

Heißes schneller kalt: Der Mpemba-Effekt

- Ein Schülerprojekt zu einem alten, aber noch ungeklärten Phänomen -

Carsten Winkler*, Felicia Herbst*

*Paul-Gerhardt-Schule-Dassel, Paul-Gerhardt-Str. 1-3, D-37586 Dassel (Solling)
carsten.winkler@pgs-portal.de

Kurzfassung

Unerwartete Effekte liefern eine Möglichkeit, das Interesse von Schülerinnen und Schülern an dem eher unbeliebten Schulfach Physik zu wecken.

In einem Schülerprojekt wurde vor diesem Hintergrund der Mpemba-Effekt unter Verwendung einfacher Hilfsmittel, schwerpunktmäßig mit Augenmerk auf den Energietransport, thematisiert. Die ersten Ergebnisse dieser Experimente helfen bei der Klärung der Vorgänge. Sie zeigen aber auch, dass eine bloße Energiebetrachtung nicht ausreicht, um den eigentlichen Effekt bereits mit der Schulphysik zu beschreiben.

1. Einleitung

Aufgrund ihrer Alltagserfahrung mit warmen Flüssigkeiten wie Tee oder Kaffee beschreiben die meisten Menschen den Abkühlprozess auf der Basis des Newtonschen Abkühlungsgesetz[1]: Durch Austausch von Energie kühlt sich die kältere Flüssigkeit schneller auf Raumtemperatur ab als die Wärmere. Betrachtet man aber eine weitergehende Abkühlung von Wasser bis zum Phasenübergang flüssig → fest, so stellt man fest, dass gelegentlich das anfänglich wärmere Wasser eher gefriert als das vormals Kältere. Von diesem Phänomen hat bereits Aristoteles[2] berichtet, als „Mpemba Effekt“ (ME) bekannt geworden ist es aber erst durch die Beobachtung des tansanischen Studenten Erasto B. Mpemba[3]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten zu diesem Phänomen, die z.B. die speziellen Wasserstoffbindungen[4] oder der Massenverlust der Wasserbäder durch Verdampfung[5] in den Blick nehmen. Eine schlüssige Erklärung liegt aber bis heute nicht vor. Diese Tatsache in Verbindung mit dem eigentlich verblüffenden Effekt war Motivation zu einem Langzeit-Schülerprojekt[6], in welchem der ME mit einfachsten experimentellen Mitteln und auf der Basis der Schulphysik zur Einübung naturwissenschaftlicher Arbeitsweisen untersucht werden sollte.

2. Vorüberlegungen

Beim Abkühlen findet ein Energieaustausch eines Wärme- bzw. Wasserbads mit der Umgebung statt. Die Energie fließt hierbei gemäß des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, stets vom Bereich der höheren zu dem der niedrigeren Temperatur, bis ein Temperatúrausgleich geschaffen wird. Der Energietransport kann dabei über Wärmeleitung, Wärmestrahlung oder Konvektion erfolgen. Darüber hinaus kann einem Wasserbad noch Energie durch das Verdampfen der Flüssigkeit an der Grenzfläche Wasser-

Luft entzogen werden. Diese Situation in diesem Experiment ist in Abb. 1 skizziert.

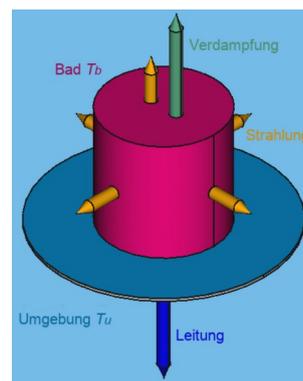


Abb.1: Energietransport bei dem vorliegenden Versuchsaufbau.

Um einen Überblick über die Bedeutung der einzelnen Transportwege zu bekommen, wurden in einem ersten Schritt die jeweilig transportierten Energiemengen bestimmt. Hier wurden die für das aktuelle Experiment relevanten Größen wie Masse m , Grenzflächen A Starttemperatur ϑ_w und ϑ_k angesetzt, vgl. folgender Abschnitt. Der zeitabhängige Massenverlust Δm infolge von Verdampfung wurde experimentell bestimmt und kann mit einer Funktion der Form $\Delta m \sim t^{0,5}$ hinreichend genau beschrieben werden. Konvektion wurde dahingehend berücksichtigt, als dass dieser Vorgang vergleichsweise schnell abläuft und somit eine weitgehend homogene Temperaturverteilung in Wasserbad und Umgebung liefert. Experimente hierzu zeigen, dass diese Annahme in guter Näherung gerechtfertigt ist.[7]

