

Antrieb und Wärmebilanz bei Phasenübergängen

M. Pohlig

Gewöhnlich beschreibt man Phasenwechsel, im Wesentlichen Schmelzen und Sieden bzw. Erstarren und Kondensieren, mithilfe der Größe Energie. Dass dies oft mit Unbehagen geschieht, zeigt das folgende Zitat: „Wird einer Flüssigkeit Wärme¹⁾ zugeführt, so geht sie bei der Siedetemperatur ϑ_V vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand über. Durch Wärmeabgabe geht das Gas bei der Kondensationstemperatur wieder in den flüssigen Aggregatzustand über. Während des Siedens und des Kondensierens ändert sich die Temperatur nicht. Es ändert sich aber die Struktur des Stoffes und seine innere Energie. Beim Sieden vergrößert sie sich, beim Kondensieren verkleinert sie sich entsprechend.“ [1]. Interessant an diesem Satz ist, was der Autor nicht sagt. Er vermeidet nämlich eine Auskunft über den Verbleib der beim Sieden zugeführten Energie. Es heißt, die innere Energie des Gases vergrößere sich, tatsächlich steckt aber nur ein Teil der beim Sieden zugeführten Energie in dem bei diesem Prozess entstandenen Gas. Der Satz ist demnach korrekt, kritisieren kann man aber, dass bei einem Leser der Eindruck entsteht, die beim Sieden zu-

geführte Energie stecke ganz im Gas, was falsch wäre, denn die Differenz zwischen zugeführter Energie und der Energie, die im Gas ist, befindet sich im Gravitationsfeld. Wir kommen später darauf zurück.

Anders als bei der herkömmlichen Beschreibung eines Phasenwechsels, bei der die Energie im Mittelpunkt steht, favorisieren wir die Größen chemisches Potenzial und Entropie, beschreiben ihn demnach als chemische Reaktion [2]. Schwierigkeiten, wie wir sie oben angedeutet haben, werden vermieden und zusätzlich lassen sich viele Phasenübergänge, die wir aus Natur und Technik kennen, leichter und umfassender erklären.

1 Chemisches Potenzial als Antrieb für einen Phasenwechsel

Der Begriff der Phase ist etwas allgemeiner gefasst als der Begriff des Aggregatzustands. Neben den Phasen *fest*, *flüssig* und *gasig* kennt die Physik noch weitere. So unterscheiden wir beim Wasserstoff die Phasen H und H₂, oder beim Kohlenstoff die Phasen Graphit und Diamant. Über-

¹⁾ Mit Wärme ist hier die Energieaustauschform im Sinne von TdS gemeint.

gänge zwischen den Phasen fest – flüssig (Schmelzen bzw. Erstarren) und flüssig – gasig (Verdampfen bzw. Kondensieren) sind in der Regel unstetig²⁾. Die Übergänge können wir als chemische Reaktion beschreiben. Wie bei der Knallgasreaktion ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), bei der z. B. zwei Mol des Stoffes H_2 und ein Mol des Stoffes O_2 verschwinden und dafür ein Mol H_2O erzeugt wird, so verschwindet beim Schmelzen von Eis z. B. ein Mol Eis (Stoff A) und entsteht dafür ein Mol flüssiges Wasser (Stoff B). Die Reaktionsgleichung hat dabei die einfache Gestalt: $\text{A} \rightarrow \text{B}$. In allgemeiner Form geschrieben, $\text{X}_{\text{Phase I}} \leftrightarrow \text{X}_{\text{Phase II}}$, steht sie dann für einen Phasenwechsel, der in beide Richtungen ablaufen kann. In welche Richtung die Reaktion $\text{X}_{\text{flüssig}} \leftrightarrow \text{X}_{\text{gasig}}$ ablaufen wird, hängt von den chemischen Potenzialen $\mu_{\text{X,flüssig}}$ und $\mu_{\text{X,gasig}}$ ab [3]. Wir unterscheiden die drei Fälle:

- $\mu_{\text{X,gasig}} > \mu_{\text{X,flüssig}}$
- $\mu_{\text{X,gasig}} < \mu_{\text{X,flüssig}}$
- $\mu_{\text{X,gasig}} = \mu_{\text{X,flüssig}}$

Im ersten Fall haben wir einen Antrieb für das Kondensieren, im zweiten Fall für das Verdampfen. Schließlich liegen im dritten Fall beide Phasen im chemischen Gleichgewicht, die (Netto)umsatzrate ist also 0. In Tab. 1 sind einige chemische Potenziale aufgelistet.

Um sagen zu können, ob ein Phasenübergang stattfinden wird, und wenn er stattfindet, in welche Richtung er ablaufen wird, müssen wir das Verhalten des chemischen Potenzials μ_{X} , genauer $\mu_{\text{X}}(T, p)$, also seine Abhängigkeit von Temperatur und Druck genauer untersuchen. Bei Größen, deren Werte von zwei Parametern abhängen, unterteilt man die Vorgänge gerne in zwei Klassen. Diese Einteilung geschieht dadurch, dass man den Wert des einen Parameters variiert und den Wert des anderen festhält. Für uns ergeben sich also folgende zwei Fälle:

- $\mu_{\text{X}}(T, p = \text{const})$
- $\mu_{\text{X}}(T = \text{const}, p)$

2 Phasenübergang durch Temperaturänderung bei konstantem Druck

In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf Prozesse, bei denen der Druck konstant gehalten wird. Dann gilt für alle Stoffe und für alle Phasen, dass das chemische Potenzial mit steigender Temperatur abnimmt⁵⁾. Bei Gasen ist die Abnahme generell stärker als bei Flüssigkeiten und bei


²⁾ Eis ist hart und Wasser nicht. Beim Übergang von flüssig zu gasig, ändert sich die Dichte sprunghaft. Bei sehr hohem Druck wird dieser Übergang stetig. Stetige Übergänge können wir aber auch bei Normaldruck beobachten, wie das Beispiel Glas zeigt. Beim Erwärmen wird es stetig weicher, bis es schließlich flüssig ist.

