisika) ne podudara se sa središtem pozitivnog naboja (na pola puta između dva atoma vodika). U tekućoj vodi to daje molekularni dipolni moment od središta negativnog naboja do središta pozitivnog naboja, što je ekvivalentno jediničnom negativnom naboju (to jest, jednom elektronu) odvojenom od jediničnog pozitivnog naboja za 0,061 nm. Prisutnost ovog dipolnog momenta u svim molekulama vode uzrokuje njegovu polarnu prirodu [4].

Voda je mnogo manja od gotovo svih drugih molekula. Kao rezultat toga, i tekuća i kruta voda (led) imaju veliku gustoću molekula. Jedna litra vode na sobnoj temperaturi (25 °C) teži gotovo kilogram (997 g) i sadrži oko 33 milijuna milijuna milijuna milijuna molekula ( $33 \cdot 10^{24}$  molekula) [4].

Molekula je u obliku slova V. Jednostavan prikaz prikazuje slika 26., dok slika 27. daje točniju predodžbu o njegovom prilično zaobljenom obliku i također ukazuje na naboj (ružičasta prikazuje negativno nabijenu površinu, a zelena prikazuje pozitivno nabijenu površinu).



Slika 26: Jednostavan prikaz molekule vode [4]



Slika 27: Točniji prikaz molekule vode [4]

U tekućoj vodi 0,097 nm iznosi srednja duljina O-H, a 106° srednji kut H-O-H, a srednji negativni naboj na atomu kisika je oko 70% naboja elektrona sa svakim pozitivno nabijenim atomom vodika koji dijeli neutralizirajući naboj. Pojedinačne molekule vode imati će različite vrijednosti za ove parametre ovisno o njihovoj energiji i okolini. Različite molekule vode međusobno se privlače radi suprotnih naboja na atomima kisika i

vodika. Ova privlačnost je posebno jaka kada je O-H veza iz jedne molekule vode usmjerena izravno na obližnji atom kisika u drugoj molekuli vode, to jest kada su tri atoma O-H O u ravnoj liniji. To se zove "vodikova veza" jer se čini da atomi vodika drže oba atoma O. Zbog velike gustoće molekula radi njihove male veličine, ova privlačnost između susjednih molekula vode, proizvodi veliki kohezivni učinak unutar tekuće vode koji je odgovoran za tekuću prirodu vode na sobnoj temperaturi.

Teška voda ( $D_2O$ ) ima slična, ali ne identična svojstva kao  $H_2O$ . Atom deuterija (D) je stabilni izotop vodika koji ima neutron uz proton u svojoj jezgri, što gotovo udvostručuje njegovu atomsku masu.

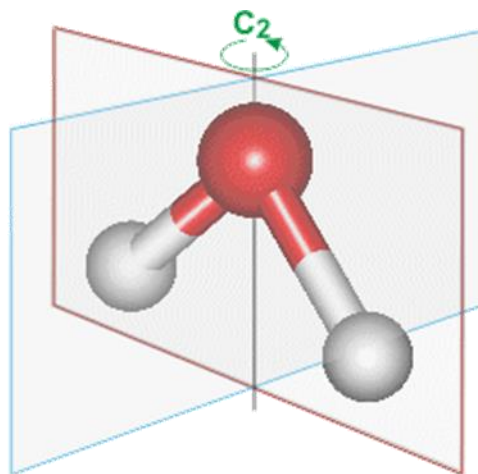
"Čista tekuća voda", što znači da se sastoji od samo molekula  $1H_2^{16}O$ , postoji samo u računalnim simulacijama. Čak se i samo  $H_2O$  sastoji od mješavine "orto" i "para" oblika. Izbjegavajući ovu složenost, pod "vodom" se obično podrazumijevaju molekule  $H_2O$ , bez obzira na njezino magnetsko stanje.  $H_2O$  je također poznat kao "laka voda" s tim da je  $D_2O$  teška voda (gustoća  $D_2O = 111\%$  gustoće  $H_2O$  na  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), a  $T_2O$  je super teška voda (gustoća  $T_2O = 122\%$  gustoće  $H_2O$  na  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Svojstva  $H_2O$ ,  $D_2O$  i  $T_2O$  su različita. Iako je količina deuterija u uobičajenoj vodi niska ( $\approx 16\text{ mM}$ ), svojstva takve vode razlikuju se od vode koja sadrži samo protij ( $1H$ ) [5]. Poznati izotopi vodika i kisika su  $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^3H$ ,  $^4H$ ,  $^5H$ ,  $^6H$ ,  $^7H$ ,  $^{12}O$ ,  $^{13}O$ ,  $^{14}O$ ,  $^{15}O$ ,  $^{16}O$ ,  $^{17}O$ ,  $^{18}O$ ,  $^{19}O$ ,  $^{20}O$ ,  $^{21}O$ ,  $^{22}O$ ,  $^{23}O$ ,  $^{24}O$ , ali samo  $^1H$ ,  $H$ ,  $^{16}O$ ,  $^{17}O$ ,  $^{18}O$  su stabilni, ostali su radioaktivni. Dakle, postoji devet stabilnih izotopologa i (teoretski) 355 mogućih radioaktivnih izotopologa. Ako se uzmu u obzir orto/paramagnetska rotacijska stanja vodika i deuterija, postoji 15 različitih stabilnih oblika molekule vode koji postoje u bilo kojem uzorku prirodne vode.

Molekule vode su sićušne, električki neutralne i u obliku slova V s molekulskom formulom  $H_2O$  a i molekulskim promjerom oko  $2,75\text{ \AA}$ . Voda je mnogo manja od gotovo svih drugih molekula. Na primjer, ima manji volumen i mnogo je lakši od četiri druge uobičajene atmosferske molekule, kisika ( $O_2$ ), dušika ( $N_2$ ), argona (Ar) i ugljičnog dioksida ( $CO_2$ ). Gustoća vodene pare iznosi samo  $62\%$  gustoće suhog zraka [6].

U tekućem stanju, unatoč tome što je  $80\%$  elektrona u  $H_2O$  uključeno u vezivanje, tri atoma ne ostaju zajedno jer se atomi vodika neprestano izmjenjuju između molekula



vode, zbog procesa protonacije/deprotonacije. I kiseline i lužine kataliziraju ovu izmjenu, pa čak i kada je najsporija (pri pH=7), prosječno vrijeme za atome u molekuli  $H_2O$  da ostanu zajedno je samo oko milisekunde. Budući da je ovo kratko razdoblje, međutim, mnogo duže od vremenskih okvira na koje nailazimo tijekom istraživanja svojstava vezanja vodika ili hidratacije vode, voda se obično tretira kao trajna struktura. Molekule vode ( $H_2O$ ) su simetrične (točkasta skupina  $C_{2v}$ ) s dvije zrcalne ravnine simetrije i dvostrukom osi rotacije (slika 28).



Slika 28: Simetrija vode [4]

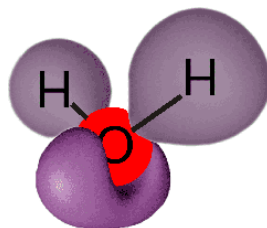
Atomi vodika mogu imati paralelnu ili antiparalelnu nuklearnu rotaciju. Molekula vode sastoji se od dva laka atoma (H) i relativno teškog atoma (O). Otprilike 16-erostruka razlika u masi dovodi do njegove lakoće rotacije i značajnih relativnih kretanja jezgri vodika, koje su u stalnom i značajnom relativnom kretanju čak i na temperaturi od apsolutne nule (0 K).

Zbog relativno velikog pozitivnog naboja na jezgri atoma kisika ( $8^+$ ) i blizine njegovih elektrona, atom kisika puno jače privlači elektrone (tj. puno je elektronegativniji) od atoma vodika ( $1^+$ ). To rezultira prijenosom naboja s atoma vodika prema atomu kisika i, prema tome, polaritet molekule vode.

### 3.1 Voda, usamljeni par

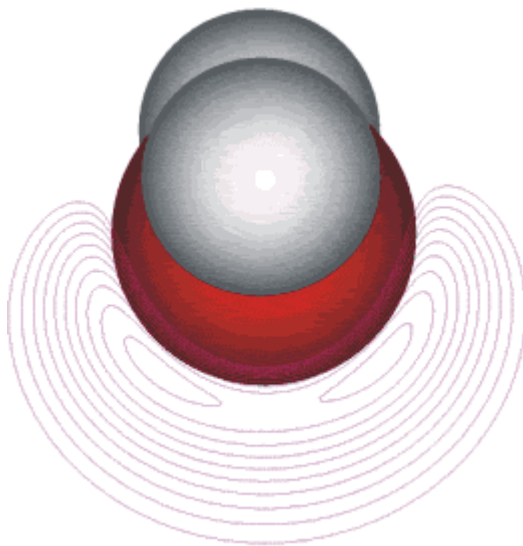
Molekula vode često se opisuje u školskim i dodiplomskim udžbenicima kao da ima četiri, približno tetraedarski raspoređena,  $sp^3$ -hibridizirana elektronska para, od kojih

su dva povezana kovalentnim vezama s atomima vodika ostavljajući dva preostala usamljena para. U savršenom tetraedarskom rasporedu, kutovi veza-veza, veza-slobodni par i slobodni par-slobodni par bi svi bili  $109,47^\circ$ , a takvi tetraedarski obrasci vezivanja nalaze se u kondenziranim fazama kao što je heksagonalni led (Slika 29.).



Slika 29: Usamljeni parovi kao razmazani električni naboj [4]

Ab initio izračuni na izoliranim molekulama, međutim, ne potvrđuju prisutnost značajne gustoće usmjerenih elektrona tamo gdje se očekuju usamljeni parovi. Negativni naboj ravnomjernije je razmazan duž linije između mjesta gdje bi se očekivali ovi usamljeni parovi i leži bliže središtu O-atoma nego središta pozitivnog naboja na atomima vodika (Slika 29. i 30.).

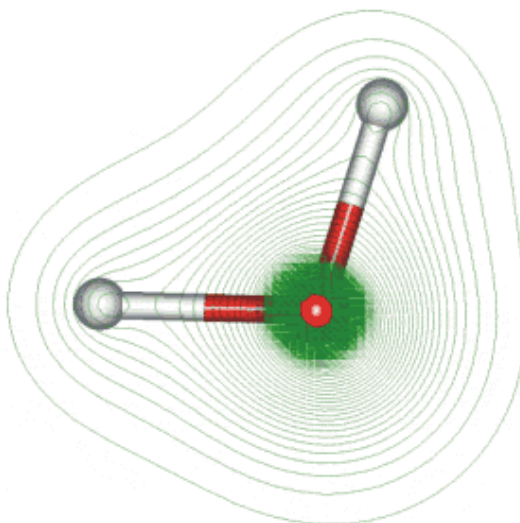


Slika 30: Elektrostatički potencijal vode [4]

Rani molekularni modeli s 5 točaka, s eksplicitnim negativnim nabojem gdje se navodno nalaze usamljeni parovi, nisu dobro prošli u opisivanju vodikovih veza, ali

noviji modeli pokazuju neka obećanja. Iako ne postoji očigledan konsenzus mišljenja [7], takve opise značajnih sp<sup>3</sup>-hibridiziranih usamljenih parova u izoliranoj molekuli vode možda bi trebalo izbjegavati [8], jer je naznačena sp<sup>2</sup>-hibridizirana struktura (plus pz orbitala). Ovo racionalizira stvaranje (gotovo planarne) trigonalne vodikove veze koja se može naći oko nekih ograničenih mjesta u hidrataciji proteina i gdje je broj donora i akceptora vodikove veze nejednak.

Suprotno je prikazan elektrostatički potencijal povezan sa strukturom vode. Iako se čini da usamljeni parovi elektrona ne daju jasnu usmjerenu gustoću elektrona u izoliranim molekulama, postoje minimumi u elektrostatskom potencijalu u približno očekivanim položajima; približno tetraedarski postavljen 1,22 Å prema van [9]. Upotreba minimuma u takvom molekularnom elektrostatskom potencijalu predložena je u definiciji usamljenih parova [9], Slika 31.



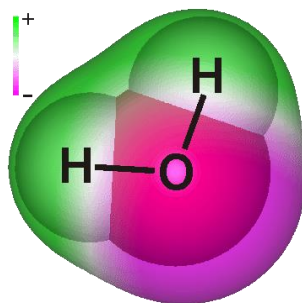
Slika 31: Distribucija vodnog naboja [4]

Prosječna gustoća elektrona oko atoma kisika je oko 10 puta veća od gustoće oko atoma vodika.

### 3.2 Elektronska struktura vode

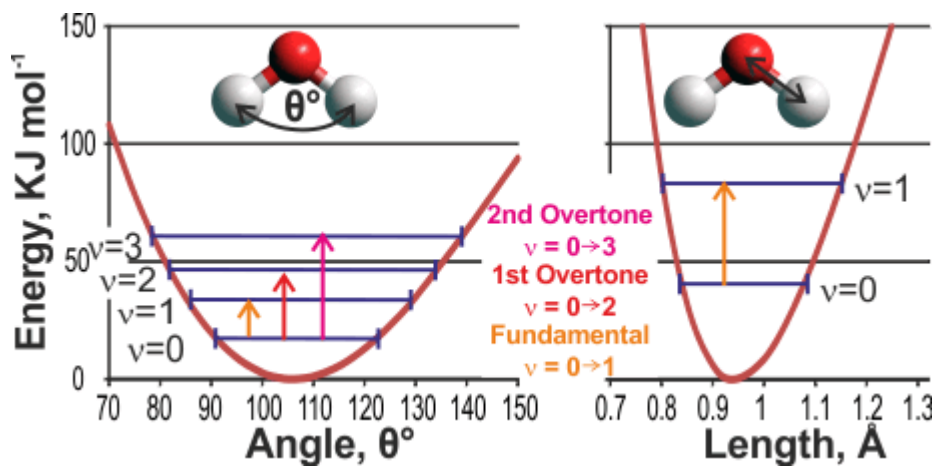
Raspodjela gustoće elektrona za vodu prikazana je na slici 32. s nekim konturama veće gustoće oko atoma kisika izostavljenim radi jasnoće. Kako se središta pozitivnog i

negativnog naboja nalaze na različitim mjestima, molekula je polarna s dipolnim momentom.



Slika 32: Približan oblik i raspored naboja vode [4]

Polarizabilnost molekule je gotovo izotropna, usredotočena oko O-atoma ( $1,4146 \text{ \AA}^3$ ) sa samo malim polarizabilnostima usredotočenim na H-atome ( $0,0836 \text{ \AA}^3$ ) [10]. Za izoliranu molekulu  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  ili  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , točnije izračunata duljina O-H je  $0,957854 \text{ \AA}$ , a kut H-O-H je  $104,500^\circ$  ( $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ,  $0,957835 \text{ \AA}$ ,  $104,490^\circ$ ) [11]. Raspodjela naboja značajno ovisi o atomskoj geometriji i metodi za njezin izračun, ali je vjerojatno da će biti oko  $-0,7e$  na O-atomu (s jednakim, ali suprotnim pozitivnim nabojem jednako podijeljenim između H-atoma) za izoliranu molekulu [12], Slika 33.