Die Energie, die in einem anfänglich $\vartheta_w = 50 \text{ °C}$ warmen Wasserbad der Masse $m = 0,1 \text{ kg}$ bis zum Abkühlen auf den Gefrierpunkt umgesetzt werden muss ergibt sich mit[1]: $\Delta E_w = c_{H_2O} \cdot m \cdot \Delta \vartheta_w$ zum

Wert $\Delta E_w = 209,95 \text{ kJ}$ (spezifische Wärme des Wassers: $c_{\text{H}_2\text{O}} = 41.990 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Iterativ, in Zeitintervallen von $\Delta t = 0,5 \text{ s}$, wurden mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung, der spezifischen Verdampfungswärme von Wasser und dem Stefan-Boltzmann-Gesetz[8] die entsprechenden zeitlichen Änderungen der Energiemengen und der daraus resultierende Temperaturverlauf $\vartheta_w(t)$ berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Wärmeleitung durch den direkten Kontakt zur Kühlfläche der vorherrschende Prozess ist. Die Wärmestrahlung und Verdampfung spielen wegen des relativ geringen Temperaturunterschieds zwischen Bad und Umgebung bzw. des geringen Massenverlusts von $\Delta m \approx 2\%$ hingegen nur eine untergeordnete Rolle.

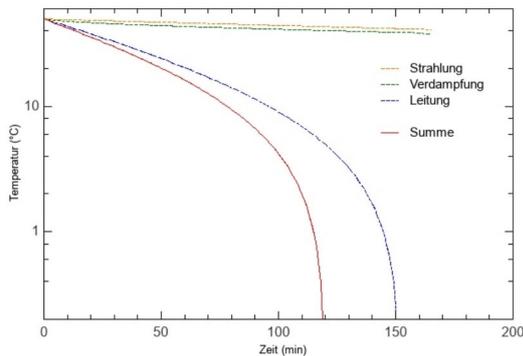


Abb.2: Modellierter Energietransport für das Experiment dieser Arbeit.

3. Experimenteller Aufbau

Bei den Experimenten dieses Projektes wurden jeweils zwei baugleiche Bechergläser (Glas, Durchmesser: $d = 6,5 \text{ cm}$) mit destilliertem Wasser der Masse $m = 100 \text{ g}$ gefüllt. Mit der Nutzung von destilliertem Wasser sollte verhindert werden, dass gelöste Salze, Ionen und andere Verunreinigungen, z.B. als Kondensationskeime, die Messungen beeinflussen. Die gefüllten Gläser wurden dann auf eine Temperatur von $\vartheta_w = 50^\circ\text{C}$ bzw. auf $\vartheta_k = 25^\circ\text{C}$ erhitzt und nebeneinander in dem Gefrierfach eines haushaltsüblichen Kühlschranks positioniert.

Die Temperaturen beider Wasserbäder wurden während des Abkühlungsvorgangs in regelmäßigen zeitlichen Abständen mit einem Infrarot Thermometer an der Wasseroberfläche gemessen. Dieses Messverfahren hat den Vorteil, dass das Thermometer nicht in einen direkten Kontakt mit den Wasserbädern kommt und diese nicht durch mögliche Kristallisationskeime verunreinigt werden können. Zusätzlich wurde die Gefrierfachtemperatur ϑ_u durchgehend von einem Temperaturfühler gemessen, da durch das An- und Abschalten des Kühlaggregats die Gefrierfachtemperatur im Intervall $-14^\circ\text{C} \leq \vartheta_u \leq -7^\circ\text{C}$ in guter Näherung sinusförmig mit der Periodendauer $T \approx 40 \text{ min}$ schwankt.

Als Kriterien des einsetzenden Phasenübergangs flüssig \rightarrow fest wurden zum einen die Badtempera-

turen $\vartheta_w = 0^\circ\text{C}$ bzw. $\vartheta_k = 0^\circ\text{C}$, sowie die sichtbare Eisbildung an der Wasseroberfläche herangezogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurde an einer Anzahl von Messungen untersucht, ob es sich für den vorliegenden Versuchsaufbau bei dem ME überhaupt um ein reproduzierbares Phänomen handelt, vgl. Tabelle 1 Zeile 1. Tatsächlich wurde der Effekt in 59% der Fälle beobachtet, was qualitativ mit den Ergebnissen von Linden et al.[9] übereinstimmt.