³⁾ Wir geben den Wert des chemischen Potenzials in Gibbs (G) an. Wenn wir die Stoffmenge in Mol angeben ist $1\text{ G} = 1\text{ J/Mol}$

⁴⁾ Wie das elektrische Potenzial hat auch das chemische Potenzial keinen absoluten Wert, d.h., in der Wahl des Nullpunktes sind wir frei. Dies gilt für alle intensiven Größen, deren dazugehörige extensive Größen Erhaltungsgrößen sind. Tatsächlich ist die zum chemischen Potenzial gehörende extensive Größe die Teilchenzahl N , die bei chemischen Reaktionen eine Erhaltungsgröße ist: Bei einer Knallgasreaktion etwa sind auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die Mengen der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gleich. Also legt man für alle chemischen Elemente den Wert des chemischen Potenzials mit 0 G fest. Phasenübergänge sind nun Reaktionen, wo der Stoff erhalten bleibt, so dass wir für jeden Stoff für die am häufigsten vorkommende Phase auf 0 G setzen. Anders ist es bei der Entropie, sie ist keine Erhaltungsgröße. Für die zur Entropie gehörende intensive Größe, die Temperatur, können wir den Nullpunkt nicht frei wählen. Wir sprechen deshalb auch von der absoluten Temperatur.

| Stoffe in verschiedenen Phasen | μ in kG ³⁾ |
|--|---------------------------|
| Wasser, H ₂ O flüssig fest gasig | 0 0,59 8,59 |
| Kohlenstoffdioxid CO ₂ gasig (1 bar) wässrige Lösung (1-molar) | 0 8,36 |
| Chlor, Cl ₂ gasig (1bar) wässrige Lösung (1-molar) | 0 6,9 |
| Wasserstoff H ₂ gasig (1 bar) H gasig (1 bar) | 0 203,26 |
| Sauerstoff O ₂ gasig (1 bar) O gasig (1 bar) O ₃ (Ozon) gasig (1 bar) | 0 231,75 163,18 |
| Kohlenstoff C Graphit Diamant | 0 2,9 |
| Schwefel S rhombisch monoklin | 0 0,04 |
| Zinn, Sn weiß grau | 0 0,13 |

Tab. 1: Chemische Potenziale für Stoffe in unterschiedlichen Phasen. Für die am häufigsten vorkommenden Phasen setzen wir den Wert des chemischen Potenzials auf 0 G ⁴⁾.

Flüssigkeiten wiederum stärker als bei Gasen . Wie zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung sich immer in einem Punkt schneiden, schneiden sich auch die Kurven $\mu_{\text{X,flüssig}}(T, p = \text{const})$ und $\mu_{\text{X,gasig}}(T, p = \text{const})$ in einem Punkt (siehe Abb. 1). Der Schnittpunkt der beiden Grafen kennzeichnet die Temperatur, bei der chemisches Gleichgewicht herrscht.

Da im Schnittpunkt beide chemischen Potenziale den gleichen Wert haben, gibt es für einen Phasenübergang keinen Antrieb. Eis und Wasser von 0° C existieren nebeneinander. Wir nennen diese Temperatur Schmelztemperatur. Entsprechendes gilt für die $\mu_{\text{Wasserdampf}}-T$ - und $\mu_{\text{Wasser}}-T$ -Kurven. Ihr Schnittpunkt bei 100 °C definiert das Gleichgewicht, in dem Wasser und Wasserdampf nebeneinander

⁵⁾ Die Monotonie wird deutlich, wenn man die Maxwellbeziehung

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_n = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T$$

benutzt. Die rechte Seite ist immer positiv und damit die linke immer negativ.

⁶⁾ Auch das erkennt man leichter, wenn man die Relationen nach Anwendung der Maxwellbeziehung betrachtet. Denn es ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T, \text{gasig}} > \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T, \text{flüssig}}$$

und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T, \text{flüssig}} > \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T, \text{fest}}$$

existieren. Die Temperatur dieser Gleichgewichtslage heißt Siedetemperatur. In Tab. 2 sind für einige Stoffe Schmelz- und Siedetemperatur bei 1 bar aufgelistet.

3 Phasenübergang durch Druckänderung bei konstanter Temperatur

Wir untersuchen jetzt Phasenübergänge, bei denen der Druck sich ändert, die Temperatur aber gleich bleiben soll. Nimmt der Druck zu, nimmt auch das chemische Potenzial zu⁷⁾. Die Zunahme des chemischen Potenzials in der gasigen Phase ist um Größenordnungen größer als die Zunahme bei Flüssigkeiten, deshalb erscheint in einem gemeinsamen μ - p -Diagramm das chemische Potenzial der Flüssigkeit praktisch als eine Parallele zur p -Achse. Die Kurven schneiden sich wieder in einem Punkt. Beide Phasen befinden sich auch hier wieder in einem chemischen Gleichgewicht. Der Druck, der im Gleichgewicht herrscht, ist der Sättigungsdruck. Bei 20° C liegt er für Butan bei 2,01 bar. Die Tab. 3 zeigt weitere Sättigungsdrücke bei einer Temperatur von $T = 293$ K.