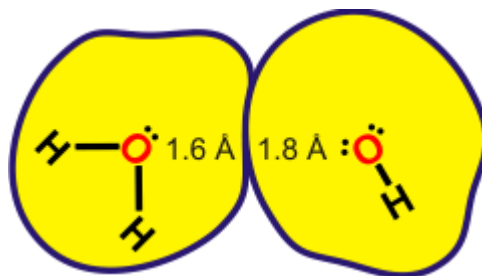
Slika 33: Energetski dijagram za savijanje i istezanje vode [4]

Eksperimentalne vrijednosti za plinovitu molekulu vode su O-H duljina  $0,95718 \text{ \AA}$ , H-O-H kut  $104,474^\circ$  [13]. Ovi parametri su termodinamički najstabilniji, ali veze pokazuju vibracije daleko od tih vrijednosti. Energetski dijagrami i vibracijske energije nulte točke ( $v = 0$ ) dani su lijevo. Stvarne vrijednosti ovisе o vibracijskom stanju molekule s čak i

vrijednostima od  $180^\circ$  koje se mogu postići tijekom zavojnih vibracija visokog reda ( $v_2 \geq 7$ ,  $\lambda < 900$  nm) za H-O-H kut [14]. Vibracije su asimetrične oko srednjih položaja. U osnovnom stanju, vezni kut ( $104,5^\circ$ ) mnogo je bliži tetraedarskom kutu od ostalih hidrida Grupe VI,  $H_2S$  ( $92,1^\circ$ ),  $H_2Se$  ( $91^\circ$ ) ili  $H_2Te$  ( $89^\circ$ ).

Ove se vrijednosti ne održavaju u tekućoj vodi, gdje su ab initio (O-H duljina  $0,991 \text{ \AA}$ , H-O-H kut  $105,5^\circ$  [15]) i studije difrakcije (O-H duljina  $1,01 \text{ \AA}$ , O-D duljina  $0,98 \text{ \AA}$  [16], O-H duljina  $0,990 \text{ \AA}$ , O-D duljina  $0,985 \text{ \AA}$  [17], O-D duljina  $0,970 \text{ \AA}$ , D-O-D kut  $106^\circ$  [18]) sugerira malo veće vrijednosti, koje su uzrokovane vodikovom vezom koja slabi kovalentnu vezu i smanjuje odbijanje između elektronskih orbitala. Ove duljine veze i kutovi vjerojatno će se promijeniti, zbog polarizacijskih pomaka, u različitim sredinama vezanim vodikovom vezom i kada su molekule vode vezane na otopljene tvari i ione. Uobičajeno korišteni molekularni modeli koriste O-H duljine između  $0,957 \text{ \AA}$  i  $1,00 \text{ \AA}$  i H-O-H kutove od  $104,52^\circ$  do  $109,5^\circ$ .

Molekula  $H_2O$  ima deset povezanih elektrona, osam iz atoma kisika i po jedan iz dva atoma vodika. Njegova elektronička struktura je predložena kao  $1S_O^{2,00} 2S_O^{1,82} 2px_O^{1,50} 2pz_O^{1,12} 2py_O^{2,00} 1S_{H1}^{0,78} 1S_{H2}^{0,78}$  [19], s unutarnjim  $1S_O$  parom elektrona nehibridiziranim. Međutim, sada se čini da  $2s$  orbitala također može biti učinkovito nehibridizirana s kutom veze proširenim od (tada) očekivanog kuta od  $90^\circ$  zbog steričkog i ionskog odbijanja između djelomično pozitivno nabijenih atoma vodika (kao što je predložio Pauling prije 50 godina [20]), Slika 34.



Slika 34: Van der Waalsovi radijusi [21]

Zabilježeno je da je srednji van der Waalsov promjer vode identičan onom izoelektroničkog neona ( $2,82 \text{ \AA}$ ) [22]. Vrijednosti molekularnog modela i podaci o radijalnoj distribuciji srednjeg vrha pokazuju međutim da je ona nešto veća ( $\approx 3,2 \text{ \AA}$ ).

Molekula očito nije sferična, međutim, s oko  $\pm 5\%$  varijacije van der Waalsovog promjera ovisno o odabranoj osi, približno tetraedarski postavljena blaga udubljenja koja su vidljiva nasuprot (navodnih) elektronskih parova. Kut H-O...O ( $0^\circ$ ) prikazan ovdje (koji predstavlja blisko pakirane molekule vode bez vodikove veze) pronađen je difrakcijom neutrona u tekućoj vodi kao manji raspored [23].

Opisano je novo stanje molekule vode gdje se pojedinačne molekule nalaze unutar šupljina u kristalu berila, a atomi vodika su rašireni u prstenove [24].

Pojednostavljeni modeli za molekulu vode razvijeni su da se slažu s određenim fizičkim svojstvima (na primjer, slažu s kritičnim parametrima), ali nisu robusni i rezultirajući podaci često su vrlo osjetljivi na precizne parametre modela [25]. Modeli se još uvijek razvijaju i općenito su složeniji nego ranije, no čini se da i dalje imaju slabu prediktivnu vrijednost izvan uvjeta i fizičkih parametara za koje su razvijeni.

### 3.3 Reaktivnost vode

Iako se često ne doživljava kao takva, voda je vrlo reaktivna molekula dostupna u visokoj koncentraciji. Ova je reaktivnost, međutim, znatno smanjena u tekućini na sobnoj temperaturi zbog opsežnog vezivanja vodika. Voda može djelovati kao kiselina ili baza ili katalizator. Svaka molekula vode posjeduje snažno nukleofilni atom kisika koji omogućuje mnoge životne reakcije, kao i disocijaciju za proizvodnju reaktivnih vodikovih iona i hidroksidnih iona. Smanjenje vodikovih veza na visokim temperaturama ili zbog elektromagnetskih polja rezultira većom reaktivnošću molekula vode.

Ova je reaktivnost posebno izražena u plinovitoj fazi unutar naše atmosfere, gdje su molekule vode važni reaktanti, agensi za kompleksiranje, površinski aktivni reagensi i katalizatori [26]. Molekula vode također je katalizator mnogih reakcija, često gdje jedna molekula vode djeluje kao nukleofil, dok jedna ili više njih djeluju kao opće baze [27].

## 4. ANOMALIJE SVOJSTVA VODE

Voda je u klasi za sebe s iznimnim svojstvima u usporedbi s drugim materijalima. Anomalna svojstva vode su ona gdje je ponašanje tekuće vode potpuno drugačije od onoga što se nalazi kod drugih tekućina [28]. Anomalije vode uglavnom proizlaze iz svojstava vodikovih veza, koje također proizvode i kontroliraju lokalni tetraedarski raspored molekula vode. Snaga i usmjerenost vodikovih veza kontroliraju termodinamičko i dinamičko ponašanje tekuće vode. Da ne postoji vodikova veza, voda bi se ponašala neanomalijski kao što se očekuje od sličnih molekula. Nijedan drugi materijal se obično ne nalazi kao čvrst (led), tekući (voda) ili plin (para). Smrznuta voda (led) također pokazuje anomalije u usporedbi s drugim čvrstim tvarima. Iako je to naizgled jednostavna molekula ( $H_2O$ ), ona ima vrlo složen i anomalan karakter zbog svoje međumolekularne vodikove veze. Kao plin, voda je jedna od najlakših poznatih, kao tekućina je mnogo gušća od očekivanog, a kao kruta tvar mnogo je lakša od očekivanog u usporedbi s tekućim oblikom. Može biti iznimno sklizak i iznimno ljepljiv u isto vrijeme i to ponašanje "ljepljivost/klizanje" je način na koji prepoznamo osjećaj vode [29]. Voda je najkohezivnija molekula u svemiru [30]. Mnoge druge anomalije vode možda tek treba otkriti, kao što je moguća veza vode i supravodljivosti na sobnoj temperaturi [31]. Objašnjenja za anomalije u vodi trebaju biti dovoljno široka da pokriju sve anomalije s objašnjenjima koja su prikladna samo za podklasu anomalija (i nisu prikladna za druge) koja su od interesa, ali su malo korisna.

Kako je tekuća voda tako uobičajena u našem svakodnevnom životu, često se smatra "tipičnom" tekućinom. U stvarnosti, voda je najnetipičnija kao tekućina, ponaša se kao sasvim drugačiji materijal na niskim temperaturama od one kada je vruća, s temperaturom dijeljenja od oko 50 °C. Često se navodi da život ovisi o tim anomalnim svojstvima vode [32]. Anomalna makroskopska svojstva vode proizlaze iz njezine mikroskopske strukture i odražavaju ravnotežu između struktura niske i visoke gustoće [33].

Visoka kohezija između molekula daje mu visoku točku smrzavanja i tališta, tako da smo i mi i naš planet okupani u tekućoj vodi. Veliki toplinski kapacitet, visoka toplinska vodljivost i visok sadržaj vode u organizmima pridonose toplinskoj regulaciji i

sprječavaju lokalna temperaturna kolebanja, te nam tako omogućuju lakšu kontrolu tjelesne temperature. Otpornost na dehidraciju i značajno hlađenje isparavanjem događa se radi visoke latentne topline. Ima jedinstvena svojstva hidratacije prema važnim biološkim makromolekulama (osobito proteinima i nukleinskim kiselinama) koje određuju njihove trodimenzionalne strukture, a time i njihove biološke funkcije u otopini. Ova hidratacija stvara gelove koji mogu reverzibilno proći kroz fazne prijelaze gel-sol koji su u osnovi mnogih staničnih mehanizama [34]. Voda ionizira i omogućuje jednostavnu izmjenu protona između molekula, pridonoseći tako bogatstvu ionskih interakcija u biologiji. Lako pokupi pozitivan naboj prilikom četkanja svih testiranih materijala osim zraka gdje pokupi negativan naboj [35]. Također, izvrsno je otapalo zbog svoje polarnosti, visoke relativne permitivnosti (dielektrične konstante) i male veličine, posebno za polarne i ionske spojeve i soli.

Na 4 °C voda se širi grijanjem ili hlađenjem. Ovaj maksimum gustoće zajedno s niskom gustoćom leda rezultira (i) potrebom da cijelo tijelo slatke vode (ne samo njezina površina) bude blizu 4 °C prije nego što može doći do bilo kakvog smrzavanja, (ii) smrzavanja rijeka, jezera i oceana je odozgo prema dolje, što omogućuje opstanak ekologije dna, izolira vodu od daljnjeg smrzavanja, reflektira sunčevu svjetlost u svemir i omogućuje brzo otapanje, i (iii) toplinsku konvekciju vođenu gustoćom koja uzrokuje sezonsko miješanje u dubljim umjerenim vodama koje nose životni kisik u dubine.

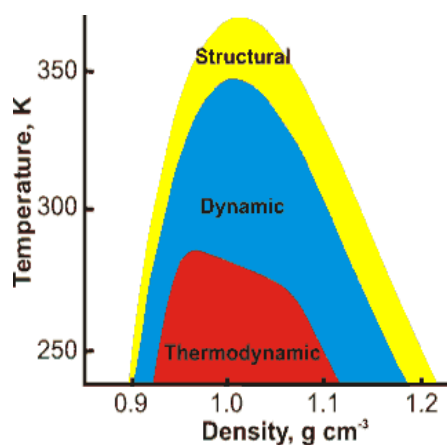
Veliki toplinski kapacitet oceana i mora omogućuje im da djeluju kao spremnici topline tako da temperature mora variraju samo trećinu koliko i temperature kopna i tako umjereno klimu našeg planeta (npr. Golska struja nosi tropsku toplinu u sjeverozapadnu Europu). Stišljivost vode smanjuje razinu mora za oko 40 m dajući nam 5% više kopna [36]. Visoka površinska napetost vode plus njezino širenje pri smrzavanju potiče eroziju stijena kako bi se osiguralo tlo za našu poljoprivredu.

Značajka među anomalijama vode su suprotna svojstva tople i hladne vode, s tim da je nepravilno ponašanje više naglašeno na niskim temperaturama gdje se svojstva prehladene vode često razlikuju od svojstava heksagonalnog leda. Posebno se nekoliko svojstava vode mijenja na oko 50 °C [37], tik iznad tjelesne temperature sisavaca i o kojoj denaturiraju mnogi proteini. Kako se (superhladna) hladna tekuća



voda zagrijava, pojedinačne molekule se skupljaju, skupna voda se skuplja i nije je lako komprimirati, povećava se njezin indeks loma, povećava se brzina zvuka u njoj, plinovi postaju manje topljivi i lakše se zagrijava i bolje provodi toplinu. Nasuprot tome, dok se vruća tekuća voda zagrijava, ona se širi, lakše ju je sabiti, smanjuje joj se indeks loma, smanjuje se brzina zvuka u njoj, plinovi postaju topljiviji, teže ju je zagrijavati i lošiji je vodič toplina. S povećanjem tlaka, pojedinačne molekule se šire, molekule hladne vode kreću se brže, ali molekule tople vode kreću se sporije. Vruća voda smrzava se brže od hladne vode, a led se topi kada se stisne, osim pri visokim tlakovima kada se tekuća voda smrzava kada se stisne.

Fluktuacije tekuće vode povećavaju se nakon hlađenja ispod oko  $+43\text{ }^{\circ}\text{C}$  i sve do homogene temperature nukleacije leda ( $\approx -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), umjesto da se smanjuju kako je očekivano. U tekućinama se općenito očekuje da su entropija i volumen u pozitivnoj korelaciji s njihovim fluktuacijama koje se smanjuju kako se temperatura smanjuje. Međutim, u vodi su entropija i volumen u negativnoj korelaciji s povećanjem volumena što dovodi do smanjenja entropije, Slika 35.



Slika 35: Hijerarhija anomalnih svojstava vode [38]

Anomalije vode pojavljuju se kao hijerarhija učinaka s različitim granicama [38]. Oni su prikazani indikativno suprotno budući da su izvedeni iz modeliranja, a ne iz eksperimentalnih podataka. „Strukturne” granice pokazuju gdje je voda više neuređena kada je komprimirana, „dinamičke” granice pokazuju gdje se difuzija povećava s gustoćom, a „termodinamičke” granice pokazuju gdje postoji temperatura maksimalne gustoće (Slika 35.). Kako gustoća uvijek raste s povećanjem tlaka, sličan odnos vrijedi

i s tlakom duž horizontalne osi. Fazni dijagrami drugih tekućina s tetraedarskom strukturom (npr. Si,  $\text{SiO}_2$ ) također pokazuju ugniježđenje anomalnih područja [39]. Odnosi između različitih anomalija izvedeni su iz temeljnih termodinamičkih odnosa [40].