Experiment	Anzahl der Messungen	gleichzeitiges Gefrieren		Mpemba-Effekt tritt			
				nicht auf		auf	
Grundversuch	32	4	13%	9	28%	19	59%
vergrößerter Querschnitt	10	2	20%	1	10%	7	70%
Abdeckung	10	1	10%	5	50%	4	40%
Pappisolation	10	1	10%	7	70%	2	20%

Tab.1: Statistische Untersuchung zum Auftreten des MEs.

Die zeitliche Temperaturentwicklung während der Abkühlung beider Wasserbäder zeigt Abb. 3. Zur leichteren Analyse der Daten bez. einer Gesetzmäßigkeit wurde eine halblogarithmische Darstellung gewählt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittlung über die jeweiligen Messreihen. Die Abbildung zeigt, dass die Messdaten (Punkte) bis zu einer Temperatur von $\vartheta \approx 4^\circ\text{C}$ recht gut dem Verlauf folgen, wie man es vom Newtonschen Abkühlungsgesetz (Linien) her erwarten würde. Dieser fast lineare Verlauf bleibt im Fall des gleichzeitigen Gefrierens auch für kleinere Temperaturen erhalten, Abb. 3a, während die Temperaturen nach dem Abkühlungsgesetz vergleichsweise schneller abfallen sollten. Tritt der ME nicht auf, so verlangsamt sich die Abkühlung des warmen Bades (Abb. 3b), tritt er nicht auf, die des vormals Kalten (Abb. 3c). Anzumerken ist, dass die zu erwartenden Kurven über die stoffspezifische Zeitkonstante[1] an den Verlauf der Messdaten angepasst worden sind.

Um der Frage nach zu gehen, inwieweit der in der Literatur[5] angesprochene Massenverlust eine wesentliche Rolle für das Auftreten des MEs sein könnte, wurden weiteren Versuchsreihen mit einerseits gleicher Wassermenge bei vergrößerter Grenzfläche Wasser-Luft durchgeführt, um, geometrisch bedingt, eine verstärkte Verdampfung zu ermöglichen, Tabelle 1, Zeile 2. Andererseits sollte durch Verschließen des Wasserbades gegenüber der Umgebung mit Hilfe einer Abdeckung die Verdampfung durch eine Dampfdruckerhöhung oberhalb der Wasseroberfläche verhindert werden, Tabelle 1, Zeile 3. Die gegenüber dem ursprünglichen Versuch (Tabelle 1, Zeile 1) zu beobachtende Zu- bzw. Abnahme der Häufigkeiten des Auftretens des ME sowie die beschleunigte Abkühlung bei vergrößerter Grenzfläche scheint die Bedeutung der Verdampfung zunächst auch zu bestätigen. Die Verdampfung führt nach den Vorüberlegungen allerdings nur zu einem eher geringen Energietransport. Dieser tritt auch eher bei

höheren Badtemperaturen auf ($\Delta m \sim t^{0.5}$) und führt bei einem Massenverlust von lediglich $\Delta m \approx 2\%$ rechnerisch nur zu einer Temperaturänderung von $\Delta \vartheta \approx 2^\circ$. Insbesondere die für das Auftreten des ME offenbar wichtige Abweichung des Temperaturverlaufs vom Newtonschen Abkühlungsgesetz kann damit nicht schlüssig begründet werden.

