Julian Schneider, *1997

Leibniz-Gymnasium,
Rottweil

Eingang der Arbeit:
April 2015

Zur Veröffentlichung angenommen:
Juni 2015

Der Mpemba-Effekt und seine Ursache

Untersuchungen zur Temperaturschichtung und zum Strömungsverhalten in gefrierenden Wasserproben

Manchmal hält sich die Natur nicht an den gesunden Menschenverstand. Wenn man die gleiche Menge heißes und kaltes Wasser in einen Gefrierschrank stellt, würde wahrscheinlich jeder davon ausgehen, dass das ursprünglich kalte Wasser zuerst zu Eis gefriert. Doch in vielen Fällen gefriert tatsächlich das ursprünglich heiße Wasser schneller.

1 Der Mpemba-Effekt

„Der Mpemba-Effekt bezeichnet das paradoxe Phänomen, bei dem heißes Wasser unter bestimmten Bedingungen schneller gefriert als kaltes Wasser. Benannt wurde der Effekt nach seinem Wiederentdecker, dem tansanischen Schüler Erasto B. Mpemba.“ [1]

Der Mpemba-Effekt ist also das Phänomen, bei dem die gleiche Menge an ursprünglich heißem Wasser (ca. 90 °C) weniger Zeit für die Kristallisation benötigt als ursprünglich kaltes Wasser (ca. 20 °C).

Bei der Frage, was den Mpemba-Effekt ausmacht, scheiden sich die Geister. Die eine Fraktion (z.B. [3]) behauptet, die Entscheidung, ob der Mpemba-Effekt eingetreten ist, kann schon nach dem Abkühlen des Wassers auf 0 °C getroffen werden. Damit wird behauptet, dass der Mpemba-Effekt dann auftritt, wenn es das heiße Wasser ist, das zuerst auf 0 °C abkühlen konnte.

Die andere Gruppe an Wissenschaftlern (z.B. [1]) behauptet, der Mpemba-Effekt sei nur dann eingetreten, wenn das heiße Wasser unter 0 °C (z.B. -1 °C) abgekühlt ist. Dafür spricht, dass Wasser erst dann vollständig gefroren ist, wenn es unter 0 °C abgekühlt ist und somit alle latente Wärme abgegeben hat.

Um diesem Phänomen grundsätzlich auf die Spur zu kommen, ist es notwendig, klar zwischen verschiedenen Größen zu unterscheiden: Die Abkühlzeit bezeichnet die Zeit, die Wasser benötigt, um von einer Ausgangstemperatur auf 0 °C herunter zu kühlen. Die Temperatur-Zeit Kurve ist typischerweise umso steiler, je wärmer das Wasser ist. Je geringer die Temperatur des Wassers ist, desto flacher ist die Temperatur-Zeit Kurve. Die Steigung der Temperatur-Zeit Kurve ist ein Maß für die Abkühlgeschwindigkeit. Die Kristallisationszeit gibt an, wie lange das Wasser gebraucht hat, um den Aggregatszustand vollständig zu wechseln. In dieser Zeit bleibt die Temperatur konstant bei 0 °C, obwohl die Umgebung weiterhin kälter als 0 °C ist.

2 Wasser und seine Anomalie

Wasser hat unter normalem Druck bei 4 °C seine größte Dichte. Sowohl wärmeres Wasser als auch Eis haben eine geringere Dichte. Eis schwimmt daher auf Wasser. In einem See kommt es in Abhängigkeit von der Wasser- und Au-

ßentemperatur zu einer Schichtung des Wasserkörpers. Dabei steigt kaltes Wasser im Winter an die Oberfläche, während sich 4 °C kaltes Wasser am Seegrund sammelt. Im Sommer beträgt die Temperatur am Grund weiterhin 4 °C, während das Wasser an der Oberfläche deutlich wärmer ist (siehe Abb. 1).

Der Grund für diese Dichteanomalie lässt sich auf der Abb. 2 (Seite 40) erkennen: Das Wassermolekül ist ein Dipol. Das bedeutet, dass eine Seite des Wassermoleküls eine positive Teilladung trägt, während die andere Seite eine negative Teilladung trägt. Dies hat zur Folge, dass sich Wasser beim Gefrieren in einem Gitter anordnet. Je näher sich die Temperatur des Wassers der 4 °C-Marke nähert, desto komprimierter und dichter aufeinander liegen die Wassermoleküle vor. Die Dichte steigt also mit abnehmender Temperatur. Bei einer weiteren Abkühlung haben die Wassermoleküle eine geringere Bewegungsenergie und so ordnen sich die Wassermoleküle in dem Muster an, das man auf Abb. 2 unten sieht. Zwischen den Wassermolekülen gibt es deswegen große Freiräume, welche wiederum eine geringere Dichte hervorrufen. Die größte Dichte hat Wasser zwischen diesen zwei Phasen, eben bei 4 °C.

3 Der Grundversuch

3.1 Aufbau des Grundversuchs

Bei meinen Versuchen füllte ich Wasser in ein Glas. Davon wurde eine Wasserprobe von exakt 150 g in eine Kristallisationsschale gegeben, während der Rest in einen Wasserkocher gefüllt wurde. Das Wasser wurde erhitzt und dann ebenfalls 150 g in eine andere, genau baugleiche Kristallisationsschale gefüllt. Beide Kristallisationsschalen stellte ich nebeneinander in ungefähr gleichem Abstand zur Wand in den Gefrierschrank. Die Temperatur der Kühlplatte beträgt -25°C.

Das Wasser wird also aufgrund der Kühlspiralen hauptsächlich von unten gekühlt. Dann legte ich die Deckel auf die Schalen und steckte jeweils einen Thermofühler durch die Bohrung in die Wasserproben. Danach führte ich die Kabel seitlich aus dem Kühlschrank heraus, indem ich die Dichtung ein klein wenig zusammendrückte (siehe Abb. 3). Die Thermofühler und die Kabel sind Teil der Labormesstechnik LabQuest der

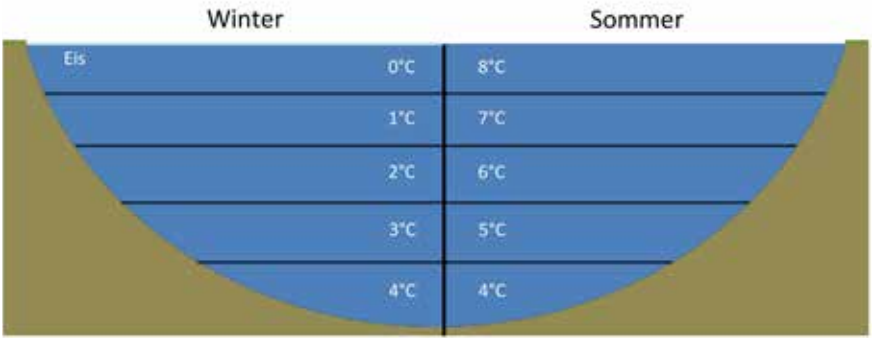

Abb. 1 a): Temperaturgradient in einem See zu verschiedenen Jahreszeiten.