Ostale anomalije vode uzrokovane su početkom međusobnog prodiranja na oko 200 MPa, kao što je  $C_p$  anomalija visokog tlaka [41], paradoks gustoća-udaljenost i anomalija brzog zvuka.

Obrazloženje niskotemperaturnih anomalija tekuće vode može se razmatrati na sljedeći način. Predložena su četiri različita scenarija:

(1a) Pretpostavka granice stabilnosti. Postoji granica (singularnost) mehaničke stabilnosti vode na  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  [42, 41]. Pretpostavlja se da je to povezano s kooperativnim stvaranjem otvorene mreže s vodikovom vezom.

(1b) Scenarij bez singularnosti. Predloženo je da je najizravnije tumačenje ponašanja prehlađene vode u skladu s eksperimentalnim opažanjima bez singularnosti [43]. To je u skladu s prehlađenom vodom koja se približava strukturi potpuno vezane nasumične ili nenasumične (npr. ES) tetraedarske mreže na hlađenje. To može, ali ne mora biti povezano s kritičnom točkom pri višim ili negativnim pritiscima.

(2a) Tekućina-tekućina kritična točka (LLCP-Liquid-Liquid critical point) [44]. Znanstvenici sve više pripisuju niskotemperaturnu anomalnu prirodu vode prisutnosti metastabilne druge kritične točke na oko  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (pod pritiskom) kada tekuća voda visoke gustoće i tekuća voda niske gustoće više ne postoje zajedno unutar iste faze. [44, 45], ali podijeljen u različite faze, odvojene faznim prijelazom prvog reda.

(2b) Scenarij bez kritične točke. Prijelaz "krhko u jako" za podhlađenu vodu, a ne u kritičnu točku, tumači se kao razlog za anomalije u prehlađenoj vodi [46].

Nedavno je utvrđeno da scenarij 1b nije u skladu s dokazima i da postoji druga kritična točka [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]. Svi postojeći podaci koji podržavaju druge scenarije su u skladu sa scenarijem 2a. Anomalije vode ne zahtijevaju scenarij 2a kao objašnjenje, ali se čini vjerojatnim [54] da postoji takav fenomen i da bi uzrokovao

pripisane učinke. Scenarij kritične točke tekućina-tekućina ne sadrži nikakve informacije o strukturi dviju uključenih faza i, u tom smislu, donekle je neproduktivna hipoteza kao jedino objašnjenje ovih anomalija (budući da se pripisivanjem miješaju uzrok i posljedica, kao što je to dogovoreno u radu [55]). Tekuća se voda stoga može smatrati superkritičnim fluidom koji fluktuiraju između tekućeg stanja niske i visoke gustoće.

Popis anomalija vode:

Anomalije vodene faze:

1. Voda ima neobično visoko talište.
2. Voda ima neobično visoko vrelište.
3. Voda ima neobično visoku kritičnu točku.
4. Čvrsta voda postoji u većem broju stabilnih (i metastabilnih) kristalnih i amorfni struktura nego drugi materijali.
5. Toplinska vodljivost, modul smicanja i poprečna brzina zvuka leda smanjuju se s povećanjem tlaka.
6. Struktura tekuće vode se mijenja pri visokom tlaku.
7. Podhlađena voda ima dvije faze i drugu kritičnu točku na oko  $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
8. Tekuća voda se lako prehladi, ali se teško staklastizira.
9. Tekuća voda postoji na vrlo niskim temperaturama i smrzava se zagrijavanjem.
10. Tekuća voda može se lako pregrijati.
11. Vruća voda može se smrznuti brže od hladne vode; efekt Mpemba.
12. Topla voda vibrira duže od hladne vode.
13. Molekule vode se skupljaju kako temperatura raste i šire se kako se tlak povećava.

Anomalije gustoće vode:

1. Gustoća leda se povećava zagrijavanjem (do 70 K).
2. Voda se otapanjem skuplja.
3. Tlak smanjuje točku topljenja leda.
4. Tekuća voda ima veliku gustoću koja se povećava zagrijavanjem (do 3,984 °C).
5. Površina vode je gušća od mase.
6. Tlak smanjuje temperaturu maksimalne gustoće.
7. U prehlađenoj vodi postoji minimum gustoće.
8. Voda ima mali koeficijent rastezanja (toplinska rastezljivost).
9. Toplinska rastezljivost vode se sve više smanjuje (postaje negativna) pri niskim temperaturama.
10. Toplinska rastezljivost vode raste s povećanjem tlaka.
11. Broj najbližih susjeda raste otapanjem.
12. Broj najbližih susjeda raste s temperaturom.
13. Voda ima neobično nisku stlačivost.
14. Stlačivost opada s povećanjem temperature do 46,5 °C.
15. U odnosu stišljivost-temperatura postoji maksimum.
16. Brzina zvuka raste s temperaturom do 74 °C.
17. Brzina zvuka može pokazati minimum.
18. "Brzi zvuk" nalazi se na visokim frekvencijama i pokazuje diskontinuitet pri višem tlaku.
19. Vrijeme relaksacije NMR spin-rešetke je vrlo malo na niskim temperaturama.
20. NMR pomak se povećava do maksimuma pri niskim (superhlađenim) temperaturama.

21. Indeks loma vode ima najveću vrijednost malo ispod 0 °C.
22. Promjena volumena pri prelasku tekućine u plin vrlo je velika.

Materijalne anomalije vode:

1. Niti jedna vodena otopina nije idealna.
2.  $D_2O$  i  $T_2O$  se značajno razlikuju od  $H_2O$  po svojim fizičkim svojstvima.
3. Tekući  $H_2O$  i  $D_2O$  značajno se razlikuju u faznom ponašanju.
4.  $H_2O$  i  $D_2O$  ledovi se značajno razlikuju po kvantnom ponašanju.
5. Srednja kinetička energija atoma vodika u vodi raste pri niskoj temperaturi (sporno).
6. Otopljene tvari imaju različite učinke na svojstva kao što su gustoća i viskoznost.
7. Topivost nepolarnih plinova u vodi opada s temperaturom na minimum, a zatim raste.
8. Dielektrična konstanta vode i leda je visoka.
9. Relativna permitivnost pokazuje temperaturni maksimum.
10. Relativna dielektrična permitivnost pokazuje "skrivljenje" u svom ponašanju pri temperaturi od 60 °C.
11. Imaginarni dio dielektrične konstante pokazuje minimum blizu 20 K.
12. Pokretljivosti protona i hidroksidnih iona su nenormalno brze u električnom polju.
13. Električna vodljivost vode raste do maksimuma na oko 230 °C.
14. Električna vodljivost vode znatno raste s učestalošću.
15. Konstante kiselosti slabih kiselina pokazuju temperaturne minimume.
16. Rendgenska difrakcija pokazuje neobično detaljnu strukturu.
17. Pod visokim tlakom molekule vode se sve više udaljavaju jedna od druge s povećanjem tlaka; paradoks gustoća-udaljenost.
18. Adsorpcija vode može uzrokovati negativan električni otpor.

Termodinamičke anomalije vode:

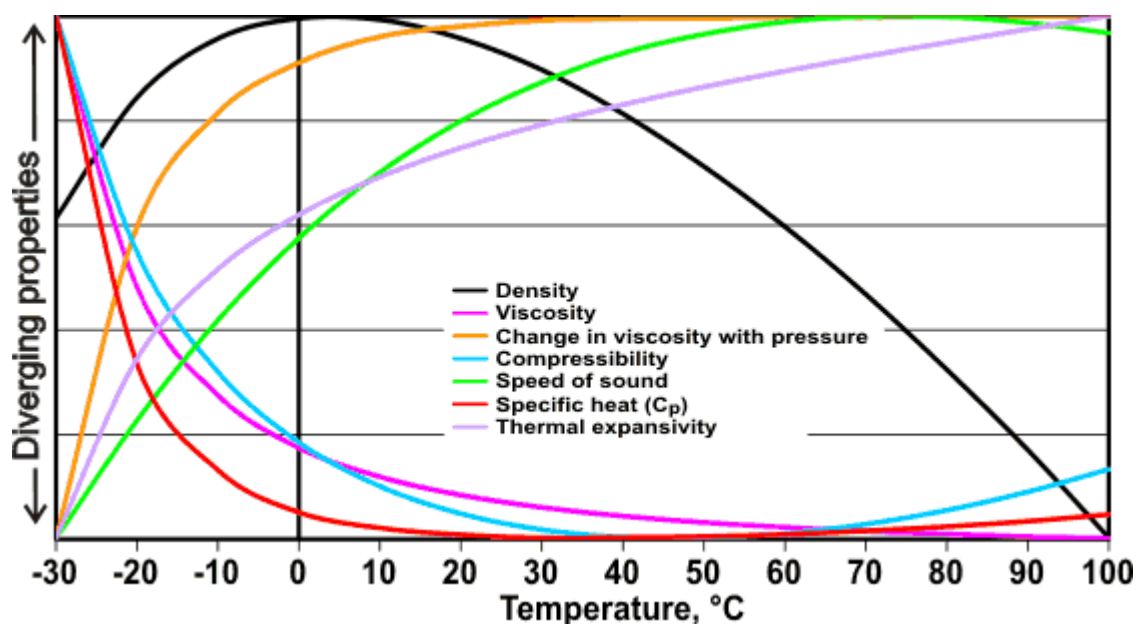
1. Toplina taljenja vode s temperaturom ima maksimum na  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
2. Voda ima dvostruko veći specifični toplinski kapacitet od leda ili pare.
3. Specifični toplinski kapacitet ( $C_P$  i  $C_V$ ) je neobično visok.
4. Specifični toplinski kapacitet  $C_P$  ima minimum na  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
5. Specifični toplinski kapacitet ( $C_P$ ) ima maksimum na oko  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
6. Specifični toplinski kapacitet ( $C_P$ ) ima minimum s obzirom na tlak.
7. Toplinski kapacitet ( $C_V$ ) ima maksimum.
8. Visoka toplina isparavanja.
9. Visoka toplina sublimacije.
10. Visoka entropija isparavanja.
11. Toplinska vodljivost vode je visoka i raste do maksimuma na oko  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Fizičke anomalije vode:

1. Voda ima neobično visoku viskoznost.
2. Velika viskoznost i Prandtlov broj rastu kako se temperatura snižava.
3. Viskoznost vode opada s tlakom ispod  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
4. Veliko smanjenje difuzije kako se temperatura snižava.
5. Pri niskim temperaturama povećava se samodifuzija vode s povećanjem gustoće i tlaka.
6. Toplinska difuzivnost raste do maksimuma na oko  $0,8\text{ GPa}$ .
7. Voda ima neobično visoku površinsku napetost.
8. Neke soli daju minimalnu koncentraciju površinske napetosti; tzv. Jones-Ray efekt.
9. Neke soli sprječavaju spajanje malih mjehurića.

10. Molarni ionski volumeni soli pokazuju maksimume s obzirom na temperaturu.

Slika 36. prikazuje neka od anomalnih svojstava tekuće vode koja su povezana s temperaturom. Grafikon koristi podatke koji su skalirani između svojih maksimalnih i minimalnih vrijednosti unutar ovog raspona. Osobito treba obratiti pozornost na različita ponašanja pri visokim i niskim temperaturama, što je u izrazitom kontrastu s ponašanjem jednostavnih tekućina, čija termodinamička svojstva variraju na monoton način s temperaturom.



Slika 36 : Anomalijska svojstva tekuće vode povezanih s temperaturom [4]

#### 4.1 Materijalne anomalije vode

1. Nijedna vodena otopina nije idealna.

Idealnost ovisi o strukturi otapala na koju otopljena tvar ne utječe. Voda nije niti približno homogena faza na molekularnoj razini. Na lokalno grupiranje utjecat će prisutnost otopljenih tvari, čime se mijenja priroda vode. Čak se ni otopine HDO u  $H_2O$  ne ponašaju idealno. Iako većina nevodnih otopina također pokazuje odstupanja od idealnosti pri višim koncentracijama, odstupanja koja se javljaju u vodenim otopinama općenito su znatno veća. Međutim, blizu idealnosti u vodenim otopinama može se

postići ako se uzme u obzir "slobodna" voda kada su neke od molekula vode jače vezane za otopljene tvari nego za druge "slobodne" molekule vode [56].

2.  $D_2O$  i  $T_2O$  se značajno razlikuju od  $H_2O$  po svojim fizičkim svojstvima.

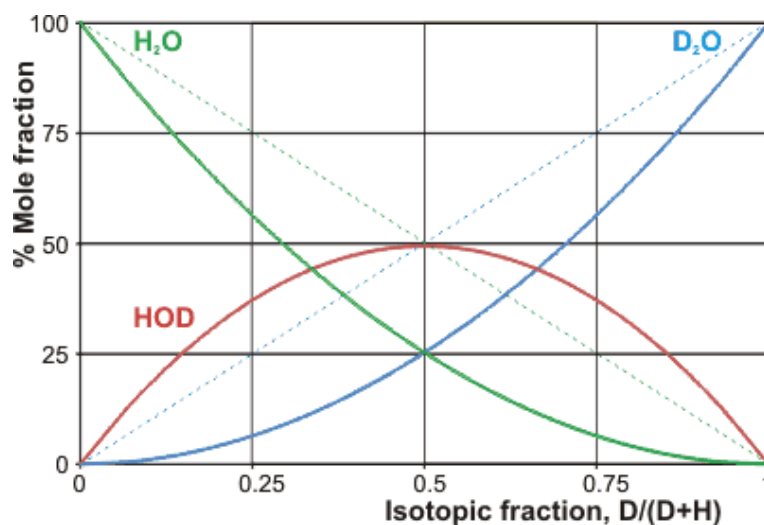
Različiti izotopski oblici spojeva obično se međusobno ponašaju vrlo slično. Međutim, nuklearni kvantni učinci u molekuli vode su značajni i razlikuju se između izotopskih oblika. Teži oblici vode ( $D_2O$  gdje je D = deuterij,  $2,0141 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ; i  $T_2O$  gdje je T = tricij,  $3,0160 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) stvaraju jače vodikove veze od lake vode ( $H_2O$  gdje je H = protij,  $1,0078 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) i manje vibriraju. Stoga su uređenije od normalne vode, kao što pokazuju njihovi veći molarni volumeni, više su tetraedarske i imaju više vodikovih veza [16]. To uzrokuje njihova mnoga različita svojstva (kao što su viskoznost, koeficijent samodifuzije, topljivost proteina, stabilnost proteina [57], toksičnost a i biološka aktivnost [58] uključujući učinak na frekvenciju cirkadijskih oscilacija [59]) od onih koji se očekuju iz jednostavnog razmatranja njihove povećane mase (na primjer, omjer viskoznosti  $D_2O / H_2O$  raste s oko 1,16 na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  na oko 2,0 u duboko podhlađenoj vodi [60]. Ova se razlika pojavljuje kao pomak u ravnotežnom položaju ekvivalentno blagom porastu temperature [61], na primjer, podaci o viskoznosti su usklađeni ako su temperature pomaknute za  $6,498 \text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno  $8,766 \text{ }^\circ\text{C}$  za  $D_2O$  i  $T_2O$  [62].  $H_2O$  je oko četiri puta jači od kiselina od  $D_2O$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $H_3O^+$  u  $H_2O$  je 1,5 puta jača kiselina od  $D_2O^+$  u  $D_2O$ . Zanimljivo je da je razlika u minimumu specifične topline između  $H_2O$  i  $D_2O$  preko  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Većina razlika između ponašanja  $H_2O$  i  $D_2O$  mogu biti objašnjeno kao posljedica nuklearnih kvantnih učinaka i svojstvenih velikoj razlici mase između atoma vodika i kisika [63]. Iako se pokazalo da se gustoće elektrona različitih izotopskih oblika tekuće vode do sada ne mogu razlikovati [64], očekuje se da je duljina O-D veze kraća od duljine O-H zbog manje asimetrične vibracije i manjeg Bohrova polumjera D u odnosu na H. Ovo dovodi do malih razlika u veličini i smjeru dipolnog momenta između HDO i  $H_2O$  [65], što dodatno zbunjuje svaku analizu strukture vode koja sadrži miješane izotope vodika.