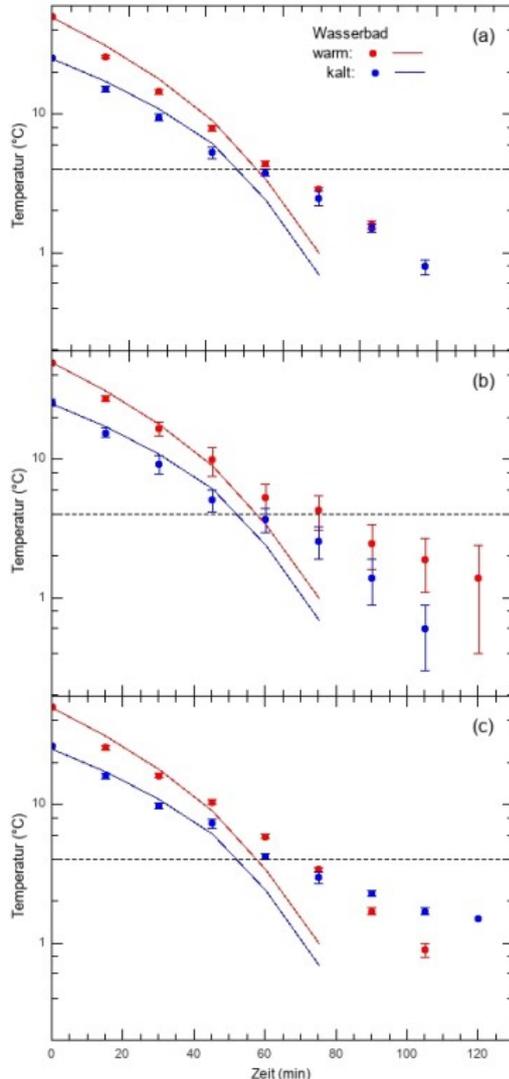


Abb.3: Abkühlkurven der zu vergleichenden Wasserbäder. Punkte: Messdaten; Linien: Zu erwartender Verlauf gemäß des Newtonschen Abkühlungsgesetzes.

Die Vorüberlegung gibt bereits einen Hinweis auf die große Bedeutung der Wärmeleitung für den Energietransport. Um diesen Effekt experimentell zu erfassen, wurden die Böden und die Mantelflächen der Wasserbäder mit Wellpappe isoliert. Zeile 4 in Tabelle 1 zeigt, dass das Auftreten des ME im Vergleich zum Grundversuch von einer Wahrscheinlichkeit von 59% auf 20% deutlich reduziert wird. Das Zeitintervall bis zum Gefrieren verlängert sich um ca. den Faktor 1,5.[7] Diese Verlängerung bestätigt die Bedeutung der Wärmeleitung für den Abkühlungsprozess bei diesem Versuchsaufbau - wie aus der Vorüberlegung zu erwarten ist. Die deutliche Reduk-

tion der Wahrscheinlichkeit des Auftretens des ME weist darauf hin, dass die Wärmeleitung für das Auftreten des ME von wesentlicher Bedeutung ist.

Oben wurde bereits erwähnt, dass die Umgebungstemperatur der Wasserbäder periodisch schwankt. Um diesen Effekt zu berücksichtigen wurden die Rechnungen aus der Vorüberlegung dementsprechend erweitert. Das Ergebnis der Modellierung im Vergleich zu den Messdaten aus Abb. 3b ist in Abb. 4 dargestellt. Die Schwankung der Umgebungstemperatur ist im Verlauf der berechneten Abkühlungskurve deutlich zur erkennen. Die Übereinstimmung der berechneten Kurven mit des experimentellen Daten ist überzeugender als die entsprechenden Verläufen in Abb. 3b. Der Verlauf der berechneten Kurve suggeriert, dass die Schwankungen der Umgebungstemperatur ursächlich für die oben erwähnte Verlangsamung der Abkühlung für $\vartheta < 8^\circ\text{C}$ sein könnten. Eine eindeutige Aussage diesbezüglich ist aufgrund der großen Differenz zwischen den theoretischen und den experimentellen Daten für $\vartheta < 4^\circ\text{C}$ allerdings nicht möglich.

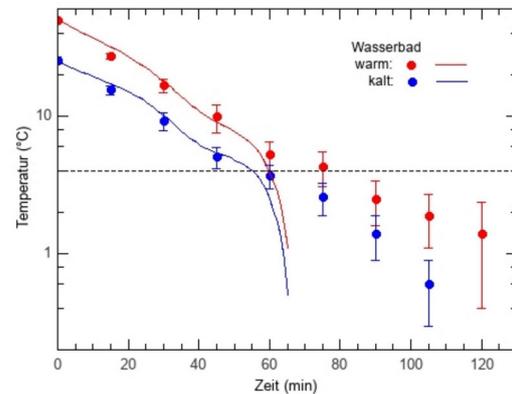


Abb.4: Einfluss der Umgebungstemperatur auf den zeitlichen Verlauf der Abkühlung.