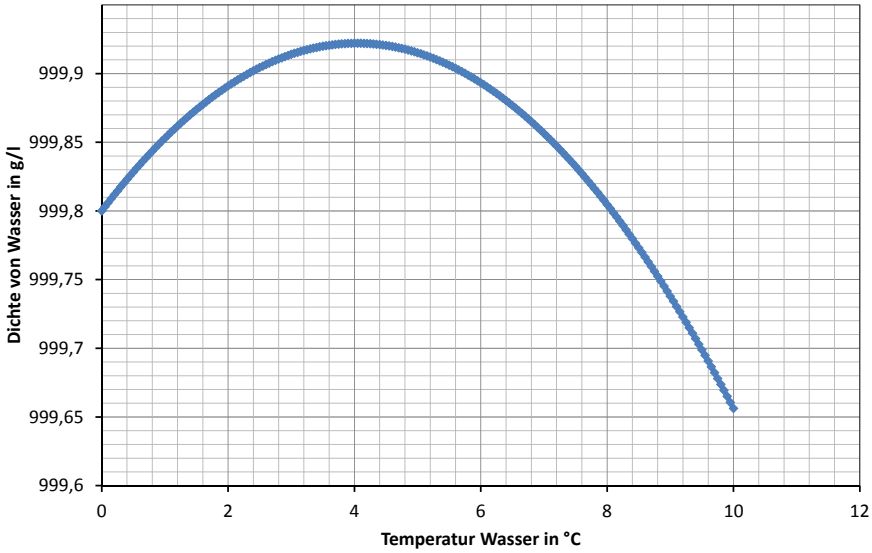

Abb. 1 b): Dichte von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur (nach [2]).

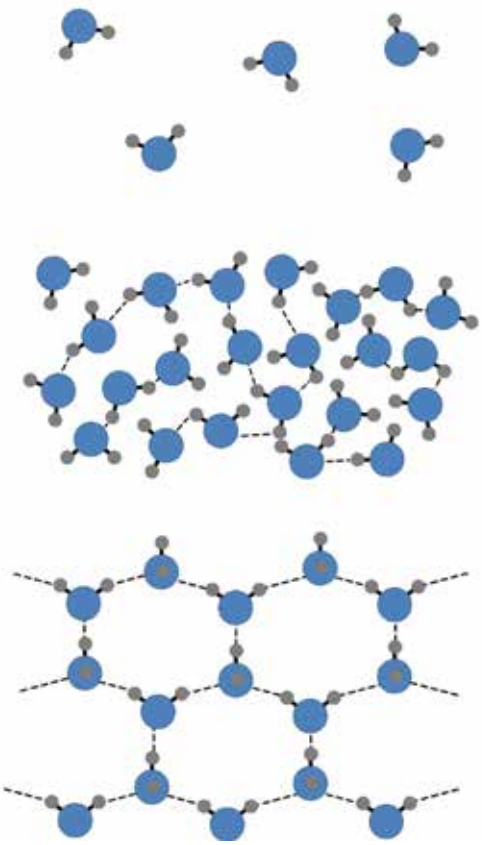

Abb. 2: Anordnung von Wassermolekülen in verschiedenen Aggregatszuständen: fest mit δ< 0 °C (unten), flüssig mit δ≈4 ° C (Mitte), gasförmig (oben).

Firma Vernier [8]. Eine nahe liegende Vermutung, die den Mpemba-Effekt erklären würde und zu den Bedingungen gehört, unter die ich meine Experimente stellte, ist, dass es Unregelmäßigkeiten im Gefrierschrank gibt. Würde die heiße Wasserprobe also immer an einem kälteren Ort stehen, so würde dies irrtümlicherweise den Mpemba-Effekt hervorrufen. Diese These kann jedoch durch Referenzversuche widerlegt werden, bei denen zwei Proben gleich warmen Wassers nebeneinander eingefroren werden. Das Ergebnis dieser Referenzversuche ist, dass beide Wasserproben an verschiedenen Orten genau gleich schnell gefrieren. Dies zeigt, dass die Bedingungen sowohl für das heiße als auch für das kalte Wasser genau gleich sind und Unregelmäßigkeiten im Gefrierschrank ausgeschlossen werden können.

3.2 Beobachtungen im Grundversuch

Abb. 4 zeigt einen typischen Verlauf meines Grundversuchs. Klar zu erkennen ist, dass das ursprünglich heißere Wasser zu einem früheren Zeitpunkt vollständig gefroren ist als das ursprünglich kältere Wasser (entspricht Mpemba-Effekt). Bei all meinen über einhundert oben beschriebenen Versuchen kann man drei verschiedene Phasen unterscheiden.

Phase 1: Abkühlphase Wasser

Die Abkühlphase, in der das Wasser noch flüssig vorliegt, ist der Bereich in Abb. 4, bei dem sowohl ursprünglich heißeres als auch kälteres Wasser von ihrer ursprünglichen Temperatur auf 0 °C herabkühlen. In Abb. 4 kann man sehen, dass die anfängliche Abkühlgeschwindigkeit beim heißen Wasser größer ist. Das kann man daran erkennen, dass die Temperaturkurve des heißen Wassers stärker fällt. Auffällig ist auch, dass die Abkühlgeschwindigkeit zum Beispiel bei 18 °C beim ursprünglich heißeren Wasser größer ist als beim ursprünglich kälteren Wasser. Dies deutet auf eine schnellere Abkühlung des heißen Wassers schon während der ersten Abkühlphase hin.

Jedoch ist auch ersichtlich, dass die Kurve des kalten Wassers schneller die 0 °C-Marke (42 Minuten) erreicht als die des heißen Wassers (63 Minuten). Das liegt daran, dass zwar die Abkühlgeschwindigkeit des heißen Wassers größer ist, das heiße Wasser aber auch sehr viel mehr Wärme abgeben muss, um auf 0 °C herunterzukühlen. Das kalte Wasser hingegen hat zwar eine kleinere Abkühlgeschwindigkeit, muss insgesamt aber weniger Wärme abgeben. Diese Beobachtung gilt ausnahmslos für alle meine Grundversuche. Auch wenn der Mpemba-Effekt nur in etwa einem Drittel aller Versuche aufgetreten ist, war es dennoch immer so, dass das kalte Wasser zuerst die 0 °C-Marke erreicht hatte.

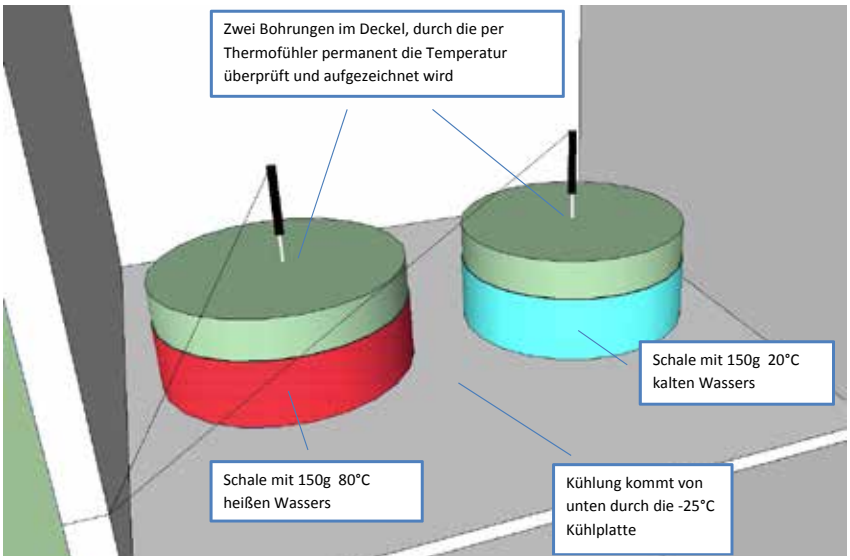

Abb. 3: Versuchsaufbau des Grundversuchs.