Iako je količina deuterija u uobičajenoj vodi niska ( $\approx 16 \text{ mM}$ ), svojstva takve vode razlikuju se od vode koja sadrži samo protij ( $^1\text{H}$ ) (voda osiromašena deuterijem) [5,66]. Kao primjer, protonska spin-spin relaksacija ( $T_2$ ) je  $0,347 \pm 0,024 \text{ s}$  za vodu



osiromašenu deuterijem ( $D/H = 3$  ppm) u usporedbi s  $2,000 \pm 0,140$  s za “normalnu” vodu ( $D/H = 140$  ppm), i koeficijent difuzije je 37% veći u vodi osiromašenoj deuterijem) [66].

Postoje gotovo čisti  $H_2O$  i  $D_2O$ , ali HDO nikada ne može biti više od oko 50% čist, postojati samo u prisutnosti  $H_2O$  i  $D_2O$ . Mješavine  $H_2O$  i  $D_2O$  se uravnotežuju (preko prijenosa protona samodisocijacijom i rekombinacijom) da bi se formirao HDO, Slika 37.



Slika 37: Molni udjeli smjesa  $H_2O$  /  $D_2O$  [4]

Isprekidane linije prikazuju izvorne iznose što je blizu totalne randomizacije vodikovih atoma, ali se odražava u blagoj sklonosti prema podjeli vrsta koje sadrže deuterij u ekstenzivnije i jače klastere vezane vodikom.

3. Tekućine  $H_2O$  i  $D_2O$  značajno se razlikuju u svom faznom ponašanju.

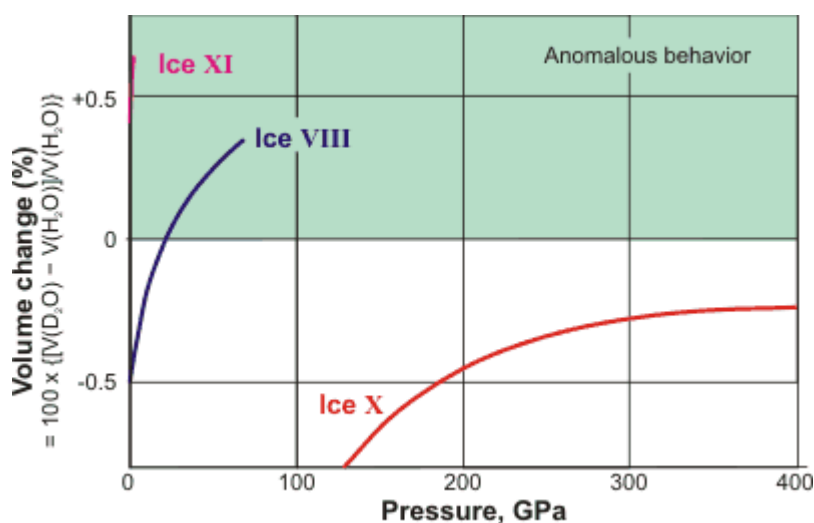
Fazno ponašanje tekućeg  $H_2O$  i  $D_2O$  razlikuje se, s trostrukom točkom  $D_2O$  koja je  $3,79$  °C i  $48,439$  Pa viša od one za  $H_2O$ , njihove krivulje tlaka pare križaju se na  $221$  °C, a kritična točka  $D_2O$  je  $3,249$  °C i  $393$  kPa niže [67]. Ovaj izotopski učinak ima svoje podrijetlo u smanjenoj nultoj vibraciji  $D_2O$  koja smanjuje njegov van der Waalsov volumen (za oko 1%) i s tim povezanim odbojnim učinkom unutar vodikovih veza na nižim temperaturama, tako da se povećava  $D_2O$  - $D_2O$  vodik-čvrstoća veze. Na višim temperaturama prijelaz u pobuđeno stanje lakše se ostvaruje u  $D_2O$  ( $\approx 2450$   $cm^{-1}$ , u

odnosu na  $H_2O \approx 3280 \text{ cm}^{-1}$ ). Zbog asimetrije vibracije, ovo povećava efektivni van der Waalsov volumen  $D_2O$  i poništava relativni odbojni učinak, čime se smanjuje snaga vodikove veze  $D_2O - D_2O$  na višim temperaturama [68].

Svojstva miješanja tekućeg  $H_2O$  i  $D_2O$  također se razlikuju, pri čemu se 3-metilpiridin uvijek može miješati u tekućem  $H_2O$ , ali se ne može miješati u tekućim  $D_2O$  između  $38,5 \text{ °C}$  i  $117 \text{ °C}$  pri normalnom tlaku [69].

4.  $H_2O$  i  $D_2O$  ledovi značajno se razlikuju u svom kvantnom ponašanju (učinak nuklearnog izotopa).

Zamjena vodika ( $^1H$ ) deuterijem ( $^2H$ ) rezultira većim volumenom ( $\approx 0,1\%$ ) heksagonalnog leda (anomalija volumenskog izotopa; nuklearni izotopni učinak). Ovo je u suprotnosti s očekivanim ponašanjem (npr. čvrsti  $^{20}Ne$  je  $0,6\%$  voluminozniji od  $^{22}Ne$ ) zbog očekivanog većeg nuklearnog gibanja lakših izotopa [70]. Nadalje, anomalni učinak u vodi povećava se s temperaturom, iako bi se normalni pomak izotopa trebao smanjivati s temperaturom [70], Slika 38. Ovo nenormalno ponašanje posljedica je znatno veće kovalentne asimetrične vibracije O-H i udaljenosti O-H koja je duža od udaljenosti O-D. Također, udaljenost donor-primatelj vodikove veze (kisik–kisik;  $H-O-H \cdots OH_2$ ) mijenja se nakon izotopske supstitucije (Ubbelöhde efekt koji se naziva i sekundarni izotop efekt) [71].



Slika 38: Anomalija izotopa volumena za led, prema [69]

Kako ravnoteža opada sa sniženom temperaturom [72] i povećanom kooperativnošću vodikove veze [73] na temperaturama blizu 0 K to može značiti da  $H_2O$  i  $D_2O$  mogu formirati zasebne faze [73].

5. Srednja kinetička energija atoma vodika u vodi raste na niskoj temperaturi (sporno).

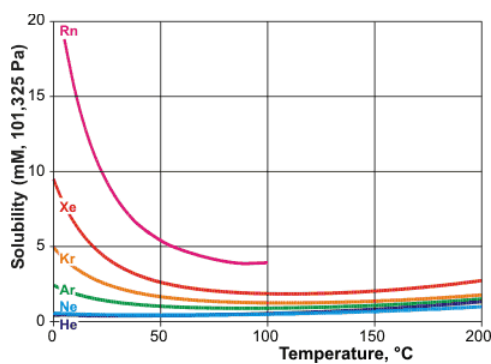
Zabilježeno je da srednja kinetička energija atoma vodika u tekućoj vodi doseže maksimum na oko 7 °C, a zatim se smanjuje pri hlađenju na minimalnu vrijednost na oko 0 °C [74]. Međutim, treba napomenuti da simulacija ne pokazuje ovu anomaliju [75]. Također, novi eksperimentalni rezultati, uspoređeni s onima dobivenim za led [76], ne pokazuju ovu anomaliju. U ovom trenutku ovu anomaliju treba smatrati sumnjivom.

6. Otopljene tvari imaju različite učinke na svojstva kao što su gustoća i viskoznost.

Otopljene tvari će ometati ravnotežu klastera favorizirajući otvorene ili urušene strukture. Svaki učinak uzrokovat će promjenu fizičkih svojstava otopine, poput gustoće ili viskoznosti. Otopljene tvari imaju manji utjecaj od očekivanog i na krioskopsku konstantu i ebulioskopsku konstantu zbog niske molarne mase vode i visoke topline taljenja odnosno isparavanja.

7. Topivost nepolarnih plinova u vodi opada s porastom temperature na minimum, a zatim raste.

Nepolarni plinovi slabo su topljivi u vodi. Većina plinovitih otopljenih tvari otapa se više u većini otapala kako se temperatura povećava. Međutim, nepolarni plinovi mnogo su topljiviji u vodi na niskim temperaturama nego što bi se očekivalo na temelju njihove topljivosti na visokim temperaturama (Slika 39.).



Slika 39: Topivost plemenitih plinova, [94]

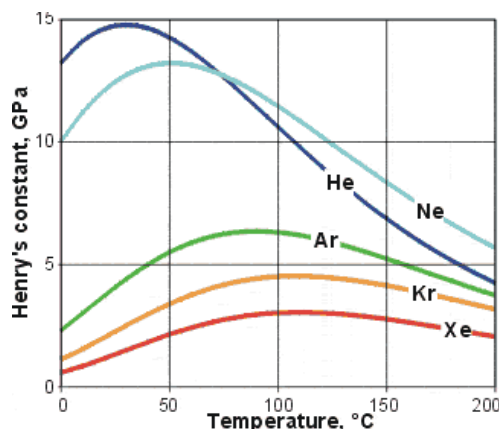
Topivost plemenitih plinova prikazana je na slici 39. Njihova hidratacija može se smatrati zbrojem dvaju procesa: (A) endoternog otvaranja klatratnog džepa u vodi i (B) egzoternog smještaja molekule u taj džep, zbog višestrukih van der Waalsovih disperzijskih interakcija (npr. kripton otopljen u vodi okružen je klatratnim kavezom s 20  $\text{Kr}\cdots\text{OH}_2$  takve interakcije [77]). U vodi na niskim temperaturama, energija potrebna za proces (A) je minimalna jer se takvi džepovi mogu lako formirati unutar klastera vode (prema CS ES).

Korištenje plemenitih plinova za istraživanje solvatacije nepolarnih plinova je korisno jer su oni sferno simetrični i imaju nisku polariziranost, dok oblik i polariziranost (polarizabilnost) mogu zbuniti hidrataciju drugih plinova. Topljivost plemenitih plinova znatno se povećava kako se temperatura snižava. Njihova entalpija i entropija hidratacije postaju sve negativnije kako se poboljšava njihovo uklapanje u vodeni dodekaedarski klatrat.

Molekule kisika ( $\text{O}_2$ ) i dušika ( $\text{N}_2$ ) ponašaju se slično (minimum topljivosti  $\text{N}_2$  na 74 °C i  $\text{O}_2$  na 94 °C, IAPWS), iako je njihova topljivost niska ( $\text{O}_2$  u  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,92 mM u  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{N}_2$  u  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,05 mM u  $\text{D}_2\text{O}$ ; sve na 5 °C, 101,325 Pa [78]).

Veća topljivost  $\text{O}_2$  u odnosu na  $\text{N}_2$ , usprkos njegovoj manjoj sposobnosti stvaranja klatrata [78], predložena je zbog stvaranja slabih vodikovih veza s vodom [78].

Proces solubilizacije je stoga egzoterman (to jest, ima negativan  $\Delta H$ ) i (kako je predviđeno Le Chatelierovim načelom) topljivost se smanjuje s porastom temperature. Na visokim temperaturama (koje često zahtijevaju visoki tlak) prirodno grupiranje je znatno smanjeno što uzrokuje veću energiju potrebnu za otvaranje džepa u vodi. Proces solubilizacije stoga postaje endoterman i (kao što je predviđeno Le Chatelierovim načelom) topljivost prolazi kroz minimum prije povećanja s porastom temperature (potpuno se miješa u superkričnim uvjetima), Slika 40.



Slika 40: Henryjeve konstante za plemenite plinove [4]

Što su Van der Waalsove disperzijske interakcije otopljene tvari i vode privlačnije (zbog ovisnosti o atomskom broju i dobrote pristajanja unutar klatratnog džepa), veća je inherentna egzotermna priroda procesa i stoga je viši minimum temperature, a što je veće temperaturno područje negativnog temperaturnog koeficijenta topljivosti. Slično tome, Henryjeve konstante (= parcijalni tlak/molni udio;  $h$  predstavlja hlapljivost) pokazuju rastuće maksimume s povećanjem veličine (maksimumi su isti kao gornji minimumi topljivosti).

Slaba topljivost nepolarnih plinova u vodi, usprkos njihovoj negativnoj promjeni entalpije pri otapanju, posljedica je pozitivnih promjena slobodne energije (+ve  $\Delta G$ ) koje se pripisuju anomalno velikim negativnim promjenama entropije (-ve  $T\Delta S$ ). Ove promjene entropije uzrokovane su strukturnim poboljšanjem klastera vode (ES). Ovaj zaključak je pojačan povećanim toplinskim kapacitetom ovih otopina (+ve  $C_p$ , što je karakteristično za smanjenje stupnjeva slobode vodenog otapala). Ovo strukturno poboljšanje može uključivati fiksiranje centara klastera, sprječavanje nasumičnog treperenja između klastera koje je inače vidljivo, kao i sređivanje unutarnjih dodekaedarskih vodenih ljuski koje okružuju molekule otopljene tvari. Također postoji smanjenje volumena (-ve  $\Delta V$ ) koje pokazuje smanjenje slobodnog prostora unutar vodenog otapala i također ukazuje na plinove koji zauzimaju već postojeća, ako su kolabirana, klatratna mjesta.

Suprotno intuiciji, unatoč tome što stvara jače vodikove veze,  $D_2O$  je bolje otapalo od  $H_2O$  za nepolarne plinove, budući da je statičnija molekula i lakše formira ES vodene

skupine. Stoga  $D_2O$  može lakše prihvatiti gostujuće molekule bez prekidanja svojih vodikovih veza [79]. Dodavanje pozitivno hidratizirajućih soli (na primjer, LiCl) koje uništavaju nakupljanje ES-a niske gustoće u vodi smanjuju topivost ("sol van") nepolarnih plinova, dok hidrofobne hidratantne soli (na primjer, tetrametilamonijev klorid) koje smanjuju nivo vode - gustoća ES stabilnost klasteriranja također povećava topljivost nepolarnog plina ("sol unutra"). Male nepolarne organske molekule također se ponašaju slično nepolarnim plinovima, ali njihova povećana veličina mijenja strukturu klatrata. Stoga benzen ima minimum topivosti, na nižoj temperaturi od gore očekivane, na oko 20 °C [80].