Festzuhalten bleibt, dass das Newtonsche Abkühlungsgesetz die Situation nur bis zu einer Temperatur von $\vartheta \approx 4^\circ\text{C}$ sinnvoll beschreibt, was für den Alltagsgebrauch sicher auch ausreichend ist, vgl. Einleitung. Für $\vartheta < 4^\circ\text{C}$ treten offenbar zusätzlich Effekte auf, welche eine so einfache Beschreibung nicht mehr zulassen und welche vermutlich für den ME bedeutend sind. Der Temperaturbereich legt nahe, dass diese Effekte mit der Anomalie des Wassers im Zusammenhang stehen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In einem Schülerprojekt wurde mit einfachsten experimentellen Mittel ein bis heute nicht vollständig verstandenes Phänomen an einer alltäglichen Substanz untersucht: entgegen den Erwartungen aus der Alltagserfahrung kann man sporadisch den sog. Mpemba-Effekt beobachten, bei dem ein anfänglich heißeres Wasserbad schneller gefriert als ein sonst vergleichbares, aber Kälteres.

Die Arbeit zeigt, dass unter bestimmten äußeren Bedingungen das Auftreten des ME eher der Nor-

malfall ist, denn die Ausnahme. Den Daten kann man entnehmen, dass der Wärmetransport im Wesentlichen durch Wärmeleitung bestimmt wird. Der Verlauf der Abkühlkurven wird im vorliegenden Experiment eindeutig durch die Schwankungen der Umgebungstemperatur beeinflusst. Für die in der Literatur diskutierte Bedeutung des Massen- und Energieverlusts durch Verdampfung konnten hingegen keine überzeugenden Hinweise gefunden werden.

Als Weiterführung des Projekts ist zum Einen die Nutzung einer Kühleinrichtung mit konstanter Umgebungstemperatur interessant, um zu überprüfen in wie weit die sich ändernde Umgebungstemperatur das Auftreten des MEs beeinflusst. Zum Anderen weisen die Verläufe der Kühlkurven im Temperaturbereich $\vartheta < 4^\circ\text{C}$ darauf hin, dass man die Anomalie des Wasser mit Hinblick auf die Struktur der Flüssigkeit noch einmal genauer in den Blick nehmen sollte. Letzteres scheint nach Stand dieser Arbeit als der Aspekt mit größtem Potential im Hinblick auf eine mögliche Klärung des MEs. Dies aber ist ein ambitioniertes Projekt, denn es geht, im Gegensatz zu einer in der im Schulunterricht üblichen Energiebetrachtung, deutlich über die Möglichkeiten der Schulphysik hinaus. Das betrifft auch die Untersuchung von möglichen Inhomogenitäten in den Temperaturverteilungen der Bäder. Diese könnten lokal ein spontanes Gefrieren des Wassers begünstigen. Die experimentelle Untersuchung dieses Aspekts bedeutet jedoch einen erheblichen experimentellen Aufwand.

6. Literatur

- [1] Meschede, Dieter (Hrsg.): Gerthsen Physik. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (2006) S. 236
- [2] Aristoteles: Meteorologie. In: Aristoteles Werke, Akademie Verlag, Berlin (1984)
- [3] Mpemba, Erasto B.; Osborne, Denis G.: Cool? In: Physics Education **4** Bd. 3 (1969) S. 172-175
- [4] Deeg, Janosch: Wieso gefriert heißes Wasser schneller als kaltes? <https://www.spektrum.de/news/mpemba-effek/1514125> (Stand 10/2017)
- [5] Grimm, Heiner: Der "Mpemba-Effekt": "Heißes Wasser gefriert schneller als kaltes Wasser". http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_mpemba-effekt.html (Stand 06/2009)
- [6] Metzger, Susanne; Müller, Rainer: Projekte. In: Physik Methodik. Mikelsis-Seifert, Silke; Rabe, Thorid (Hrsg.), Cornelsen Scriptor, Berlin (2010) S. 211ff
- [7] Herbst, Felicia: Zum Mpemba-Effekt. Projektbericht zum Regionalwettbewerb Jugend forscht. Hildesheim (2020)
- [8] Stichwort: Wärmeübertragung. In dtv-Lexikon der Physik Bd. **10**, dtv, Stuttgart (1971)
- [9] Linden, Paul F.; Burridge, Henry C.: Questioning the Mpemba effect: hot water does not

cool more quickly than cold. In: Scientific Reports **6** (2016) S. 1-11