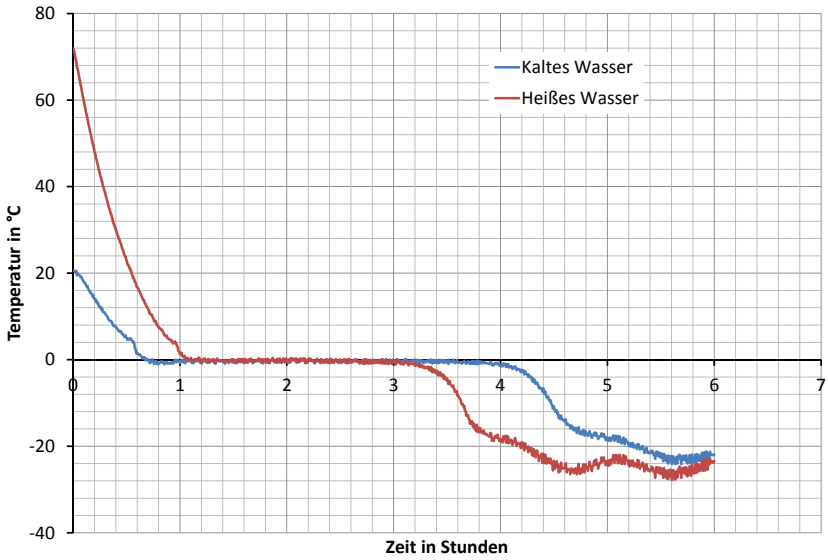

Abb. 4: Versuchsaufbau des Grundversuchs.

Phase 2: Kristallisationsphase

Während der Kristallisation (=Eisbildung) ändert sich die Temperatur über einen langen Zeitraum nicht, obwohl die Umgebungstemperatur weiterhin bei weniger als 0 °C liegt. Das kann man damit erklären, dass Wasser eine gewisse Energie aufnehmen oder abgeben muss, um den Aggregatszustand zu wechseln. Diese Energie wird als latente Schmelz- oder Gefrierwärme bezeichnet.

Über das Auftreten des Mpemba-Effekts entscheidet nach jetzigem Erkenntnisstand die „Kristallisationsgeschwindigkeit“, die dann mit der Kristallisationszeit zusammenhängt. Da beide Wasserproben aufgrund der genau gleichen Menge Wasser auch denselben Energiebetrag abgeben müssen, ist sozusagen der „Weg“ gleich. Jedoch muss das ursprünglich heißere Wasser den zeitlichen Vorsprung, den das ursprünglich kältere Wasser hat, noch aufholen. Im Grunde ist es genau das, was den Mpemba-Effekt ausmacht und so ver-

	Versuche mit Deckel		Versuche ohne Deckel	
	Anzahl	Anteil in %	Anzahl	Anteil in %
Heißes Wasser ist schneller kristallisiert	31	33	2	25
kaltes Wasser ist schneller kristallisiert	51	54	5	63
unentschieden	12	13	1	13

Tab. 1: Anzahl der verschiedenen Experimente mit und ohne Deckel mit verschiedenen Ausgängen.

	Versuche mit Leitungswasser		Versuche mit deionisiertem Wasser	
	Anzahl	Anteil in %	Anzahl	Anteil in %
Heißes Wasser ist schneller kristallisiert	4	40	27	32
kaltes Wasser ist schneller kristallisiert	4	40	47	56
unentschieden	2	20	40	12

Tab. 2: Anzahl der Experimente mit verschiedenen Wasserarten mit verschiedenen Ausgängen.

blüffend ist. Die Frage, die sich stellt, wenn man dem Mpemba-Effekt auf die Spur kommen will, ist, welche Vorgänge in der Kristallisationsphase ablaufen, die zu einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit im ursprünglich heißen Wasser führen.

Phase 3: Abkühlphase Eis

Sobald die Kristallisation abgeschlossen ist, kühlt das gefrorene Wasser weiter ab, bis es die Umgebungstemperatur erreicht hat. Diese Phase ist von weniger großen Bedeutung, da die Frage, ob das Experiment einen Mpemba-Effekt ergab oder nicht, schon mit dem Ende der Kristallisationsphase beantwortet werden kann.

3.3. Grundversuch ohne Deckel

In [2] wird die Vermutung geäußert, dass im heißen Wasser aufgrund der höheren Temperatur so viel Wasser verdampfen würde, dass am Ende der Abkühlphase, in der das Wasser noch flüssig vorliegt, weniger Masse in der Schale ist, die zum Gefrieren übrig bleibt. Somit wäre die Energie, die zum Gefrieren dieser kleineren Wassermenge abgeführt werden muss im Vergleich mit der Energie, die das ursprünglich kalte Wasser abführen muss, geringer. Zusätzlich zu der kleineren zu gefrierenden Masse kommt der Betrag der Energie, der bei der Verdunstung des Wassers gebraucht wird, um das Wasser zu verdampfen. Dieser würde zusammen mit dem Wasserdampf das System verlassen. Das zurückbleibende Wasser würde durch diesen Effekt ebenfalls gekühlt werden. Folge daraus wäre, dass das heiße Wasser schneller abkühlt und so eher gefriert. Um diese weit verbreitete Vermutung zu überprüfen, veränderte ich meinen Versuchsaufbau wie folgt: Im ersten Versuch wurden die beiden Gefrierschalen durch zwei Deckel von der Umgebung getrennt (siehe Grundversuch), im zweiten Versuch wurden diese Deckel weggelassen.

Es ergab sich folgendes Ergebnis (siehe Tab. 1): Der Mpemba-Effekt trat sowohl bei den Versuchen mit Deckel als auch bei den Versuchen ohne Deckel mit ungefähr der gleichen Häufigkeit auf, also in ungefähr dreißig Prozent aller Versuche.

Daraus schließe ich, dass Verdunstung keine Rolle spielt. Um auch bei allen nachfolgenden Versuchen Einflüsse durch Verdunsten des heißen Wassers ausschließen zu können, führte ich danach alle Versuche immer mit Deckeln durch.

3.4 Grundversuch mit deionisiertem Wasser

Um den möglichen Einfluss von in Wasser gelösten Stoffen wie Salze oder Kalk auszuschließen, wurden Versuche mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse. Der Mpemba-Effekt trat bei den Versuchen mit deionisiertem Wasser ungefähr so oft ein wie bei den Versuchen mit normalem Leitungswasser.