Zanimljivo je da promjena u topljivosti nepolarnih plinova s obzirom na njihove promjere ima maksimum (a njihova slobodna energija hidratacije ima minimum) kada su promjeri približno isti kao promjeri dodekaedarskih šupljina (to jest,  $\approx 4,5 \text{ \AA}$ ) u ikosaedarskoj mreži [81]. Ponašanje topljivosti većih hidrofobnih molekula ukratko se raspravlja na drugom mjestu ovog završnog rada. Također treba napomenuti da se svojstva otapala pregrijane tekuće vode također mijenjaju s temperaturom jer se dielektrična permitivnost vode smanjuje prema onoj uobičajenih organskih otapala kako temperatura raste prema kritičnoj točki. Iako je količina zraka (tj.  $N_2 + O_2 + Ar$ ) otopljena u vodi vrlo niska, dovoljna je da smanji gustoću vode za gotovo 5 ppm (tj. 0,0005%) na 0 °C [82].

Iz gornje bi rasprave trebalo biti jasno da topljivost nepolarnih plinova (u ravnoteži), u vodi u njezinoj točki, nije nula (greška koju propagiraju neki udžbenici). Neravnotežna proizvodnja pare dovela bi do privremenog gubitka otopljenog plina iz tekuće faze, ali bi to povećalo tlak u zatvorenom sustavu potreban za određivanje topljivosti.

Topivost plinova i drugih otopljenih tvari kao što su soli u ledu je vrlo niska. Ovo objašnjava korisnost operacija smrzavanja-otapanja pod smanjenim tlakom za otplinjavanje vode.

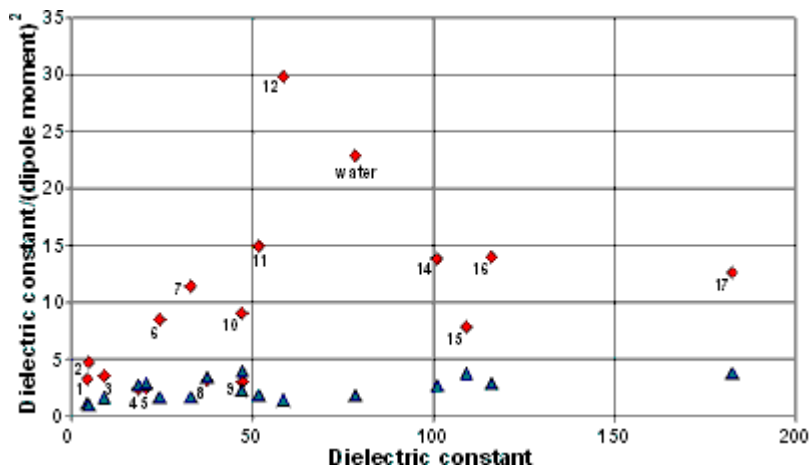
8. Dielektrična konstanta vode i leda je visoka (78,4 na 25 °C).

Visoka relativna permitivnost (dielektrična konstanta) vode i njezina mala molekularna veličina zajedno daju vodi jaku sposobnost otapanja soli. Polarne molekule, kod kojih

su centri pozitivnog i negativnog naboja odvojeni, posjeduju dipolni moment. To znači da se u primijenjenom električnom polju polarne molekule nastoje poravnati s poljem. Iako je voda polarna molekula, njezina mreža vodikovih veza nastoji se suprotstaviti ovom poravnanju. Stupanj do kojeg tvar to radi naziva se njezina dielektrična konstanta (permitivnost). Budući da voda posjeduje mrežu vodikovih veza koja u velikoj mjeri prenosi promjene polariteta putem brzih i povezanih zajedničkih promjena u orijentaciji svojih vodikovih veza, ona ima visoku relativnu permitivnost (dielektričnu konstantu). To joj omogućuje da djeluje kao otapalo za ionske spojeve, gdje je privlačno električno polje između suprotno nabijenih iona smanjeno za oko 80 puta, dopuštajući toplinskom gibanju da odvoji ione među otopinom. Studija "ab initio" molekularne dinamike pokazala je da povećanje prosječnog dipolnog momenta (zbog vezivanja vodika) molekula vode i lokalno poravnanje tih molekularnih dipola gotovo jednako doprinose ovoj visokoj relativnoj permitivnosti (dielektrična konstanta) [83]. Hlađenjem, kako vodena mreža jača i dipolni moment vode raste, dielektrik tekuće vode penje se na 87,9 (0 °C), povećavajući se pri pretvorbi u led na 96 (0 °C), a zatim dalje raste na oko 183 kako led raste ohlađen na 140 K. Povećanje relativne permitivnosti pri smrzavanju je anomalno jer relativne permitivnosti većine polarnih tekućina naglo padaju pri smrzavanju (npr. nitrobenzen sa 37 na 3) blizu kvadrata indeksa loma zbog prestanka rotacije molekula. Smrzavanje vode je drugačije zbog relativne permitivnosti koja je uglavnom posljedica skakanja protona, a ne rotacije molekula.

Zagrijavanjem, relativna permitivnost (dielektrična konstanta) pada, a tekuća voda postaje daleko manje polarna, sve do vrijednosti od oko šest u kritičnoj točki. Relativna permitivnost (dielektrična konstanta) na sličan se način smanjuje ako se vodikova veza prekine drugim sredstvima kao što su jaka električna polja, ali ne pritiskom. Promjena u dielektriku s temperaturom dovodi do značajnih i nenormalnih promjena u njegovoj solubilizaciji i svojstvima raspodjele s temperaturom. To je osobito vidljivo u pregrijanoj vodi [84], gdje je dielektrik nizak, i u prehlađenoj vodi, gdje je dielektrik visok. Također, dielektrik se povećava (107,7 na -35 °C, s naglim skokom na >10 000 na -40 °C u porama nano veličine [85]) čak i kada se gustoća smanjuje. Tlak povećava relativnu permitivnost (dielektričnu konstantu) (101,42 pri 0 °C i 500 MPa), zbog svog učinka na gustoću.

Možda se visoka relativna permitivnost (dielektrična konstanta) vode ne bi trebala smatrati anomalijom, jer druge male polarne molekule (s višim dipolnim momentima) tvore tekućine koje također imaju visoke dielektrične konstante (Slika 41.). Drugi znanstvenici često smatraju da je omjer dielektrične konstante/(dipolni moment)<sup>2</sup> nenormalno visok u tekućoj vodi (za usporedbu ovih tvari koriste se dipolni momenti plinovite faze, a ne tekućine). Iako visoke, jasno je da molekule s nultim dipolnim momentom (npr. CCl<sub>4</sub>) imaju beskonačne takve vrijednosti. Također je nenormalan porast od 60% u statičkom dipolnom momentu molekula vode u tekućoj vodi u usporedbi s plinovitim stanjem (Slika 41.). To je zbog učinka vodikove veze koja uzrokuje veće međumolekularne prijenose naboja tijekom promijenjene udaljenosti između centara molekularnog naboja. Zanimljivo je da dinamički dipolni moment nije na sličan način povećan, a može čak biti i smanjen, zbog elektrostatskog efekta povlačenja okolnih elektrona [86].



Slika 41: Dipolni momenti i dielektrične konstante [4]

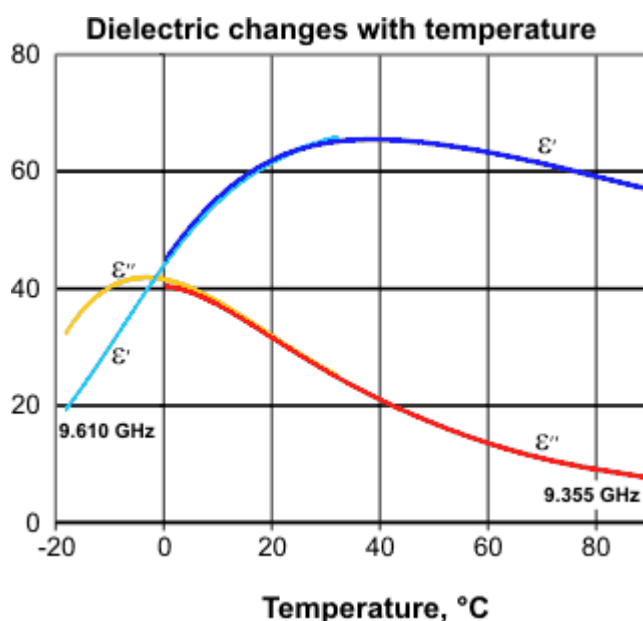
Na slici 41. prikazani su dipolni momenti (plavi trokuti ispod) i omjeri dielektrične konstante/(dipolni moment)<sup>2</sup> (crveni dijamanti iznad) u odnosu na dielektrične konstante za niz otapala. Podaci 1-17 odgovaraju 1, dietil eteru; 2, kloroformu; 3, metilen dikloridu; 4, metil etil ketonu; 5, acetonu; 6, etanolu; 7, metanolu; 8, acetonitrilu; 9, etilen glikolu; 10, dimetil sulfoksidu (DMSO); 11, hidrazinu; 12, mravljoj kiselini; 13, vodi; 14, sumpornoj kiselini; 15, formamidu; 16, vodikovom cijanidu i 17, N-metil formamidu.



Mjerenjem elektrostatskih sila, voda pokazuje anomalno nisku dielektričnu konstantu ( $\approx 2$ ) pored površina bor nitrida (BN) [87]. Dubina ovog (dielektrična konstanta izvan ravnine  $\approx 2$ ) sloja je oko 0,75 nm (3 vodena sloja), ostaje nenormalno malen (dielektrična konstanta izvan ravnine  $< 20$ ) do 20 nm i ne vraća se u njegovu skupnu vrijednost (dielektrična konstanta  $\approx 80$ ) za  $\approx 500$  nm. Obrazloženje za ovo ponašanje je da se rotacijska sloboda vodenih dipola smanjuje u blizini površina.

9. Relativna permitivnost pokazuje temperaturni maksimum.

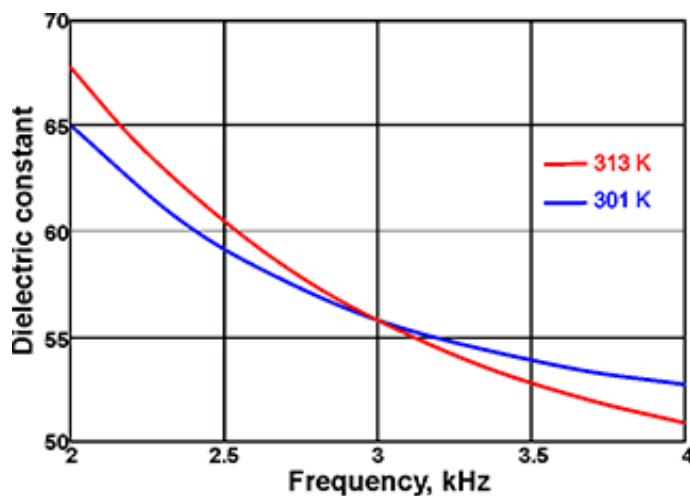
Anomalno dielektrično ponašanje vode nalazi se u rasponu mikrovalnih frekvencija između oko 2 i 100 GHz pri čemu stvarni ( $\epsilon'$ ) i imaginarni ( $\epsilon''$ ) dio kompleksne dielektrične konstante raste, a zatim opada s porastom temperature (Slika 42.). Primjeri na dvije bliske frekvencije za tekuću (uključujući podhlađenu) vodu prikazani su na slici 42. [88]. Ovo se može razumjeti bilježenjem pomaka maksimalne frekvencije mikrovalne apsorpcije i dielektrične permitivnosti s temperaturom. Analiza kompleksne permitivnosti daje diskontinuitet na oko 30 °C [89].



Slika 42: Promjene dielektričnosti s temperaturom [4]

Postoji frekvencija ( $2,96 \pm 0,17$  kHz) gdje je relativna permitivnost (strogo govoreći, dielektrična konstanta je relativna permitivnost materijala za frekvenciju nula) neovisna o temperaturi (izopermitivna točka). Ispod te frekvencije relativna dielektrična

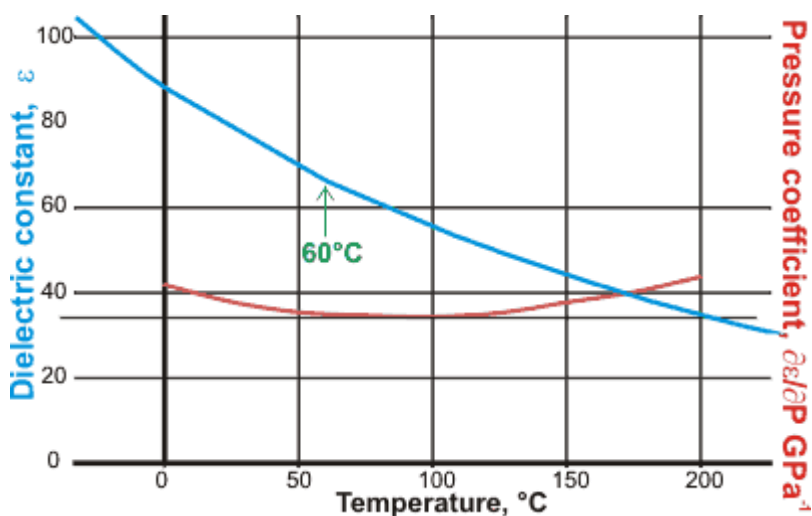
permitivnost raste s temperaturom, a iznad se smanjuje. Ovo je objašnjeno razmatranjem vode kao sustava dviju vrsta: iona i dipola [90], Slika 43.



Slika 43: Točka izopermitivnosti, prema [90]

10. Relativna permitivnost pokazuje “iskrivljenje” u svom ponašanju s porastom temperature na 60 °C.

Relativna permitivnost (dielektrična konstanta) znatno se povećava pri niskim temperaturama. Ako se pažljivo nacrtá, čini se da postoji razlika u ponašanju na oko 60 °C, Slika 44. Ova je anomalija bila povezana sa suptilnom promjenom prosječnog efektivnog dipolnog momenta vode s 2,17 D na 1,87 D [91, 37].