4 Gleichgewichtskurve

In den Abschnitten 2 und 3 haben wir gesehen, dass die Gleichgewichtstemperatur vom Druck und der Gleichgewichtsdruck von der Temperatur abhängen. Für die Anwendung sind die Gleichgewichtskurven wichtig. Sie sind Diagramme, die die Gleichgewichtstemperaturen in Abhängigkeit vom Druck und Gleichgewichtsdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Wir beschränken uns im Nachfolgenden auf die Phasenübergänge flüssig – gasig bei Wasser. Abb. 3 zeigt die Gleichgewichtskurve p - ϑ für Wasser. Die Darstellung wird häufig auch als Zustandsdiagramm des Wassers bezeichnet. Die $p(\vartheta)$ -Kurve entspricht Zuständen, in denen Wasser und Eis im chemischen Gleichgewicht sind.

Die Messung der Funktion $p(\vartheta)$ ist nicht schwer, wenn ein Behälter, der hohe Drücke aushält, zur Verfügung steht. Abb. 4 zeigt das Experiment, mit dessen Hilfe man die Werte für die Kurve in Abb. 3 erhält. Damit die Luft über der Flüssigkeit nicht stört, muss man sie zunächst abpumpen. Den Druck misst man dann in Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Messung.

5 Wärmebilanz bei Phasenübergängen

Wie schon bei chemischen Reaktionen ist auch bei Phasenübergängen neben der Frage nach dem Antrieb auch die Wärmebilanz von großer Bedeutung. In einem einfachen Experiment bestimmt man die Entropiezunahme von Wasser beim Erwärmen. Zur Messung der Entropiemenge benutzt man z. B. einen 1000-Watt-Tauchsieder. Misst man zusätzlich die Temperatur, so steht uns über $I_S = P/T$ die Stärke des Entropiestromes zur Verfügung. Wir messen in regelmäßigen Abständen, z. B. alle 10 Sekunden die Temperatur. Das Zeitintervall ist kurz genug, sodass wir, ohne große Fehler zu machen, annehmen dürfen, dass I_S kon-

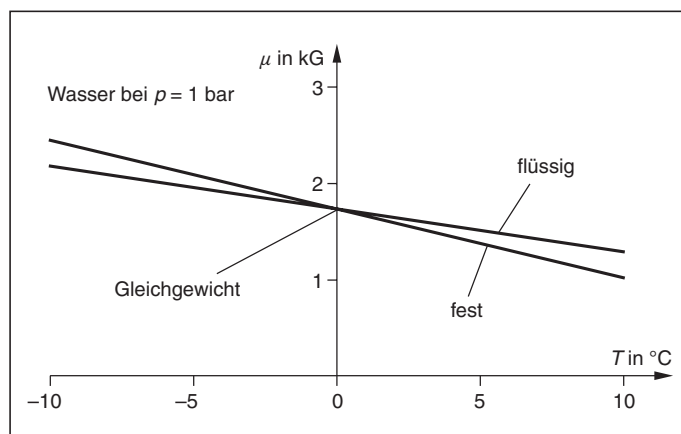


Abb. 1: Die $\mu_{\text{Wasser}}-T$ - und $\mu_{\text{Eis}}-T$ - Kurven schneiden sich in einem Punkt. Die Temperaturen sind in der Grafik in °C angegeben.

| Stoff | Schmelztemperatur in °C | Siedetemperatur in °C |
|-------------|-------------------------|-----------------------|
| Eisen | 1535 | 2880 |
| Kupfer | 1083 | 2590 |
| Aluminium | 660 | 2450 |
| Wasser | 0 | 100 |
| Ethanol | -114,5 | 78,3 |
| Sauerstoff | -218,8 | -183,0 |
| Stickstoff | -210,0 | -195,8 |
| Wasserstoff | -259,2 | -252,2 |

Tab. 2: Gleichgewichtstemperaturen für die Phasenübergänge fest – flüssig und flüssig – gasig bei einem konstanten Druck von 1 bar.

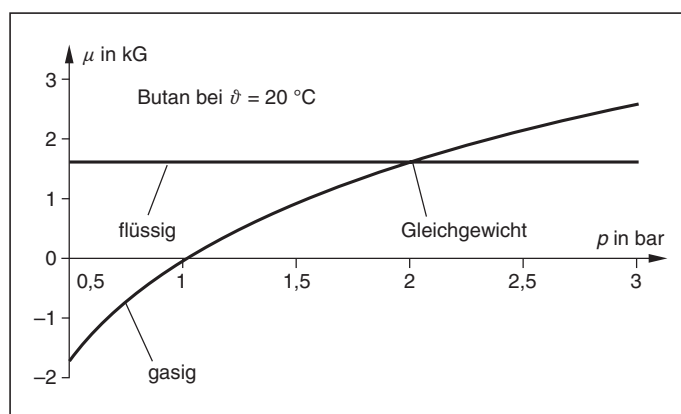


Abb. 2: Die $\mu_{\text{Butan, fest}}-T$ - und $\mu_{\text{Butan, flüssig}}-T$ -Kurven (bei 20 °C) schneiden sich in einem Punkt. Der Druck, bei dem sich die beiden Kurven schneiden, ist der Sättigungsdruck. Herrscht Sättigungsdruck, befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht.

| Stoff | Sättigungsdruck in bar |
|-------------------|------------------------|
| Wasser | 0,023 |
| Kohlenstoffdioxid | 57,3 |
| Quecksilber | 0,0000163 |
| Ethanol | 0,0587 |
| Propan | 7,9 |
| Butan | 2,01 |

Tab. 3: Gleichgewichtsdruck für die Phasenübergänge flüssig – gasig bei der Temperatur $T = 293$ K

⁷⁾ Auch hier hilft wieder eine Maxwell'sche Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_n = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_p$$

Die rechte Seite ist immer positiv, also auch die linke.