3.5 Grundversuch mit Vibrationen

In [3] wird darauf hingewiesen, dass in manchen Fällen eine Unterkühlung beobachtet wurde und in anderen nicht: *„Even throughout my humble set of experiments great differences in the temperature of supercooling were observed and in some cases it even appeared to be absent. It is important to bare in mind that complete absence of supercooling prior to a phase transition is not possible, since supercooling is necessary in order to form initial ice crystal. However, in some cases supercooling is simply not noticed during the experiment because it is localized on the walls of the container."[3]*

In [3] wird auch die Meinung vertreten, der Mpemba-Effekt könne nur eintreten, wenn das kalte Wasser davor unterkühlt.

„Hot water will freeze before cooler water only when the cooler water supercools […]"[3].

Auch in [4] ist ebenfalls die Rede davon, dass der Mpemba-Effekt nur mittels Unterkühlung zu erklären sei.

Prinzipiell könnte eine Unterkühlung des Wassers ursächlich sein, denn wenn man Wasser ganz in Ruhe lässt und nur abkühlt, dann kann die Temperatur des Wassers auf deutlich unter 0 °C sinken, ohne dass das Wasser zu gefrieren beginnt. Doch wenn man dann das Wasser nur etwas in Bewegung bringt oder Kristallisationskeime hinzugibt, so gefriert das Wasser schlagartig. Wenn ich im Kühlschrank diese Bedingungen hätte, dass das Wasser vollkommen still steht, dann könnte eine Unterkühlung eintreten. In dieser Zeit könnte das heiße Wasser nachziehen und so überholen.

Dieser Effekt sollte aber überwiegend bei reinen Wasserproben, also destilliertem Wasser eintreten, da Inhaltstoffe als Kristallisationskeime wirken könnten. Meine Versuche mit deionisiertem Wasser sprechen zunächst dafür. Um das Auslösen der Kristallisation zu vergleichen, überlegte ich mir folgenden Aufbau. Ich klebte zwei Schalen mit Isolierband zusammen, wobei in der Mitte ein Handy befestigt war (siehe

Abb.5) Als die zwei Wasserproben sich in der Kristallisationsphase befanden, rief ich alle zehn Minuten das Handy an. Immer wenn ich das tat, erschütterte das Handy die Wasserproben. Der Mpemba-Effekt trat trotz des Verhinderns einer Unterkühlung ein. Aus diesem Ergebnis schließe ich, dass ich diese sehr weit verbreitete These widerlegt habe. Dafür spricht außerdem, dass es allgemein anerkannt ist, dass eine wirklich bemerkenswert große Unterkühlung von Wasser wirklich nur in perfekten Bedingungen auftritt, welche ich bei meinen Versuchen sicher nicht hatte, da immer ein Temperatursensor mit in der Wasserprobe war. Dadurch kann man auch auf den Diagrammen nicht sehen, dass die Temperatur gleich nach der ersten Abkühlphase auf unter 0 °C sinkt.

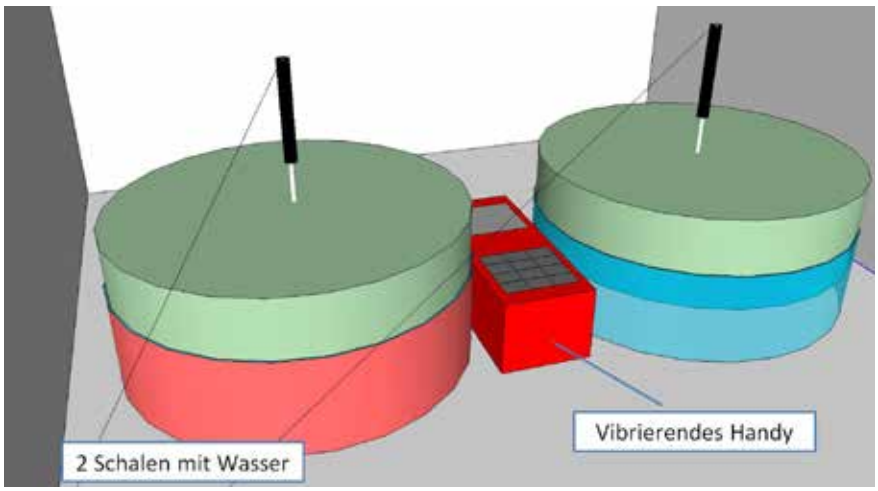

Abb. 5: Versuchsaufbau bei Vibrationsversuchen.

3.6 Beobachtungen am Eis

Aus den Grundversuchen blieben nach dem Experiment immer zwei Eisproben übrig, die nach den Experimenten auf optische Auffälligkeiten untersuchen wurden. Die Eisproben, die aus den oben beschrieben Versuchen mit Deckeln und deionisiertem Wasser stammten, wurden gegen das Licht gehalten und mit einer Digitalkamera fotografiert. Es zeigte sich in der Mehrzahl aller Versuche, dass das ursprünglich kältere Wasser Lufteinschlüsse in sich birgt. Diese sieht man sehr deutlich als kleine Luftbläschen, die das Wasser milchig werden lassen. Beim ehemals heißen Wasser jedoch gab es keine Lufteinschlüsse. (siehe Abb. 6).

Abb. 6: Fotografien der Eisproben aus den Grundversuchen.

Das nächste, was mir bei der Untersuchung der Eisproben auffiel, war, dass sich immer wieder dieselben Muster sowohl beim ursprünglich heißen als auch beim vormals kalten Wasser zeigen. Die erste Form, die sich immer wieder zeigt, ist die „H-Form“. Die zweite Form ist die „Dreiecksform“. Warum die trüben bzw. klaren Stellen entstehen, wird im Kapitel „Vergleich: Gerührt gegen Ungerührt“ wieder aufgegriffen. Des Weiteren führte ich Versuche durch, bei der jede Schale von jeweils einer Webcam gefilmt wurde. Die Filme zeigen folgendes: Sowohl beim früher heißen als auch beim früher kalten Wasser bildet sich ein „Ring“ aus milchigem Wasser (siehe Abb. 8). Diese „Ringe“ sind nach jetzigem Erkenntnisstand aber nur während der Kristallisation zu sehen, bevor sich dann weiteres milchiges Eis bildet und die Ringform verdeckt. Was übrig bleibt, sieht man besonders bei der Dreiecksform (vgl. Eisstrukturen) sehr gut. Die Ringform ist also nur eine Vorstufe zur Dreiecksform. Bei der H-Form schließe ich allerdings eine klare Ringstruktur aus, es scheint zumindest logischer, dass möglicherweise zwei Ringe entstehen, die sich dann zu einer H-Form zusammenfügen. Die beschriebenen Versuchsergebnisse erkläre ich mir wie folgt: Gase im Wasser haben keinen direkten Einfluss auf den Gefrierpunkt. Daher ist zu vermuten, dass eine sekun-

Abb. 7: Bilder von drei verschiedenen Eisproben a) Versuch 82 heiß b)Versuch 77 heiß c) Versuch 76 kalt.

däre Eigenschaft, nämlich die besonders gute Isolation, eine Rolle spielt. Aus der Tatsache, dass sich Gase in wärmerem Wasser schlechter lösen als in kälterem (siehe Abb. 9), schließe ich, dass beim heißen Wasser fast keine Gase mehr gelöst sind und sich das auch während des Abkühlprozesses nicht sonderlich ändert. Anders hingegen sieht es beim kalten Wasser aus. Im eben diesem sind noch sehr viele Gase gelöst. Das eingeschlossene Gas hat einen isolierenden Effekt auf die innen liegenden Wassermengen und führt so durch eine langsamere Wärmeabgabe von innen nach außen zum langsameren Gefrieren des ehemals kalten Wassers.