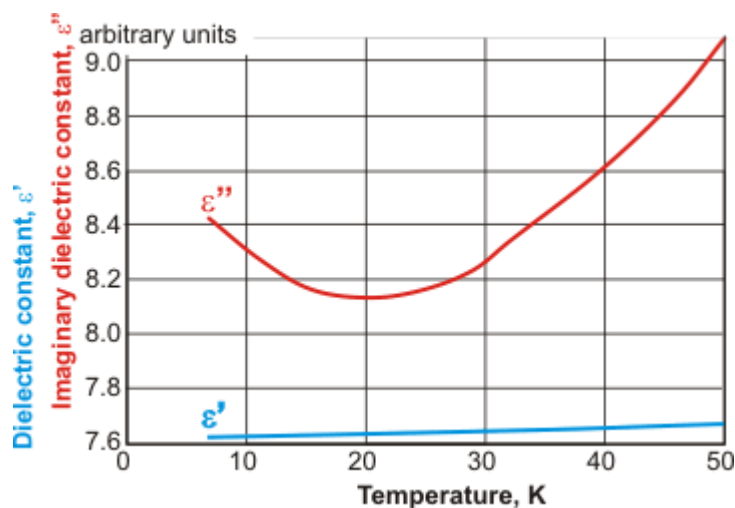
Slika 44: Dielektrična konstanta i njezin koeficijent tlaka [4]

Ovo ponašanje može biti povezano s solvatokromnim pomacima otopljene tvari koji se javljaju na oko 43 °C u specifičnoj kiselosti donora vezanog vodikovom vezom, baznosti primatelja vezanog vodikom i općoj nespecifičnoj polarizabilnosti i dipolarnosti, kako je određeno uporabom solvatokromnih sonda [92]. Predloženo je da temperatura za ovu anomaliju ima pH ovisnost od ~35 °C pri pH=3,5 do ~45 °C pri pH=7 do 9 [93].

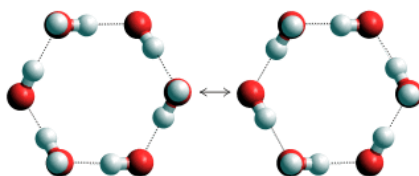
Također postoji promjena u dielektriku s tlakom (koeficijent tlaka) koji također pokazuje neuobičajeno ponašanje [94] s minimumom na oko 95 °C za koji se mislilo da je posljedica strukturiranja tekuće vode u dva stanja.

11. Imaginarni dio dielektrične konstante pokazuje minimum blizu 20 K.

Stvarni i imaginarni dijelovi dielektrične konstante mogu se dobiti mjerenjem kapacitivnosti i tangensa gubitaka preko leda ( $H_2O$ ) pod tlakom. Oni pokazuju minimum u imaginarnom dijelu blizu 20 K, ali ne i takav učinak u stvarnom dijelu (Slika 45.). Takav minimum nije pronađen s teškim vodenim ledom ( $D_2O$ ); očito zbog veće mase i smanjene vibracijske amplitude atoma deuterija, Slika 46.



Slika 45: Dielektrična konstanta pri 33 MPa, [95]



Slika 46: Usklađeno kvantno tuneliranje protona unutar heksamera [4]

Pretpostavlja se da je ova anomalija posljedica usklađenog kvantnog tuneliranja protona unutar vodenih heksamera [95].

12. Pokretljivosti protona i hidroksidnih iona je nenormalno brza u električnom polju.

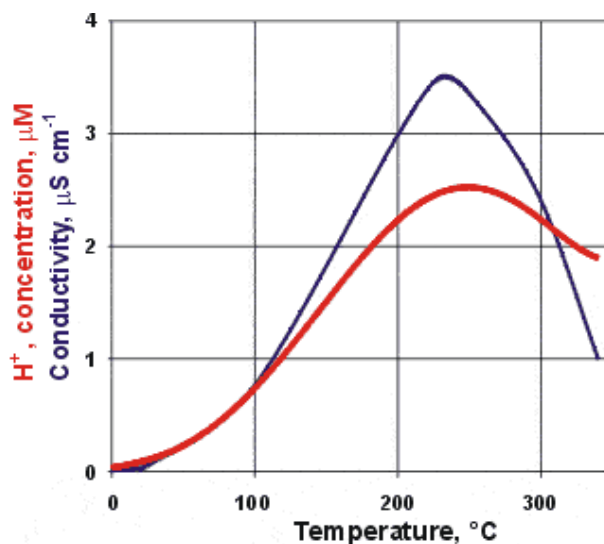
Ionska pokretljivost vodikovih iona i hidroksidnih iona na  $361,9$  i  $206,5$  ( $\text{nm} \times \text{s}^{-1})/(\text{V} \times \text{m}^{-1})$  na  $25$  °C vrlo je visoka u usporedbi s vrijednostima za druge male ione kao što je litij ( $40,1$  ( $\text{nm} \times \text{s}^{-1})/(\text{V} \times \text{m}^{-1})$ ) i fluoridnih ( $57,0$  ( $\text{nm} \times \text{s}^{-1})/(\text{V} \times \text{m}^{-1})$ ) iona. To se objašnjava Grotthusovim mehanizmom.

Granične ionske vodljivosti su povezane (= pokretljivost  $\times$  ionski naboj  $\times$  Faraday) i njihove vrijednosti za vodikove ione i hidroksidne ione, na  $349,19$  i  $199,24$   $\text{S} \times \text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$  na  $25$  °C [96], slično su vrlo visoke u usporedbi s vrijednosti za druge male ione kao što su litijevi ( $38,7$   $\text{S} \times \text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$ ) i fluoridni ( $55,4$   $\text{S} \times \text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$ ) ioni.

Još jedna anomalija koja bi mogla biti povezana je preliminarno izvješće o povećanju pokretljivosti aniona i kationa pri pH između  $2,5$  i  $4,5$  [97].

13. Električna vodljivost vode raste do maksimuma na oko  $230$  °C, a zatim opada.

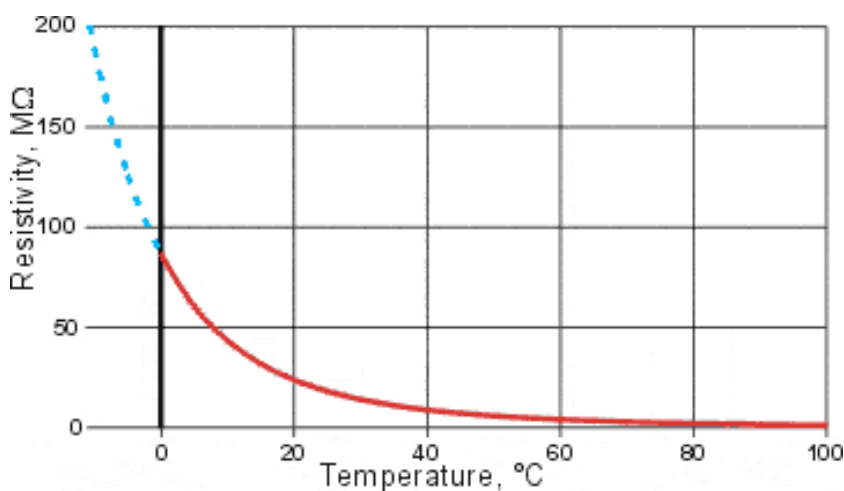
Električna vodljivost vode raste s temperaturom do oko  $230$  °C uglavnom zbog njezine povećane disocijacije koja proizvodi veće koncentracije  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona visoke vodljivosti, koji postižu maksimalne koncentracije na oko  $249$  °C [98], Slika 47.



Slika 47: Električna vodljivost i koncentracija vodikovih iona [4]

Iznad te temperature, za tekuću vodu u ravnoteži s parom, gustoća je znatno smanjena (na primjer,  $0,7 \text{ g cm}^{-3}$  na  $300 \text{ °C}$ ) i to smanjuje sposobnost disocijacije. Mobilnost protona opada iznad  $149 \text{ °C}$  zbog smanjenih količina 'Zundel' kationa (to jest,  $H_5O_2^+$ ) [99].

Imajte na umu da  $pK_w$  također doseže maksimalnu vrijednost na oko  $249 \text{ °C}$  u skladu s onom koncentracije vodikovih iona [98]. Nečistoće soli imaju deset puta veći učinak na vodljivost na niskim temperaturama nego na višim temperaturama (1 ppb NaCl daje povećanje od 1 % na  $85 \text{ °C}$ , ali povećanje od 10 % na  $0 \text{ °C}$ ) [96], Slika 48.

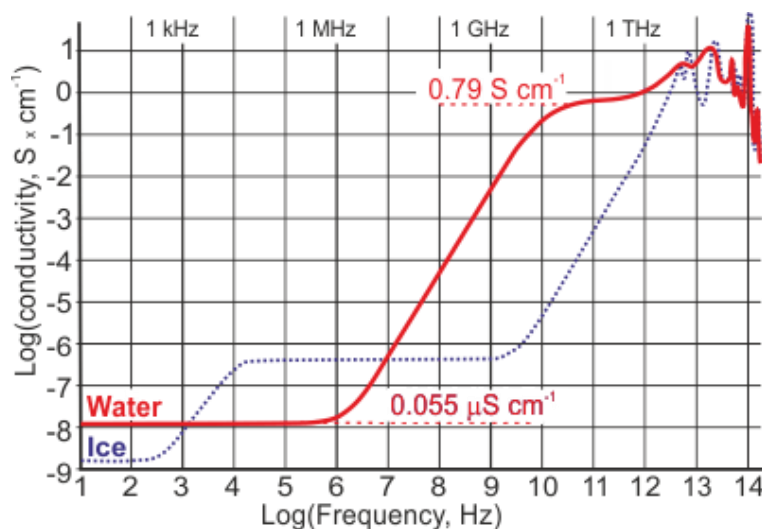


Slika 48: Otpornost vode [4]

Na slici 48. je prikazano značajno povećanje otpora (=  $1/\text{vodljivost}$ ) vode pri niskim temperaturama [96]. Ekstrapolirane vrijednosti prikazane su isprekidano plavom bojom. Zanimljivo je da se električna vodljivost vode povećava pri otplinjavanju [100]. Zajedno ova svojstva podupiru stvaranje ES klastera na niskim temperaturama i u prisutnosti nepolarnih plinova, koji uključuju lokalizirano i ograničeno izotropno vodikovo vezivanje i tako sprječavaju dugotrajna usmjerena kretanja protona.

14. Električna vodljivost vode znatno se povećava s frekvencijom.

Vodljivost o kojoj se do sada raspravljalo je statička (istosmjerna) vodljivost. Međutim, elektrolitička vodljivost značajno se mijenja s potencijalnom frekvencijom, vidi lijevo na  $0 \text{ °C}$ , pri čemu je visokofrekventna vodljivost (1 THz) izuzetno visoka, zbog lakoće kojom voda ionizira u kratkotrajni  $H_2O^- - H^+ \cdot \cdot OH^-$  ionske parove [101], Slika 49.



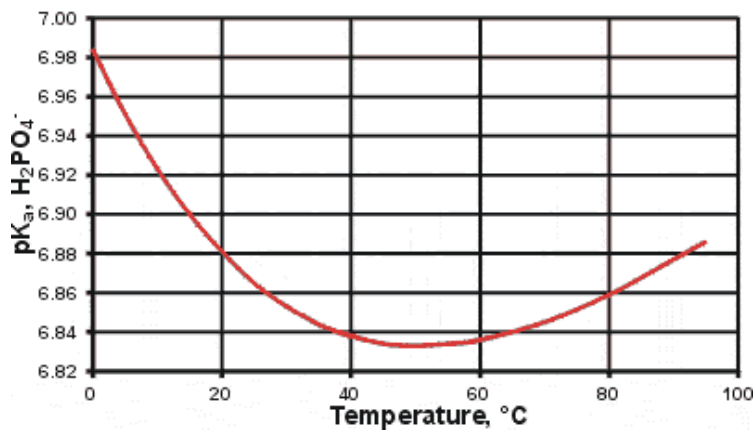
Slika 49: Električna vodljivost vode na 0 °C, [4]

Koncentracija ovih kratkotrajnih  $H_2O^- - H^+ \dots OH^-$  ionskih parova je oko  $1024 L^{-1}$  ( $\approx 1$  M), otprilike jedna na svakih 17 molekula  $H_2O$  u bilo kojem trenutku [101].

Iznenadujuće, na 100 kHz, vodljivost leda  $I_h$  ( $\approx 0,4 \mu S cm^{-1}$ ) je oko 40x veća od vodljivosti vode na 0 °C [101].

15. Konstante kiselosti slabih kiselina pokazuju temperaturne minimume.

Zanimljiva anomalija odnosi se na promjene u  $pK_a$  s temperaturom mnogih slabih kiselina, Slika 50. Kao primjer, ovo se pokazuje s desne strane za drugu disocijaciju fosforne kiseline:

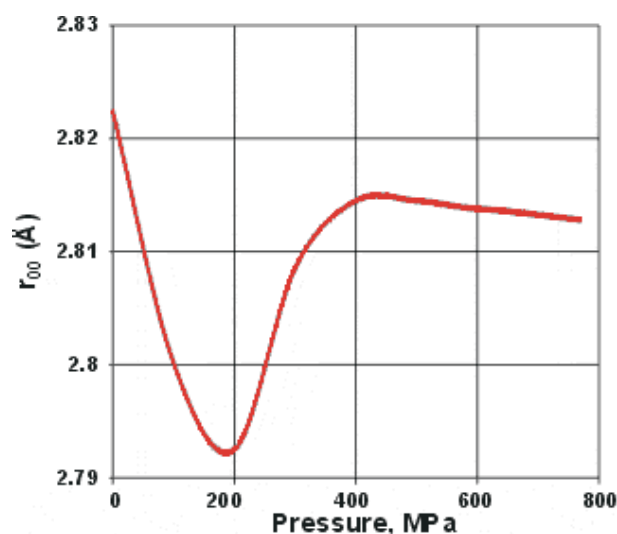
Slika 50: Promjena  $pK_a$  za drugu ionizaciju fosforne kiseline [4]

Takve su promjene posljedica kombinacije čimbenika uključujući promjene u dielektriku (visoke temperature povećavaju  $pK_a$ ) i vodikove veze (niske temperature povećavaju  $pK_a$ ).

16. Rendgenska difrakcija pokazuje neobično detaljnu strukturu.

To je prikazano drugdje i jednostavno se objašnjava prisutnošću uređenog grupiranja unutar tekuće faze. Također se čini da postoji uređeno strukturiranje među amorfnim ledom [102].

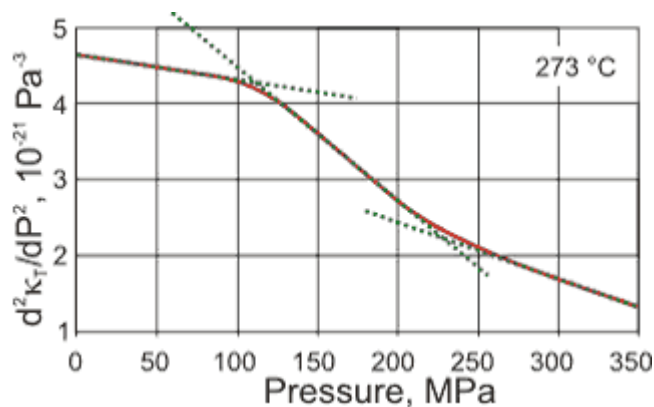
17. Pod visokim tlakom molekule vode se sve više udaljavaju jedna od druge s povećanjem tlaka (tzv. paradoks gustoća-udaljenost), Slika 51.