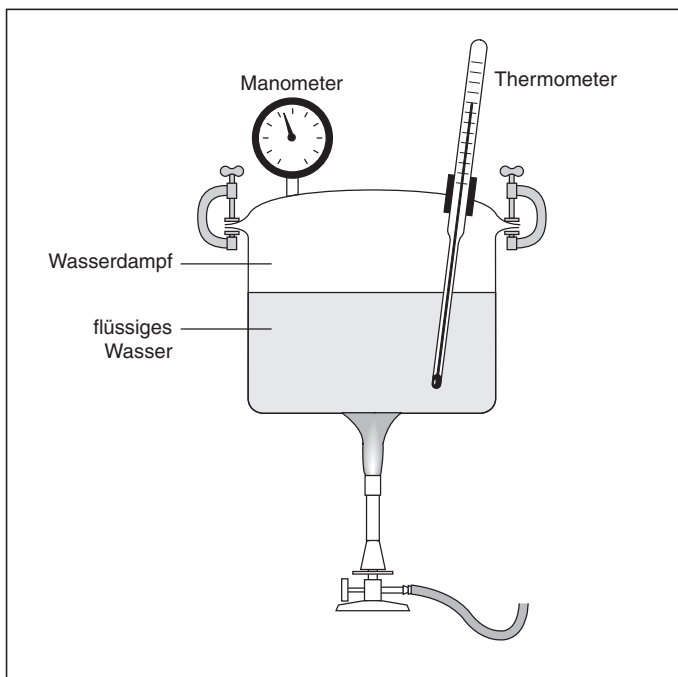
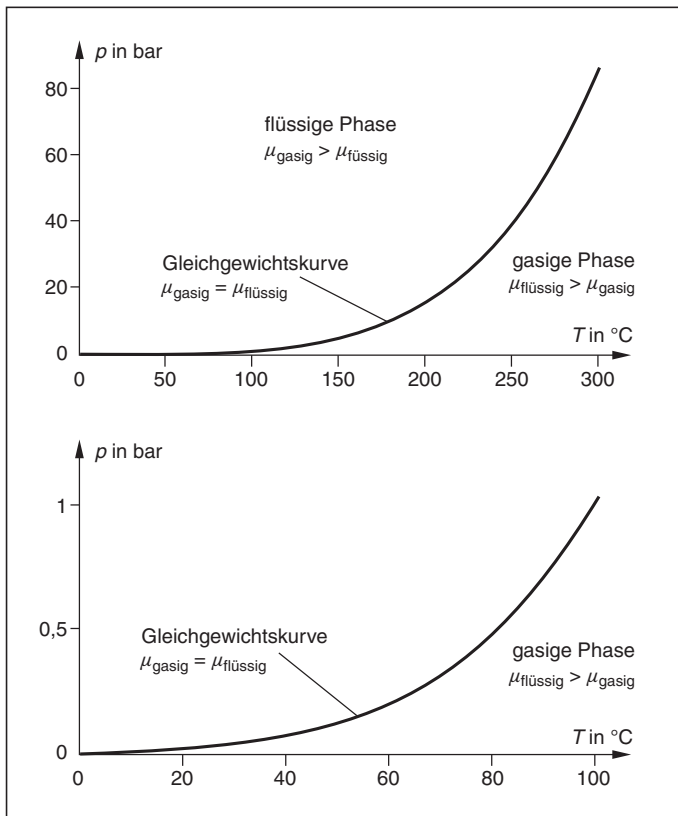


Abb. 3 (oben): Zustandsdiagramm des Wassers. Dargestellt ist das Diagramm in unterschiedlichen Intervallen und Maßstäben. Man erkennt, dass der Verlauf der Kurven in beiden Fällen im Prinzip gleich ist.

Abb. 4 (unten): Flüssiges Wasser und Wasserdampf im chemischen Gleichgewicht.

stant ist. Die in einem solchen Zeitintervall an das Wasser abgegebene Entropiemenge ist

$$\Delta S = I_S \Delta t = \frac{P}{T_M} \Delta t.$$

Dabei ist T_M die mittlere Temperatur des jeweiligen Zeitintervalls.

Sind 100 °C erreicht, so hat eine weitere Entropiezufuhr keine Temperaturerhöhung mehr zur Folge, das Wasser kocht. Das Wasser wird zu Wasserdampf und die weiter zugeführte Entropie geht in die gasige Phase des Wassers. Die Entropiemenge, die z. B. in 1 kg Wasserdampf von 100 °C mehr steckt als in 100 °C heißem Wasser, lässt sich noch leichter messen. Der Entropiestrom ist jetzt konstant

$$I_S = \frac{1000 \text{ W}}{373 \text{ K}} \approx 2,7 \frac{\text{Ct}}{\text{s}}.$$

In einem mit Schülern durchgeführten Experiment verdampften in 5 min = 300 s 140 g Wasser. Eine einfache Rechnung liefert eine Entropiemenge von 5786 Ct⁸⁾, die man benötigt, um 1 kg 100 °C heißes Wasser in 100 °C heißen Wasserdampf zu überführen. Dass dieser Wasserdampf weiter Entropie aufnehmen kann, zeigt wieder ein Experiment (Abb. 6). Hier wird dem beim Kochen entstehenden Wasserdampf Entropie zugeführt. Die Zunahme der Entropie zeigt sich in einem Ansteigen der Temperatur des Wasserdampfes.

Die Messungen des Experiments, wie es in Abb. 5 dargestellt ist, bestätigen Teile des Schaubildes in Abb. 7.

6 Sieden und Verdunsten

Wir setzen die Gültigkeit der Regel voraus, dass der Druck eines Gasgemisches gleich der Summe aus den Partialdrücken ist [2].