4 Detailversuche zur Temperatur

4.1 Innen-Außen-Vergleich

Die Schalen wurden immer von außen gekühlt. Die Luft im Gefrierschrank ist um einiges kälter als das Wasser im Inneren der Schalen. Das wirft die Frage auf, in welcher Orientierung das Wasser in der Schale nun gefriert. Um diesen Prozess nachvollziehen zu können, führte ich folgenden Versuch durch:

In einer Schale mit 20 cm Durchmesser wurden vier Temperatursensoren platziert, die wie auf Abb. 10 angeordnet waren. Dieser Versuch wurde jeweils mehrere Male mit heißem und kaltem Wasser durchgeführt.

Abb. 11 (Seite 64) zeigt die gemessenen Temperatur-Zeit Kurven. Die oberen vier Kurven beschreiben den Temperaturverlauf des ursprünglich kalten Wassers, die vier unteren Kurven beschreiben den Temperaturverlauf des ursprünglich heißen Wassers. Beim kalten Wasser sieht man, dass die rote Kurve, die den äußersten Thermofühler repräsentiert, schon sehr früh nach unten abknickt, während die weiter innen liegenden Schichten weiterhin bei 0 °C bleiben. Das zeigt, dass Wasser von außen nach innen gefrieren. Grund dafür ist, dass die außen und damit näher an der Gefrierschrankluft liegenden Wassermassen schneller Wärme abgeben können und so auch schneller gefrieren. Wenn man aber die Verlaufskurve von kaltem und heißem Wasser einmal vergleicht, dann stellt man fest, dass es beim kalten Wasser (obere Kurve) eine sehr viel stärkere Verzögerung gibt, bis die inneren Schichten anfangen zu kris-

Abb. 8: Ringbildung im kalten (links) wie auch im heißen (rechts) Wasser.

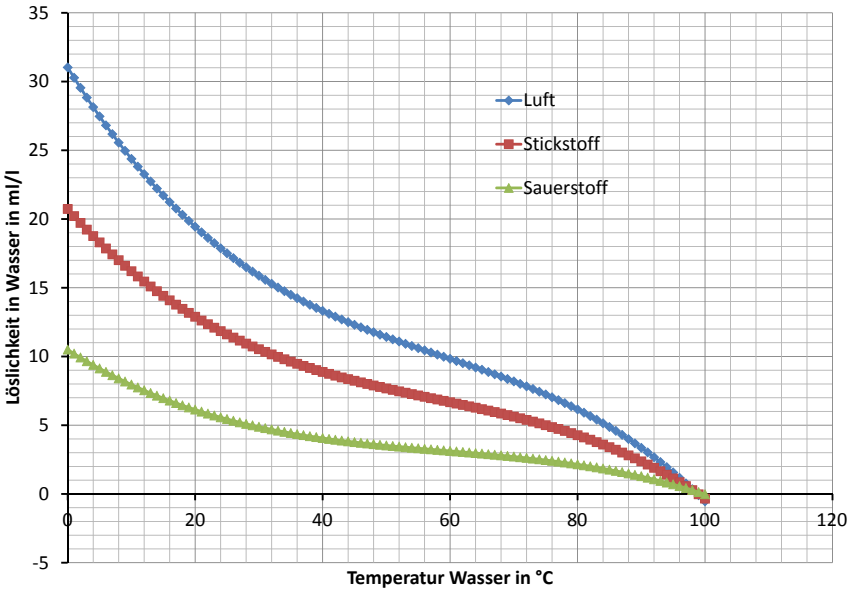

Abb. 9: Löslichkeit von verschiedenen Gasen in Abhängigkeit von der Wassertemperatur (nach [10]).

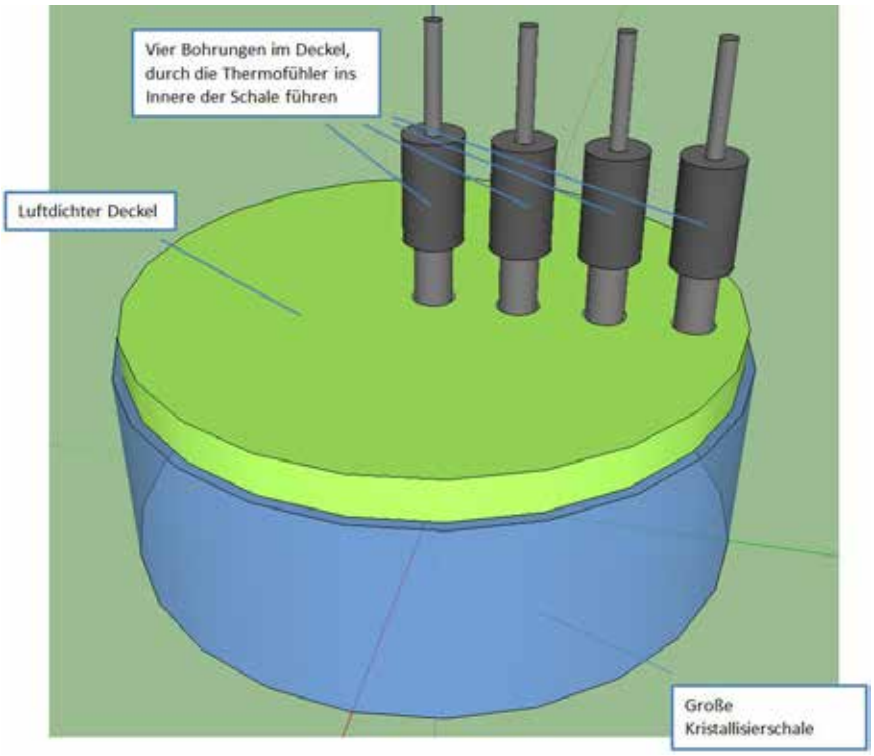

Abb. 10: Versuchsaufbau mit 4 seitlich versetzten Temperatursensoren.

tallisieren. Es gibt zwar beim heißen Wasser ebenfalls eine Verzögerung, diese ist allerdings weniger ausgeprägt als im kalten Wasser. Dies spielt eine entscheidende Rolle.

Beim kalten Wasser gibt es durch die im weiteren Verlauf genauer erläuterten Effekte eine Kristallisation, die außen beginnt und lange braucht, bis sie die Mitte des Wasserkörpers erreicht hat. Das Eis, das zwischenzeitlich zwischen Gefäßrand und noch flüssigem Inneren liegt, isoliert besonders aufgrund der nur im kalten Wasser vorkommenden Luftbläschen besonders gut. Bei heißem Wasser spielen Luftbläschen keine Rolle, weswegen der isolierende Effekt eine zumindest kleinere Rolle spielt.