Slika 51: Promjena O-O udaljenosti najbližeg susjeda, [103]

Kada se tekuća voda stavi pod tlak (ispod oko 200 MPa), molekule vode bliže se približavaju svojim susjedima, kao što se može očekivati zbog povećanja gustoće. Međutim, ako se tlak poveća s oko 200 na 400 MPa, povećava se prosječna udaljenost između susjednih molekula vode [103]. To se također događa u superkritičnoj vodi [104]. Pri višim tlakovima, udaljenosti se ponovno smanjuju (ali manje!) s povećanjem tlaka. Slično i potkrepljujuće ponašanje uočeno je s frekvencijom vibracija istezanja OH, koja raste s tlakom između oko 200 do 400 MPa [105], dok se smanjuje s tlakom pri višim ili nižim tlakovima. Podaci o rastezanju O-H potvrđeni su na 23 °C, ali nisu pronađeni na 52 °C, što ukazuje da su potrebni veći klasteri za prepoznavanje [106].

Objašnjenje za sve ove učinke je da se čini da postoji povećanje u međusobnom prožimanju vodikovih vezanih mreža na oko 200 MPa (pri 290 K), Slika 52. Međusobno prodiranje klastera vodikovih veza ima prednost u odnosu na ekstremnije savijanje ili kidanje vodikovih veza.



Slika 52: Dvostruka derivacija tlaka  $\kappa_T$ , [108]

Tlak od  $\approx 200$  MPa potreban za stvaranje vode visoke gustoće također je potvrđen infracrvenom spektroskopijom [107]. Slične granice su pronađene analizom podataka o izotermnoj kompresivnosti [108].

Sličan učinak nalazimo u prehladenoj vodi gdje se udaljenost između molekula vode smanjuje [109] kako se smanjuje gustoća kako se snižava temperatura podhlađenja. Ovo smanjenje gustoće prvenstveno je posljedica smanjenja najbližih susjeda. Također se slično događa u ledu visoke gustoće gdje, primjerice, led-sedam (s dvije međusobno prožimajuće kubične ledene rešetke) pod tlakom od preko 2200 MPa (gustoća  $1,65 \text{ g/cm}^3$ ) ima prosječni O····O udaljenost najbližeg susjeda oko 3,5% veća od one u kubičnom ledu (gustoća  $0,92 \text{ g/cm}^3$  pri 0,1 MPa). Stoga je gustoća leda-sedam nešto manja od dvostruke gustoće kubičnog leda (tj.  $2 \times 0,92/(1,035)^3 = 1,65 \text{ g/cm}^3$ ). Također, susjedne molekule vode u heksagonalnom ledu leže bliže od onih u tekućoj vodi, ali je gustoća leda manja, jer molekule leda imaju samo četiri susjeda.

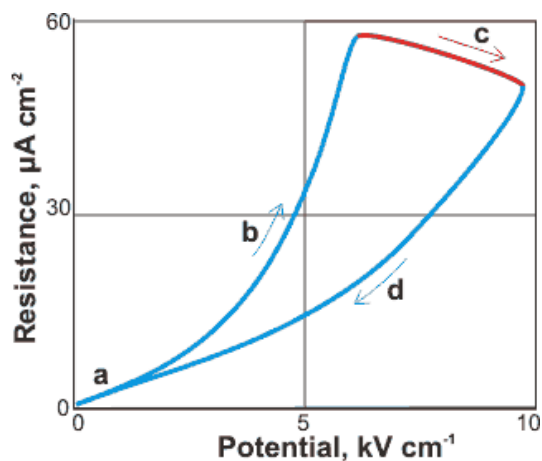
Slična anomalija je da se položaji prve koordinacijske ljuske amornog leda sve više udaljavaju kako tlak raste, a gustoća amornog leda raste [102].



Duljine veze u tetraedarskom staklu  $\text{GeO}_2$  također se ponašaju slično jer se povećavaju pod rastućim tlakom od 5 GPa do  $\approx 30$  GPa kada se poveća koordinacija atoma Ge [110].

18. Adsorpcija vode može uzrokovati negativan otpor.

Voda prekriva sve hidrofilne površine otvorene atmosferi okoline koje nisu osušene, a prvi upijajući sloj općenito se čvrsto drži. Važno je da će ovaj sloj utjecati na svojstva površine uključujući njihova električna svojstva i može uzrokovati negativan otpor [111]. Ovaj učinak prikazan je upravo za  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  u uvjetima vlažnog zraka. Pojedine oznake na slici 53. Predstavljaju: a) normalnu omsku vodljivost; b) probojno tuneliranje; c) negativni diferencijalni otpor, gdje se struja smanjuje s povećanjem potencijala, te d) upijanje vode [111]. Negativni otpor se očekuje zbog elektrolitičkog sloma adsorbirane vode.



Slika 53: Električni otpor prema potencijalu pokazuje negativni diferencijalni otpor, [111]

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pokazana su karakteristična svojstva vode, razna ponašanja vode u stacionarnom stanju, te u stanju gibanja. Određena svojstva uspoređena su sa ostalim tekućinama i metalima te pomoću tih tablica vidimo razliku vode i ostalih materijala.

Za pojedina ispitivanja svojstava vode potrebni su i posebni uvjeti, te se pojedina svojstva mogu ispitati samo u određenim uvjetima, poput plina kojeg moramo zatvoriti u posudu kako bismo ga zadržali na mjestu ispitivanja.

Nakon toga rad se bavi opisivanjem strukture i oblika molekule. Razlog toga je to što se u obliku i sastavu molekule krije razlog anomalijских ponašanja vode, a to je radi vodikovih veza, bez kojih bi se voda ponašala neanomalijски. Snaga i usmjerenost vodikovih veza kontroliraju termodinamičko i dinamičko ponašanje tekuće vode.

U radu je raspisan popis anomalija vode, ali su fokus ovog rada bile materijalne anomalije vode. Anomalije vode pokazuju kako voda ima svoje specifične temperature i kako se pojedine anomalije pojavljuju samo na određenim temperaturama. Dolazimo do zaključka da se i varijacije vode  $D_2O$ ,  $H_2O$ ,  $T_2O$  znatno razlikuju jedna od druge.

Većina anomalije vode slabo su poznata u praksi, te se za neke još dokazuje da li su točne ili nisu, te bi se dokazivanjem istih potencijalno promjenili i načini pojedinih računanja vezanih uz vodu.

Kako je u ovom radu fokus bio na materijalnim anomalijama, kroz druge radove moglo bi se raspraviti o ostalim anomalijama vode poput anomalija vodene faze, anomalija gustoće vode, termodinamičke anomalije vode ili fizičke anomalije vode.

Za kraj treba reći i to da iako je voda sveprisutna, te se zbog toga čini jednostavnom, baš zbog toga što i jest sveprisutna voda je komplicirana, jer čini nas i sve oko nas.

## 6. LITERATURA

- [1] Shaughnessy, E.J., Katzl. M., Schaffer, J.P.: Introduction to Fluid Mechanics, Oxford University, 2005.
- [2] Jović, V., Osnove hidromehanike, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Sveučilište u Splitu, Element, Zagreb, 2006.
- [3] Agroskin, I.I., Hidraulika, Tehnička knjiga Zagreb, Zagreb, 1969.
- [4] [https://water.lsbu.ac.uk/water/water\\_molecule.html](https://water.lsbu.ac.uk/water/water_molecule.html) , pristupljeno dana 12.07.2022.
- [5] V. V. Goncharuk, A. A. Kavitskaya, I. Yu Romanyukina and O. A Loboda, Revealing water's secrets: deuterium depleted water, Chemistry Central Journal, 7 (2013) 103.
- [6] A. Picard, R. S. Davis, M. Gläser and K. Fujii, Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007), Metrologia, 45 (2008), pp. 149-155.
- [7] R. B. Martin, Localized and spectroscopic orbitals: Squirrel ears on water, Journal of Chemical Education, 65 (1988), pp. 668-670.
- [8] M. Laing, No rabbit ears on water, Journal of Chemical Education, 64 (1987), pp. 124-128.
- [9] W. Kulig and N. Agmon, Both Zundel and Eigen isomers contribute to the IR spectrum of the gas-phase  $H_9O_4^+$  cluster, Journal of Physical Chemistry B, 118 (2014), pp. 278-286.
- [10] E. V. Tsiper, Polarization forces in water deduced from single molecule data, Physical Review Letters, 94 (2005), 013204.
- [11] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov and O. L. Polyansky, On equilibrium structures of the water molecule, Journal of Chemical Physics, 122 (2005), 214305.
- [12] F. Martin and H. Zipse, Charge distribution in the water molecule - A comparison of methods, Journal of Computational Chemistry, 26 (2005), pp. 97-105.
- [13] J. B. Hasted, Liquid water: Dielectric properties, in Water A comprehensive treatise, Vol 1, Ed. F. Franks, (Plenum Press, New York, 1972), pp. 255-309.
- [14] (a) N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, J. Tennyson, P.-F. Coheur, P. F. Bernath, M. Carleer and R. Colin, Monodromy in the water molecule, Chemical Physics Letters, 414 (2005), pp. 193-197. (b) G. Tarczay, A. G. Császár, W. Klopper, V. Szalay, W. D. Allen and H. F. Schaefer III, The barrier to linearity of water, Journal of Chemical Physics, 110 (1999), pp. 11971-11981.
- [15] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles, Journal of Chemical Physics, 111 (1999), pp. 3572-3580.

- [16] A. K. Soper and C. J. Benmore, Quantum differences between heavy and light water, *Physical Review Letters*, 101 (2008), 065502
- [17] A. Zeidler, P. S Salmon, H. E Fischer, J. C. Neufeind, J M. Simonson and T. E Markland, Isotope effects in water as investigated by neutron diffraction and path integral molecular dynamics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (2012), 284126.
- [18] K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Yamaguchi, H. Wakita and M. Misawa, Neutron-diffraction investigation of the intramolecular structure of a water molecule in the liquid-phase at high-temperatures, *Molecular Physics*, 73 (1991), pp. 79-86.
- [19] C. W. Kern, M. Karplus, The water molecule, in *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Ed. F. Franks, (Plenum Press, New York, 1972), pp. 21-91.
- [20] L. Pauling, *The Nature, of the Chemical Bond*, 2nd ed. (Cornell University Press, New York, 1948).
- [21] J. L. Finney, The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *Journal of Molecular Liquids*, 90 (2001), pp. 303-312.
- [22] F. Franks, *Water: 2nd Edition A matrix of life*, (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000).
- [23] I. Pethes and L. Pusztai, Reverse Monte Carlo investigations concerning recent isotopic substitution neutron diffraction data on liquid water, *Journal of Molecular Liquids*, 212 (2015), pp. 111-116.
- [24] A. I. Kolesnikov, G. F. Reiter, N. Choudhury, T. R. Prisk, E. Mamontov, A. Podlesnyak, G. Ehlers, A. G. Seel, David J. Wesolowski and L. M. Anovitz, Quantum tunneling of water in beryl: A new state of the water molecule, *Physical Review Letters*, 116 (2016), 16780
- [25] J. L. Finney, The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *Journal of Molecular Liquids*, 90 (2001), pp. 303-312.
- [26] R. J. Buszek, J. S. Francisco and J. M. Anglada, Water effects on atmospheric reactions, *International Reviews in Physical Chemistry*, 30 (2011), pp. 335-369.
- [27] E. Humeres, Mechanisms of water catalysed reactions, *Molecules*, 5 (2000), pp. 307-308.
- [28] P. Ball, Water - an enduring mystery, *Nature*, 452 (2008), pp. 291-292.
- [29] Y. Nonomura, R. Saito and T. Maeno, Helen Keller problem: tactile texture of water isn't necessarily favourable, *Aqua Incognita: why ice floats on water and Galileo 400 years on*, Ed. P. Lo Nostro and B. W. Ninham, ISBN: 9781925138214 (Connor Court, Ballarat, 2014), pp. 306-319.
- [30] M. Henry, Water and its mysteries, *Inference*, 4 (2019), <https://inference-review.com/article/water-and-its-mysteries>, accessed 29/1/2020

- [31] T. Scheike, W. Böhlmann, P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, A. Ballestar and A. Setzer, Can doping graphite trigger room temperature superconductivity? Evidence for granular high-temperature superconductivity in water-treated graphite powder, *Advances in Materials*, 24 (2012), pp. 5826-5831.
- [32] W. A. P. Luck, The influence of ions on water structure and on aqueous systems, in *Water and Ions in Biological Systems*, eds. A. Pullman, V. Vasileui and L. Packer (Plenum: New York, 1985), pp. 95-126.
- [33] F. Martelli, Unravelling the contribution of local structures to the anomalies of water: The synergistic action of several factors, *Journal of Chemical Physics*, 150 (2019), 094506.
- [34] G. H. Pollack, Is the cell a gel-and why does it matter? *Jap. Journal of Physiol.*, 51 (2001), pp. 649-660.
- [35] T. A. L. Burgo, F. Galembeck and G. H. Pollack, Where is water in the triboelectric series? *J. Electrostatics*, 80 (2016), pp. 30-33.
- [36] F. Franks, Introduction - water, the unique chemical, in *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Ed. F. Franks (Plenum Press, New York, 1972), pp. 1-20.
- [37] L. M. Maestro, M. I. Marqués, E. Camarillo, D. Jaque, J. G. Solé, J. A. Gonzalo, F. Jaque, J. C. del Valle, F. Mallamace and H. E. Stanley, On the existence of two states in liquid water: impact on biological and nanoscopic systems, *International Journal of Nanotechnol.* 13 (2016), pp. 667-677.
- [38] J. R. Errington and P. G. Debenedetti, Relationship between structural order and the anomalies of liquid water, *Nature*, 409 (2001), pp. 318-321.
- [39] V. V. Vasisht, J. Mathew, S. Sengupta and S. Sastry, Nesting of thermodynamic, structural, and dynamic anomalies in liquid silicon, *Journal of Chemical Physics*, 141 (2014), 124501.
- [40] D. Fijan and M. Wilson, The interactions between thermodynamic anomalies, *Journal of Chemical Physics*, 151 (2019), 024502.
- [41] Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, V. N. Ryzhov and V. V. Brazhkin, A novel anomalous region of water arXiv:1706.02923v1, 9 Jun 2017.
- [42] R. J. Speedy and C. A. Angell, Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45 °C, *Journal of Chemical Physics*, 65 (1976), pp. 851-858.
- [43] R. J. Speedy, Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water. *Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982), pp. 3002-3005.
- [44] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino and H. E. Stanley, Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Physical Review*, E. 53 (1996), pp. 6144-6154.