Wir betrachten Wasser in einem offenen Gefäß bei einer Temperatur von z. B. 20 °C. Unmittelbar über der Wasseroberfläche befindet sich Wasserdampf. Wasser und Wasserdampf befinden sich im Gleichgewicht. Der Wasserdampfdruck (Partialdruck) ist 0,02337 bar (vgl. Tab. 3). In diesem Bereich beträgt die Luftfeuchtigkeit 100%. Etwas weiter von der Wasseroberfläche entfernt ist die Luftfeuchtigkeit geringer. Ist sie z. B. 40%, so herrscht dort ein Wasserdampfdruck von $0,4 \cdot 0,02337 \text{ bar} = 0,00935 \text{ bar}$. Dieser Druckunterschied ist ein Antrieb für den Wasserdampf. Er diffundiert von der Oberfläche weg durch die Luft in Richtung Stellen niedrigeren Dampfdrucks und damit geringerer relativer Luftfeuchtigkeit. Wir sagen, das

⁸⁾ Wir geben die Entropie in Carnot (Ct) an. Dabei ist $1 \text{ Ct} = 1 \text{ J/K}$. Die Einheit Carnot ist somit SI-kompatibel.

Tab. 4: Druck als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf

| ϑ in °C | p in bar |
|-------------------|------------|
| 0 | 0,006107 |
| 20 | 0,02337 |
| 40 | 0,07374 |
| 60 | 0,1992 |
| 80 | 0,4736 |
| 100 | 1,013 |
| 120 | 1,9853 |
| 140 | 3,614 |
| 160 | 6,18 |
| 180 | 10,027 |
| 200 | 15,551 |

Wasser verdunstet. Um den Dampfdruck über der Wasseroberfläche bei 0,02337 bar zu halten, muss Wasser aus dem Behälter in die gasige Phase nachgeliefert werden. Der Phasenwechsel kostet Entropie, die dann im Wasserdampf steckt. Als Entropielieferant kommt nur das verbleibende Wasser im Behälter in Frage. Betrachten wir den gleichen Vorgang bei höherer Wassertemperatur. Der Verdunstungsvorgang ist beschleunigt, denn bei höherer Temperatur ist der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes über der Wasseroberfläche ebenfalls höher und damit der Antrieb für die Diffusion. Kocht schließlich das Wasser, so ist der Dampfdruck über der Oberfläche 1 bar. Es gibt also gar keine Luft mehr über der Wasseroberfläche. Der Wasserdampf diffundiert jetzt nicht mehr durch die Luft, sondern schiebt die Luft nach oben weg. An dieser Stelle erkennt man, warum bei der Beschreibung von Phasenübergängen der Entropie gegenüber der Energie Vorrang eingeräumt werden sollte. Neben der Entropie strömt auch Energie vom Wasser in den Wasserdampf. Während aber die Entropie im Wasserdampf bleibt, wird ein Teil der Energie dazu benutzt, den Wasserdampf und die Luft über der Wasserdampfatmosphäre anzuheben. Ein Teil der Energie steckt somit im Gravitationsfeld.

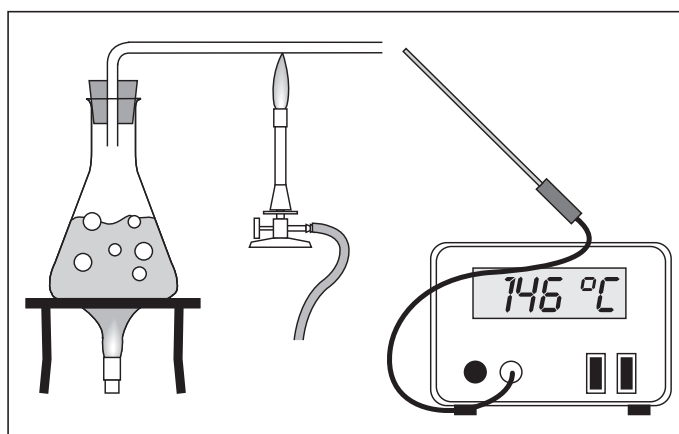
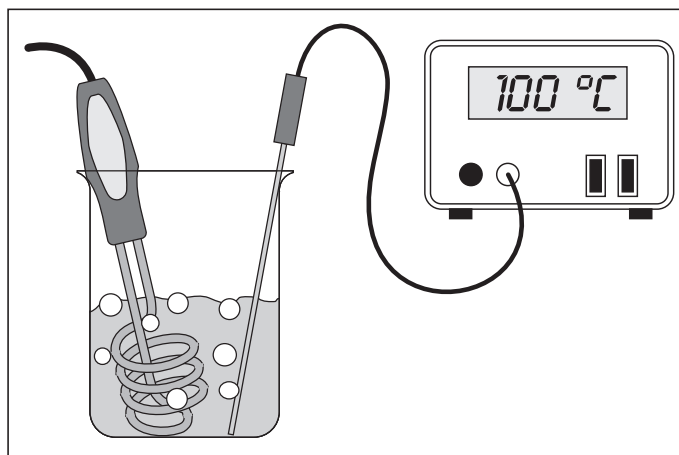


Abb. 5 (oben): Messung der Entropiezunahme in einem Liter Wasser bis zu einer Temperatur von 100 °C.

Abb. 6 (unten): Eine weitere Zufuhr von Entropie lässt die Temperatur des Wasserdampfes steigen über 100 °C steigen.