4.2 Temperaturschichtung

Als nächstes untersuchte ich die Temperaturschichtung im Wassergefäß. Dafür wurde ein größeres Gefäß mit Wasser gefüllt und von vier Temperatursensoren überwacht (Anordnung siehe Abb. 14).

Abb. 12 zeigt Temperatur-Zeit Kurven. Zu Anfang bildet sich eine ganz klar ausgeprägte Schichtung. Man kann sehen, dass der Thermofühler, der sich am nächsten zum oberen Rand befindet (blau), die höchste Temperatur anzeigt, während der Thermofühler, der die Temperatur des Wassers nahe des Bodens misst (violett), immer die geringsten Werte anzeigt. In der zweiten Hälfte sieht es anders aus. Die rote Kurve, welche die Temperatur des obersten Wasserschichten widerspiegelt, fällt plötzlich sehr stark ab, wärend die Kurve, die die Temperatur der bodennahen Schichten wiedergibt, sehr lange stagniert. Nach diesem Wechsel tauscht sich die Reihenfolge gerade um. Die kältesten Temperaturen weist nun der obere Thermofühler auf, während der bodennächste Thermofühler nun die höchsten Temperaturen anzeigt. Bemerkenswert ist außerdem noch, dass dieser Wechsel genau bei 4 °C stattfindet.

Hier kommt die Anomalie von Wasser zum Tragen: Wasser hat bei 4 °C die höchste Dichte. Zu Beginn lag der Durchschnitt der Temperaturen über 4 °C. Das spiegelt die Situation eines Sees im Sommerzustand wider. (siehe Abb. 1) Das kälteste und damit dichteste Wasser befindet sich ganz unten, während sich das wärmere Wasser oben sammelt. Die zweite Hälfte des Diagramms spiegelt die Wintersituation eines Sees wider: Das 4 °C kalte Wasser ist jetzt, obwohl es wärmer ist, trotzdem dichter. Das führt dazu, dass sich das kältere Wasser darüber schichtet. Zwischen diesen zwei Phasen gibt es eine Übergangsphase, genau dort, wo die durchschnittliche Temperatur um die 4 °C beträgt. Die Schichtung kehrt sich um.

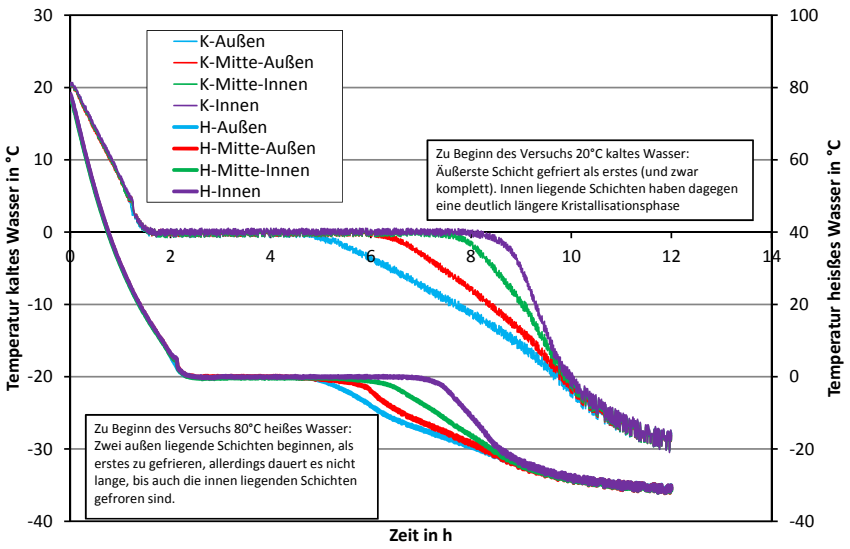

Abb. 11: Versuchsdiagramm, das beide Wasserproben im Vergleich zeigt.

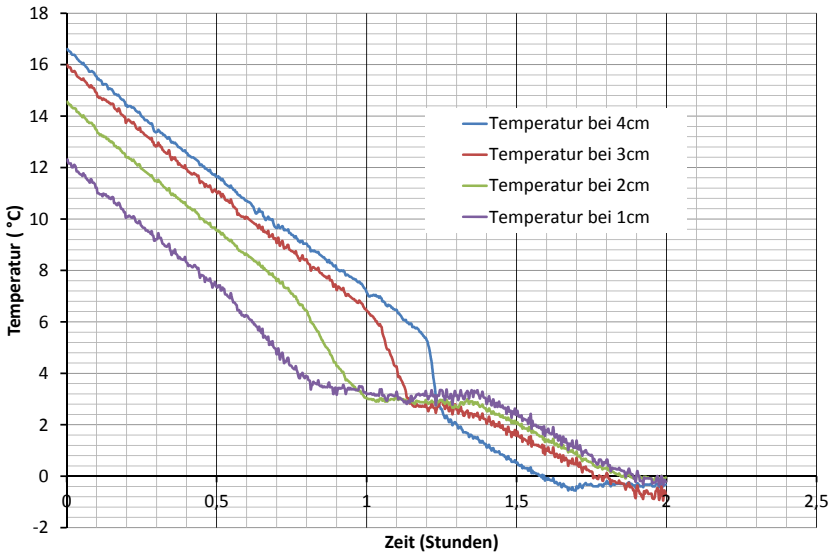

Abb. 12: Versuchsergebnis bei Versuchen mit vier in der Höhe variierenden Temperatursensoren.

4.3 Wärmebilder

Um wirklich sicher zu gehen, dass es im Wasser eine Temperaturschichtung gibt, ließ ich die Kristallisierschalen, in denen sich das Wasser laut Thermofühler gerade bei 0 °C befindet, mit einer Wärmebildkamera fotografieren.

Wie man auf den Thermografie-Aufnahmen (siehe Abb. 13) sieht, gibt es sowohl im heißen als auch im kalten Wasser eine Schichtung. Das heißeste Wasser (ca. 12 °C) befindet aufgrund der geringeren Dichte an der Oberfläche und das kältere Wasser darunter. Wirklich verwunderlich ist dabei, dass man eigentlich erwarten sollte, das 4 °C kalte und somit dichteste Wasser befinde sich am unteren Rand des Betrachtungsvolumens. Tatsächlich jedoch befindet es sich ungefähr in die Mitte, dafür befindet sich das 0 °C kalte Wasser am unteren Rand. Was man auch noch sieht, ist, dass sich oben eine Wärmeschicht ausbildet, die sich von den kälteren, darunter liegenden Wasserschichten abgrenzt. Ein weiterer Aspekt, ist, dass sich beim vormals heißen Wasser „Wellen“ in der oberen Schicht gebildet haben. Aus diesen Wellen am unteren Rand der Wärmeschicht und der vorliegenden Schichtung kann man herleiten, dass es in beiden Ge-

fäßen Strömungen gibt. Das dichtere 4 °C kalte Wasser sinkt in der Mitte (die man hier leider nicht sieht, da hier eine Seitenansicht vorliegt) ab und das 0 °C kalte und damit weniger dichte Wasser steigt am Rand auf, wie man es hier sehr schön sieht. Die Tatsache, dass die Wellen in der Wärmeschicht nur beim einst heißen Wasser auftreten, legt nahe, dass die Strömungen im heißen Wasser ausgeprägter sind als im kalten.