- [45] J. Bachler, P. H. Handle, N. Giovambattista and T. Loerting, Glass polymorphism and liquid–liquid phase transition in aqueous solutions: experiments and computer simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2019) Article in press, DOI: 10.1039/c9cp02953b.
- [46] F. Perakis, K. Amann-Winkel, F. Lehmkuhler, M. Sprung, D. Mariedahl, J. A. Sellberg, H. Pathak, A. Späh, F. Cavalca, D. Schlesinger, A. Ricci, A. Jain, B. Massani, F. Aubree, C. J. Benmore, T. Loerting, G. Grübel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, Diffusive dynamics during the high-to-low-density transition in amorphous ice, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114 (2017), pp. 8193-8198; F. Sciortino, Which way to low-density liquid water? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114 (2017), pp. 8141-8143.
- [47] (a) K. H. Kim, A. Späh, H. Pathak, F. Perakis, D. Mariedahl, K. Amann-Winkel, J. A. Sellberg, J. H. Lee, S. Kim, J. Park, K. H. Nam, T. Katayama and A. Nilsson, Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water, *Science*, 358 (2017). pp. 1589-1593.
- [48] Gyan Johari, Erwin Mayer, Andreas Hallbrucker and Thomas Loerting. All propose that the glass transition point of water is 136 K. (a) G. P. Johari, G. Astl and E. Mayer, Enthalpy relaxation of glassy water, *Journal of Chemical Physics*, 92 (1990), pp. 809-810.
- [49] A.G. Smart, The war over supercooled water, *Physics Today*, 22 Aug 2018; (f) J. C. Palmer, A. Haji-Akbari, R. S. Singh, F. Martelli, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos and P. G. Debenedetti, Comment on “The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water” [I and II: *J. Chem. Phys.* 135, 134503 (2011); *J. Chem. Phys.* 138, 214504 (2013)], *The Journal of Chemical Physics*, 148 (2018)
- [50] S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao and C. A. Angell, A liquid-liquid transition in supercooled aqueous solution related to the HDA-LDA transition, *Science*, 359 (2018), pp. 1127-1131.
- [51] G. N. Ruiz, K. Amann-Winkel, L. E. Bove, H. R. Corti and T. Loerting, Calorimetric study of water’s two glass transitions in the presence of LiCl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018), pp. 6401-6408.
- [52] J. C. Palmer, Peter H. Poole, F. Sciortino and P. G. Debenedetti, Advances in computational studies of the liquid-liquid transition in water and water-like models, *Chemical Reviews*, 118 (2018), pp. 9129-9151.
- [53] R. Shi and H. Tanaka, Direct evidence in the scattering function for the coexistence of two types of local structures in liquid water, *Journal of the American Chemical Society*, 142 (2020). pp. 2868-2875.
- [54] F. Smallenburg, L. Filion and F. Sciortino, Erasing no-man’s land by thermodynamically stabilizing the liquid–liquid transition in tetrahedral particles, *Nature, Physics*, 10 (2014), pp. 653-657.

- [55] E. A. Jagla, The interpretation of water anomalies in terms of core-softened models, *Braz. Journal of Phys.* 34 (2004), pp. 17-23.
- [56] A. A. Zavitsas, Quest to demystify water: Ideal solution behaviors are obtained by adhering to the equilibrium mass action law, *Journal of Physical Chemistry B*, 123 (2019), pp. 869-883.
- [57] S. S. Stadmiller and G. J. Pielak, Enthalpic stabilization of an SH3 domain by D<sub>2</sub>O, *Protein Science*, 27 (2018), pp. 1710-1716.
- [58] T. Sugiyama and T. Yoshioka, Functional difference between deuterated and protonated macromolecules, In *Protein Structure*, E. Faraggi (Ed.) (2012), ISBN: 978-953-51-0555-8, InTech, pp. 291-306.
- [59] S. Pittendrigh, P. C. Caldarola and E. S. Cosbey, Effect of heavy water on temperature-dependent and temperature-compensated aspects of the circadian system of *Drosophila pseudoobscura*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 70 (1973), pp. 2037-2041.
- [60] J. Urquidi, G. W. Robinson, C. H. Cho, B. Xiao and S. Singh, Explicit Outer Bonding Transformations in Liquid Water. The Key to its Understanding, *ECCC-5* (1998).
- [61] K. R. Harris, Isotope effects and the thermal offset effect for diffusion and viscosity coefficients of liquid water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002), pp. 5841-5845.
- [62] C. H. Cho, J. Urquidi, S. Singh and G. Wilse Robinson, Thermal offset viscosities of liquid H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and T<sub>2</sub>O, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999), pp. 1991-1994.
- [63] B. Chen, I. Ivanov, M. L. Klein and M. Parrinello, Hydrogen bonding in water, *Physical Review Letters*, 91 (2003), 215503.
- [64] J. Neufeind, C. J. Benmore, B. Tomberli and P. A. Egelstaff, Experimental determination of the electron density of liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002), L429-L433.
- [65] D. Assafrão and J. R. Mohallem, The isotopic dipole moment of HDO, *Journal of Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 40 (2007), F85-F91.
- [66] V. V. Goncharuk, A. V. Syroeshkin, T. V. Pleteneva, E. V. Uspenskaya, O. V. Levitskaya and V. A. Tverdislov, On the possibility of chiral structure density submillimeter inhomogeneities existing in water, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 39 (2017), 319-324, DOI: 0.3103/S1063455X17060029, Original Russian, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 39 (2017), pp. 572-583.
- [67] V. B. Polyakov, J. Horita and D. R. Cole, Pressure effects on the reduced partition function ratio for hydrogen isotopes in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (2006), pp. 1904-1913.

- [68] J. D. Cox, Phase relationships in the pyridine series. Part II. The miscibility of some pyridine homologues with deuterium oxide. *Journal of the Chemical Society*, (1952), pp. 4606-4608.
- [69] K. Umemoto and R. M. Wentzcovitch, First principles study of volume isotope effects in ices VIII and X, *Jap. J. Appl. Phys.* 56 (2017), 05FA03.
- [70] B. Pamuk, J. M. Soler, R. Ramírez, C. P. Herrero, P. W. Stephens, P. B. Allen and M.-V. Fernández-Serra, Anomalous nuclear quantum effects in ice, *Physical Review Letters*, 108 (2012) 193003; arXiv:1111.4870v3, 20 Feb 2012.
- [71] D. C. Elton, M. Fritz and M. Fernández-Serra, Using a monomer potential energy surface to perform approximate path integral molecular dynamics simulation of ab initio water at near-zero added cost, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019), pp. 409-417.
- [72] M. Kakiuchi, Distribution of isotopic water molecules, H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 64 (2000), pp. 1485-1492.
- [73] D. J. Anick, Proton and deuteron position preferences in water clusters: An ab initio study, *J. Chemical Physics*, 123 (2005), 244309.
- [74] D. Flammini, M. A. Ricci, and F. Bruni, A new water anomaly: The temperature dependence of the proton mean kinetic energy, *Journal of Chemical Physics*, 130 (2009), 236101
- [75] R. Ramírez and C. P. Herrero, Kinetic energy of protons in ice Ih and water: A path integral study *Physical Review B*, 84 (2011), 064130.
- [76] C. Andreani, G. Romanelli and R. Senesi, Direct measurements of quantum kinetic energy tensor in stable and metastable water near the triple point: An experimental benchmark, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7 (2016), pp. 2216-2220.
- [77] A. Filipponi, D. T. Bowron, C. Lobban, and J. L. Finney, Structural determination of the hydrophobic hydration shell of Kr, *Physical Review Letters*, 79 (1997), pp. 1293-1296.
- [78] E. V. Ivanov and V. K. Abrosimov, Specific features of hydration of gaseous nitrogen and oxygen, revealed from data on their solubility in water H/D isotopomers, *Russian J. Gen. Chem.* 75 (2005), pp. 1851-1856.
- [79] G. Graziano, Relationship between cohesive energy density and hydrophobicity, *Journal of Chemical Physics*, 121 (2004), pp. 1878-1882.
- [80] I. M. Klotz, Parallel change with temperature of water structure and protein behavior, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), pp. 5910-5916.



- [81] G. Graziano, Comment on "The mechanism of hydrophobic solvation depends on solute radius" *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 1326. *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), pp. 2079-2081.
- [82] D. G. Friend and A. H. Harvey, Properties of water and aqueous systems: metrological applications, 14th International Conference on the Properties Water and Steam, Kyoto, 2004.
- [83] M. Sharma, R. Resta and R. Car, Dipolar correlations and the dielectric permittivity of water. *Physical Review Letters* 98(2007), 247401.
- [84] J. W. Coym and J. G. Dorsey, Reversed-phase retention thermodynamics of pure-water mobile phases at ambient and elevated temperature, *Journal of Chromatography A*, 1035 (2004), pp. 23-29.
- [85] P. Fedichev, L. Menshikov, G. Bordonskiy and A. Orlov, Experimental evidence of the ferroelectric nature of the  $\lambda$ -point transition in liquid water *JETP Letters* 94 (2011), pp. 401-405, arXiv:1104.1417
- [86] H. Torii, Extended nature of the molecular dipole of hydrogen-bonded water, *Journal of Physical Chemistry A* 117 (2013), pp. 2044-2051.
- [87] E. Breynaert, M. Houleberghs, S. Radhakrishnan, G. Grübel, F. Taulelle and J. A. Martens, Water as a tuneable solvent: a perspective, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020), pp. 2557-2569.
- [88] W. J. Ellison, K. Lamkaouchi and J.-M. Moreau, Water: A dielectric reference, *Journal of Molecular Liquids*, 68 (1996), pp. 171-279.
- [89] V. I. Gaiduk and D. S.F. Crothers, Influence of temperature on wideband water spectra: Semi-phenomenological calculation, *Journal of Molecular Structure*, 798 (2006), pp. 75-88.
- [90] A. Angulo-Sherman, H. Mercado-Uribe, Dielectric spectroscopy of water at low frequencies: The existence of an isopermittive point, *Chemical Physics Letters*, 503 (2011), pp. 327-330.
- [91] J. C. del Valle, E. Camarillo, L. M. Maestro, J. A. Gonzalo, C. Aragón, M. Marqués, D. Jaque, G. Lifante, J. G. Solé, K. Santacruz-Gómez, R. C. Carrillo-Torres and F. Jaque, Dielectric anomalous response of water at 60 °C, *Philosophical Mag.*, 95 (2015), pp. 683-690.
- [92] J. Catalán and J. A. Gonzalo, Liquid water changes its structure at 43 °C, *Chemical Physics Letters*, 679 (2017), pp. 86-89.
- [93] L. Labrador-Páez, C. Mingoos, F. Jaque, P. Haro-González, H. Bazin, J. M. Zwier, D. Jaque and N. Hildebrandt, pH dependence of water anomaly temperature investigated by Eu(III) cryptate luminescence, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2019) Article in press, DOI: 10.1007/s00216-019-02215-0.

- [94] Y. Marcus, The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 5. Ionic volumes in water at 125-200 °C, *Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012), pp. 7232-7239.
- [95] Yen and T. Gao, Dielectric anomaly in ice near 20 K: Evidence of macroscopic quantum phenomena, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (2015), pp. 2822-2825; <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1508/1508.00215>.
- [96] T. S. Light, S. Licht, A. C. Bevilacqua and K. R. Morash, The fundamental conductivity and resistivity of water, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005), E16-E19.
- [97] <http://www.iapws.org/relguide/Ice-Rev2009.pdf> , pristupljeno dana 20.08.2022.
- [98] G. D. Bontchev, G. A. Bojikov, P. I. Ivanov, M. Milanov, An effect of abnormal ion electromigration rate in aqueous solutions at pH between 2.5 and 4.5, *Scripta Scientifica Medica*, 37 (2005), pp. 83-86.
- [99] J. Han, X. Zhou and H. Liu, Ab initio simulation on the mechanism of proton transport in water, *J. Power Sources* 161 (2006), pp. 1420-1427.
- [100] R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley and M. J. Francis, De-gassed water Is a better cleaning agent, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), pp. 1231-1238.
- [101] V. G. Artemov, A. A. Volkov, Water and ice dielectric spectra scaling at 0 °C, *Ferroelectrics* 466 (2014), pp. 158-165, DOI: 10.1080/00150193.2014.895216; arXiv:1308.1229.
- [102] D. Mariedahl, F. Perakis, A. Späh, H. Pathak, K. H. Kim, G. Camisasca, D. Schlesinger, C. Benmore, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and K. Amann-Winkel, X-ray scattering and O–O pair-distribution functions of amorphous ices, *Journal of Physical Chemistry B*, 122 (2018), pp. 7616-7624.
- [103] C. N. R. Rao, Theory of hydrogen bonding in water, in *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Ed. F. Franks (Plenum Press, New York, 1972), pp. 93-114.
- [104] C. Cockrell, O. Dicks, V. V. Brazhkin and K. Trachenko, Pronounced structural crossover in supercritical water (2019), arXiv:1905.00747v1.
- [105] T. Okada, K. Komatsu, T. Kawamoto, T. Yamanaka and H. Kagi, Pressure response of Raman spectra of water and its implication to the change in hydrogen bond interaction, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (2005), pp. 2423-2427.
- [106] Q. Sun, H. Zheng, J. Xu and E. Hines, Raman spectroscopic studies of the stretching band from water up to 6 kbar at 290 K. *Chemical Physics Letters*, 379 (2003), pp. 427-431.
- [107] S. Fanetti, A. Lapini, M. Pagliai, M. Citroni, M. Di Donato, S. Scandolo, R. Righini and R. Bini, Structure and dynamics of low-density and high-density liquid water at high pressure, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014), pp. 235-240.

[108] Y. Koga, P. Westh, K. Yoshida, A. Inaba and Y. Nakazawa, Gradual crossover in molecular organization of stable liquid H<sub>2</sub>O at moderately high pressure and temperature, *AIP Advances* 4 (2014), 097116.

[109] A. Pietropaolo, R. Senesi, C. Andreani, A. Botti, M. A. Ricci and F. Bruni, Excess of proton mean kinetic energy in supercooled water, *Physical Review Letters*, 100 (2008), 127802.

[110] . S. Salmon, J. W. E. Drewitt, D. A. J. Whittaker, A. Zeidler, K. Wezka, C. L. Bull, M. G. Tucker, M. C. Wilding, M. Guthrie and D. Marrocchelli, Density-driven structural transformations in network forming glasses: a high-pressure neutron diffraction study of GeO<sub>2</sub> glass up to 17,5 GPa, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (2012), pp. 415102.

[111] J. Li, H.-F. Zhang, G.-Q. Shao, B.-L. Wu and S.-X. Ouyang, Negative differential resistance: Another banana? *Europhysics Letters*, 108 (2014), 27005; arXiv:1409.6438.