7 Versuche zu Phasenübergängen in Natur und Technik

7.1 Wasser wird beim Kochen kälter

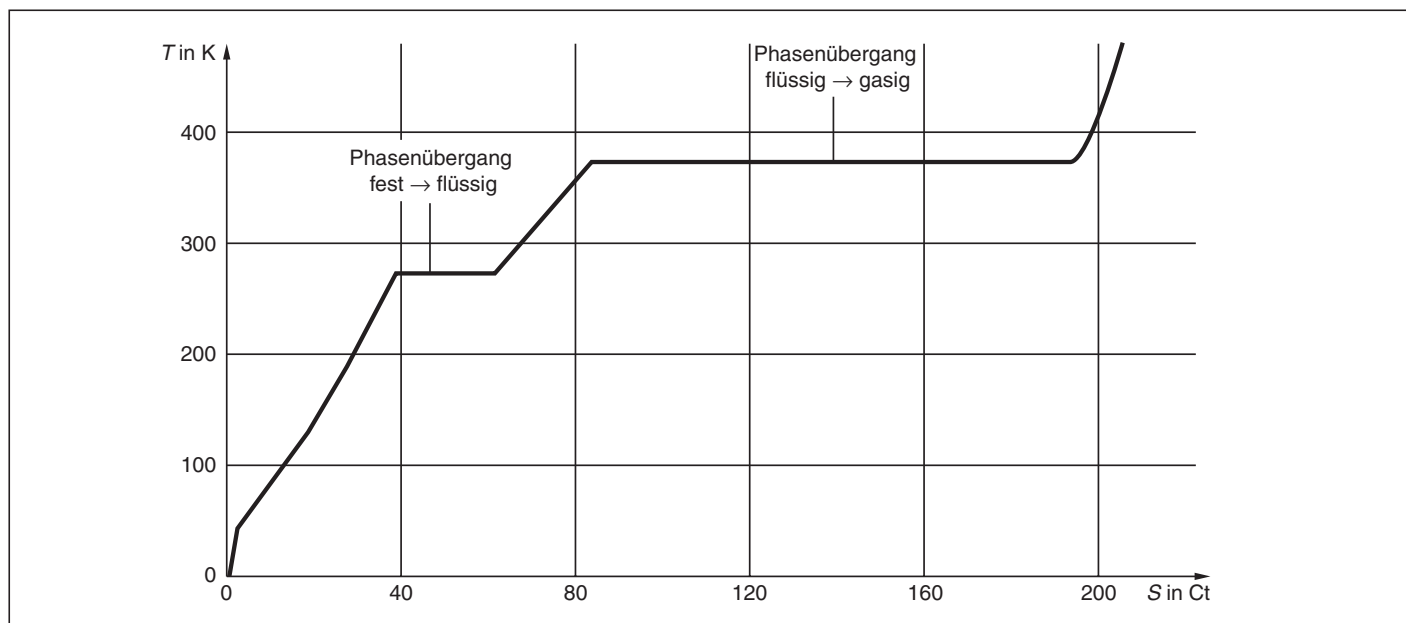
Versuch: Wasser mit Umgebungstemperatur⁹⁾ befindet sich in einem Behälter, den man unter die Glocke einer Vakuumpumpe stellt. Ein Thermometer zeigt die Temperatur des Wassers an. Bald nach dem Einschalten beginnt das Wasser zu kochen. Gleichzeitig beobachtet man ein deutliches Sinken der Temperatur.

Erklärung: Zunächst wird Luft aus der Glocke herausgepumpt. Der Druck nimmt ab, sinkt aber nicht unter den Gleichgewichtsdruck des Wassers. Dieses beginnt nämlich

⁹⁾ Am besten verwendet man für den Versuch abgekochtes und wieder auf Umgebungstemperatur abgekühltes Wasser.

zu kochen und liefert dabei gerade so viel Wasserdampf, wie durch weiteres Pumpen verloren geht. Der Zustand des Wassers und des Wasserdampfes entspricht einem durch die Wassertemperatur festgelegten Punkt auf der Gleichgewichtskurve in Abb. 3 b. Die für den beschriebenen Phasenwechsel nötige Entropie kommt aus dem Wasser, dessen Temperatur infolge dessen sinkt.

Abb. 7: Zusammenhang von Temperatur und Entropieinhalt bei 1 mol Wasser.



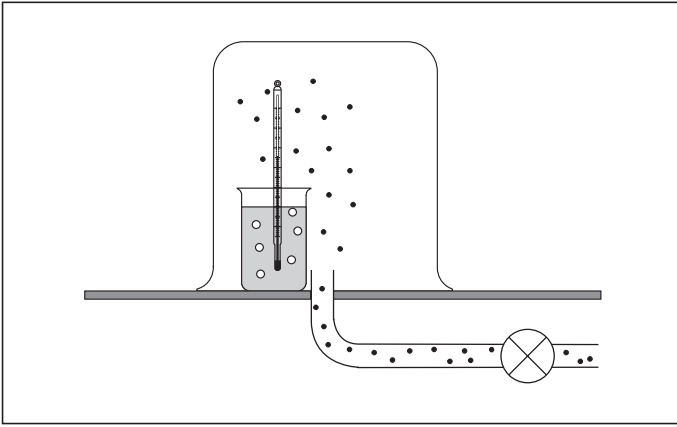


Abb. 8: Wasser kühlt beim Kochen ab.

Der Punkt, der den Zustand von Wasser und Wasserdampf beschreibt, wandert somit auf der Gleichgewichtskurve nach links. Damit das Wasser weiter kochen kann, muss der Druck weiter sinken.

7.2 Vereisungsspray zum Kühlen

Versuch: Ein Wattebausch wird an der Spitze eines digitalen Thermometers befestigt und mit Chloräthyl¹⁰⁾ getränkt. Die Temperatur sinkt deutlich unter 0 °C. Der Vorgang wird beschleunigt, wenn man Thermometer samt Wattebausch in den Luftstrom eines Haarföhns hält. Benötigt wird dazu einen Haarföhn, den man bei ausgeschalteter Heizung betreiben kann.