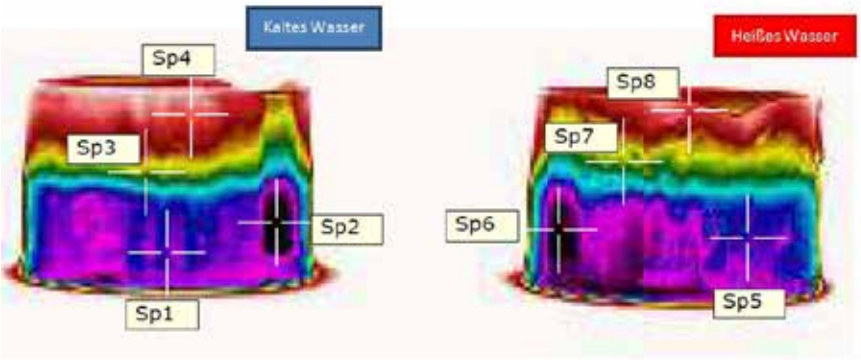

Abb. 13: Wärmebilder zweier Wasserproben, für die der Temperaturfühler 0 °C anzeigt.

5 Detailversuche zur Strömung

5.1 Tinteneinspritz-Versuch

Wie beim Versuch aus 4.2 beschreiben gibt es eine Schichtungsumkehr, die zwingend auf Strömungen basieren muss. Diese und andere Strömungen sichtbar zu machen, war das Ziel des nächsten Versuches.

Um Strömungen im Wasserkörper sichtbar zu machen, verwendete ich Tinte, die im Wasser mit den Strömungen mittreibt. Um diese ins Wasser zu bringen, ohne dass die Einspritzung an sich Strömungen auslöst, dachte ich mir folgenden Versuchsaufbau aus (siehe Abb. 14): Ein Rohr mit einem Durchmesser von ungefähr 6,5 cm und einer Länge von 45 cm wurde an fünf Stellen mit einer Bohrung versehen. An der mittleren Bohrung wurde ein Rohr befestigt, das in regelmäßigen Abständen Tinte in das Innere des Rohres leitete. Die Regelmäßigkeit wurde dabei von einem automatisch regelnden Ventil garantiert. Durch die anderen vier Bohrungen wurden Temperaturfühler gesteckt, die permanent die Temperatur überwachten. Gefilmt wurde dieser Versuchsaufbau gleichzeitig von drei Kameras.

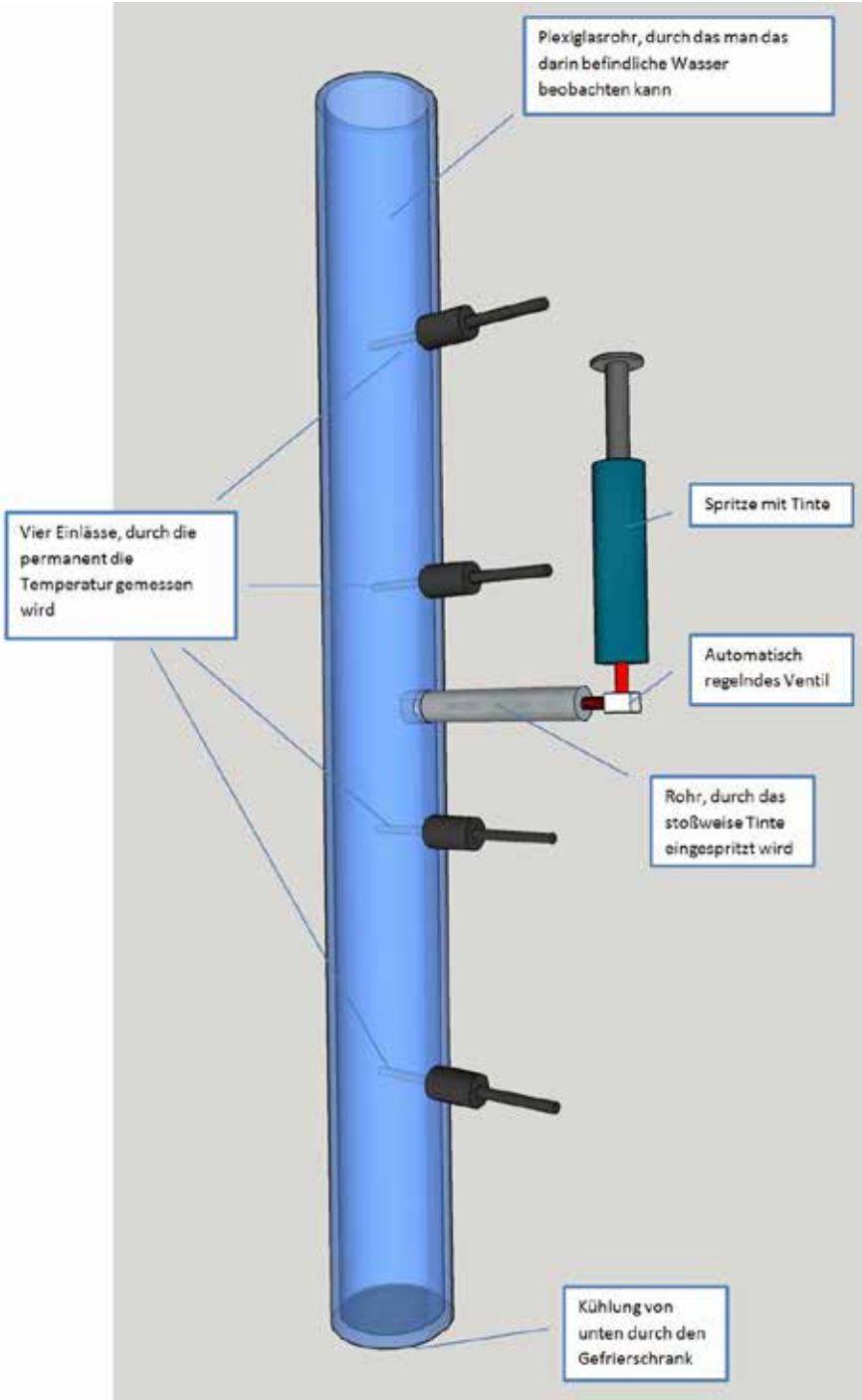

Abb. 14: Versuchsaufbau , um Tinte zu verschiedenen Zeiten in ein Gefäß zu geben.