Erklärung: Bei Umgebungstemperatur und Normaldruck ist Chloräthyl in gasiger Phase. Das flüssige Chloräthyl auf dem Wattebausch ist in einem Zustand, bei dem gilt $\mu_{\text{gasig}} < \mu_{\text{flüssig}}$. Der Reaktionsantrieb sorgt dafür, dass Chloräthyl in die gasige Phase übergeht. Die für den Phasenwechsel nötige Entropie kommt aus dem Thermometer selbst, das dabei abkühlt. Um den Wattebausch entsteht eine Chloräthylatmosphäre, in der Gleichgewichtsdruck herrscht. Wie in Abschnitt 6 beschrieben, verdunstet Chloräthyl. Man beschleunigt den Vorgang dadurch, dass man die Chloräthylatmosphäre durch einen Luftstrom beseitigt, das Gleichgewicht also stört. Auf diese Weise kann man Temperaturen unter -40 °C erreichen. Mit der Zeit bildet sich Reif auf dem Wattebausch, ein weiterer Phasenwechsel, den man mit den Schülern diskutiert.

7.3 Schwitzen kühlt

Jeder hat schon einmal die Erfahrung gemacht, dass man nach dem Schwimmen im Freibad zu frieren beginnt, wenn etwas Wind weht und man sich noch nicht abgetrocknet hat. Die Erklärung zum Versuch in Beispiel 7.2 erklärt nicht nur dieses Phänomen, sondern auch den kühlenden Effekt des Schwitzens¹¹⁾.

7.4 Kältemischung

Versuch: In Eiswasser, also ein Gemisch von Eis und Wasser bei 0 °C, wird Salz gestreut. Die Temperatur des Gemisches sinkt.

Erklärung: Der Schnittpunkt der Graphen von $\mu_{\text{flüssig}}(\vartheta)$

¹⁰⁾ Das Chloräthyl befindet sich unter erhöhtem Druck in flüssiger Phase in einem Glas oder einer Spraydose.

¹¹⁾ Ein Beispiel, das man durch das gleiche Muster erklärt, ist das Blasen über die Oberfläche eines zu heißen Kaffees.

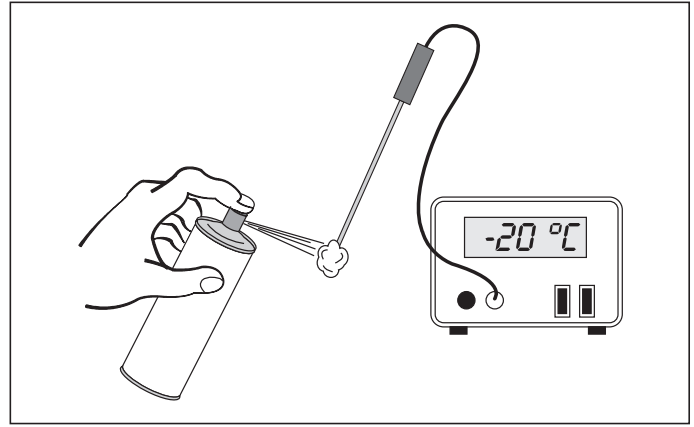


Abb. 9: Erzeugen von Temperaturen weit unter 0 °C.

mit $\mu_{\text{fest}}(\vartheta)$ verschiebt sich nach links, also zu einer Temperatur unter 0 °C. Das Eis beginnt zu schmelzen. Die dafür benötigte Entropie wird dem Gemisch entzogen, das so lange abkühlt, bis es wieder im Gleichgewicht ist.

7.5 Wärmekissen

Um eine unterkühlte Flüssigkeit herzustellen, verwendet man z. B. Natriumacetattrihydrat. Man bekommt es häufig in ein Kunststoffkissen eingeschweißt. Erhitzt man diesen kristallinen Stoff, wird er flüssig und bleibt es auch nach vorsichtigem Abkühlen. Bei Zimmertemperatur gilt für Natriumacetattrihydrat $\mu_{\text{fest}} > \mu_{\text{flüssig}}$. Trotzdem findet der Phasenwechsel nicht statt. Wir sagen, die Flüssigkeit ist unterkühlt. Der Grund für den nicht stattfindenden Phasenwechsel ist der hohe Reaktionswiderstand. Wie man bei gehemmten chemischen Reaktionen den Reaktionswiderstand erniedrigen kann, können wir auch den Reaktionswiderstand des Phasenwechsels erniedrigen. In das Wärmekissen eingeschweißt ist ein kleines, gebogenes, unter Spannung stehendes Metallblättchen, das man durch Druckausübung schnappen lassen kann. Die beim Schnappen erzeugte Druckwelle senkt den Reaktionswiderstand lokal und der Phasenwechsel setzt ein. Die beim Phasenwechsel fest – flüssig benötigte und in der flüssigen Phase gespeicherte Entropie wird frei und heizt die Umgebung, also in erster Linie das fest werdende Natriumacetattrihydrat selbst. Neben dem wärmenden Effekt des Kissens zeigt der Versuch auch, dass man mithilfe eines Phasenwechsels Entropie bequem transportieren kann. Das hilft uns das letzte Beispiel zu verstehen.

7.6 Kühlschränk

Ein Kühlschrank, allgemein eine Wärmepumpe, transportiert Entropie von Stellen tieferer zu Stellen höherer Temperatur. Für den Entropietransport benutzt man ein Material, Kühlmittel genannt, das auf seinem Weg durch die Wärmepumpe zwei Mal seine Phase wechselt.

In Kühlschränken wird üblicherweise ein Kühlmittel verwendet, das bei einem Druck von 1 bar seine Siedetemperatur bei -30 °C, und bei einem Druck von 9 bar bei 40 °C hat. Wir begleiten eine Portion des Kühlmittels auf seinem Rundweg durch das Rohrsystem (Abb. 12). Um die Beschreibung zu vereinfachen, gehen wir davon aus, dass der Kühlschrank schon längere Zeit eingeschaltet ist; wir überspringen also den „Einschaltvorgang“. Die „Reise“ beginnt an der Stelle 1, dort also, wo das Kühlmittel in den linken Raum eintritt. Das Kühlmittel, noch flüssig und mit einem Druck von 1 bar, sollte eigentlich gasig sein, denn wie ge-

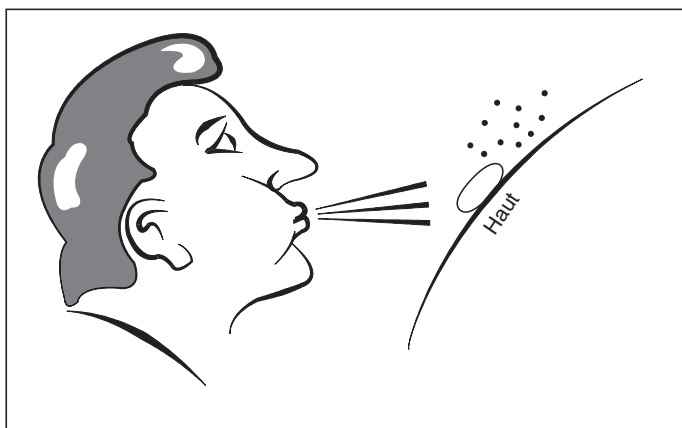


Abb. 10: Feuchte Haut kühlt. Der Effekt wird größer, wenn der Wind bläst.

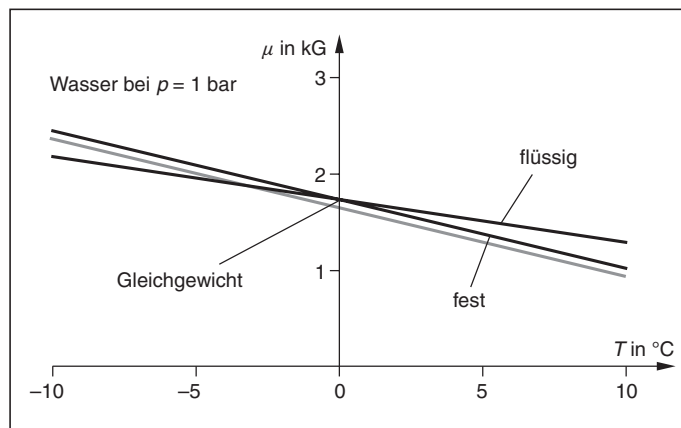


Abb. 11: $\mu_{\text{flüssig}}$ sinkt bei Zugabe von Salz

sagt, seine Siedetemperatur liegt jetzt bei ca. -30°C . Es herrscht also ein großer Antrieb für einen Phasenwechsel: Das Kühlmittel verdampft. Die für den Phasenwechsel nötige Entropie stammt im Wesentlichen aus dem Kühlmittel selbst, dessen Temperatur unter die Temperatur des linken Raumes sinkt. Dieser so entstandene Temperaturunterschied ist ein Antrieb für einen Entropiestrom aus dem linken Raum in das Kühlmittel. Das Rohrsystem, in dem der Phasenwechsel stattfindet, heißt Verdampfer. Der Phasenwechsel und die damit verbundene Entropieaufnahme sind an der Stelle 2 abgeschlossen. Gleich nach Eintritt in den rechten Raum wird in einem Kompressor der Druck des Kühlmittels auf ca. 9 bar erhöht. Die Kühlmitteltemperatur steigt dabei auf über 40°C , ohne dass ein Phasenübergang stattfindet (Stelle 3). Wieder gibt es einen Antrieb für einen Entropiestrom. Dieses Mal strömt die Entropie aus dem über 40°C warmen Kühlmittel in die kühlere Umgebung des rechten Raumes. Die Temperatur des Kühlmittels sinkt bis zur Siedetemperatur von 40°C . Das Kühlmittel geht in die flüssige Phase über und gibt die bei dem Phasenwechsel frei werdende Entropie an die Um-

gebung ab. Das Rohrsystem im rechten Raum heißt deshalb auch Verflüssiger oder Kondensator. Vor dem Wiedereintritt in den linken Raum (Stelle 4) wird der Druck der Kühlflüssigkeit in einem Reduzierventil (Drossel) wieder auf 1 bar erniedrigt. Der Kreis ist geschlossen und das Spiel beginnt von vorne. Die Bilanz zeigt: Entropie wird vom linken in den rechten Raum transportiert. Das Beladen bzw. Entladen des Kühlmittels mit Entropie geschieht in der Hauptsache bei Phasenübergängen.

Literatur

- [1] Physik in der Oberstufe, Duden PAETEC, 2004
- [2] KPK Band 2 Thermodynamik, Ein Lehrbuch für die Sekundarstufe II, Aulis, 1999
- [3] M. Seitz, M. Steinbrenner, P. Zachmann: Chemische Reaktionen – physikalisch beschrieben, in diesem Heft.
- [4] G. Job: Neudarstellung der Wärmelehre, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 2001

Anschrift des Verfassers

StD Michael Pohlig, Wilhelm-Hausenstein-Gymnasium, Weißenburger Str. 42, 76448 Durmersheim

Abb. 12: Ein „Kühlmittelpaket“ auf seinem Weg durch das Rohrsystem eines Kühlschranks