Wie man auf der Abb. 15 und auch im Film sieht, bewegt sich das dichtere, 4°C kalte Wasser in der Mitte nach unten und das 0 °C kalte und damit weniger dichte Wasser bewegt sich am Rand nach oben. Was auffällt ist, dass die Strömungen beim ursprünglich heißen Wasser wesentlich schneller sind als beim ursprünglich kalten Wasser. Die Begründung dafür ist, dass das Wasser, das sich am Rand befindet, sehr stark von der Umgebung abgekühlt wird. Diese dünne Schicht kalten Wassers am Rand sinkt sehr schnell ab und wird durch warmes Wasser aus der Mitte ersetzt. Es gibt also anfänglich einen Temperaturunterschied

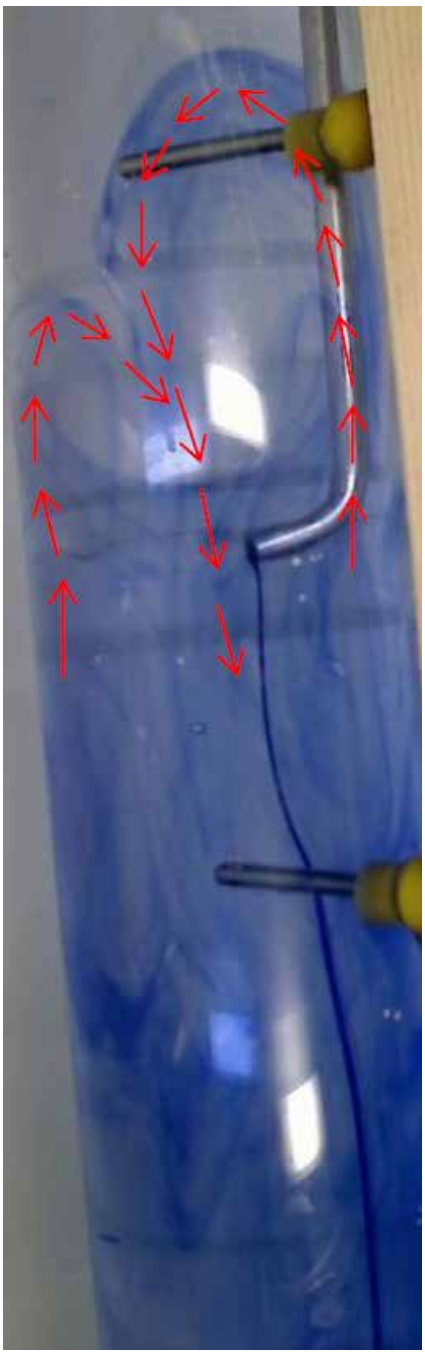

Abb. 15: Mitströmende Tinte.

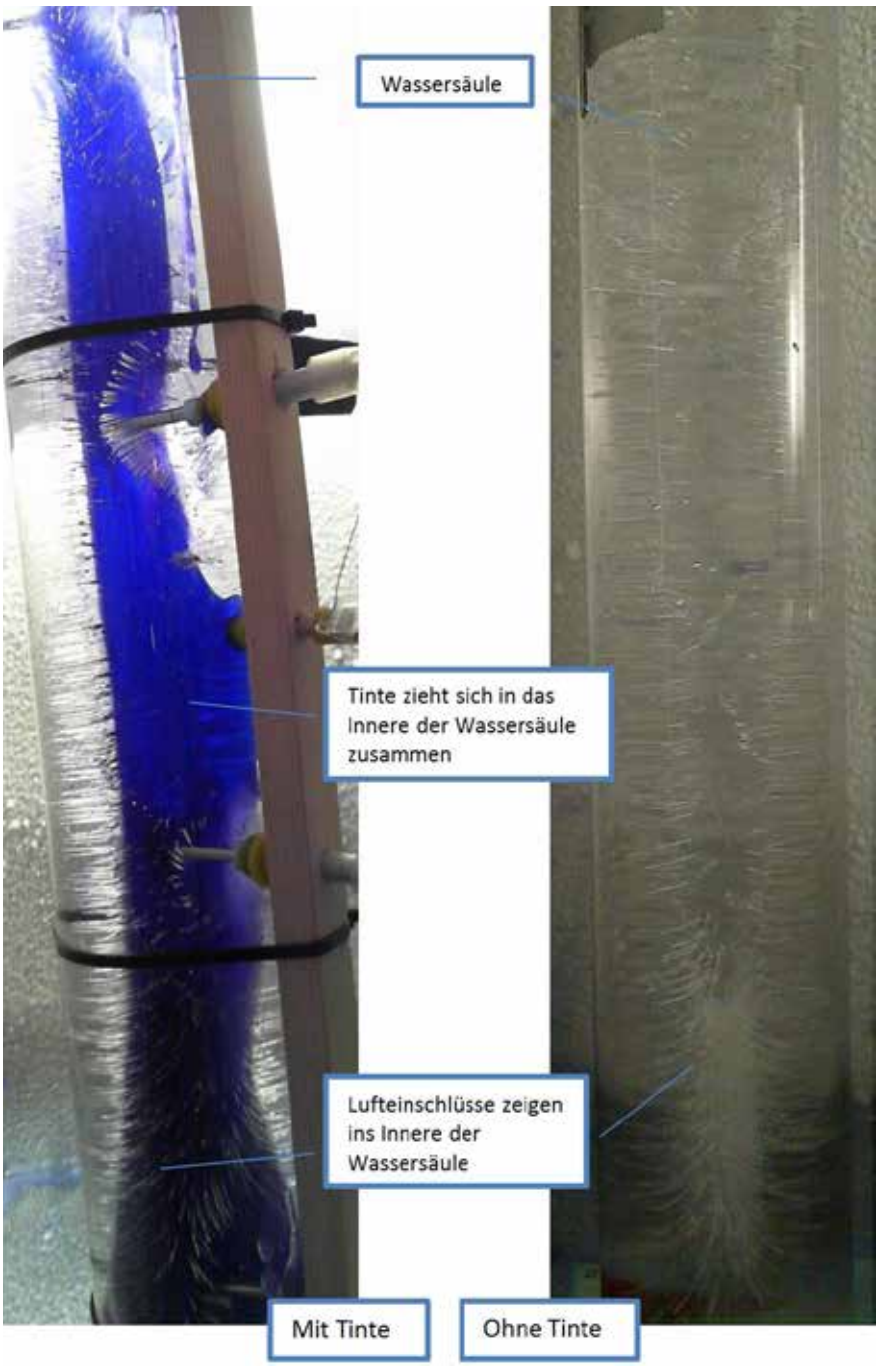

Abb. 16: Tinten-"Säule" in der Mitte des Eiskörpers.

zwischen Rand und Mitte, welcher im heißen Wasser deutlich ausgeprägter ist. Daher bildet sich ein Kreislauf, der beim heißen Wasser sehr schnelle Strömungen hervorruft. Wenn man die Wassersäule lange genug im Gefrierschrank stehen lässt, man beobachtet man, dass sich die Tinte in das Innere der Wassersäule „zurückzieht".

Wie man auf der Abb. 16 sieht, befindet sich die Tinte vollständig in der Mitte der Wassersäule, während sich außen das glasklare Eis befindet. Wenn man dieselbe Säule ohne Tinte im Gefrierschrank stehen lässt, so stellt man ebenfalls fest, dass sich die Lufteinschlüsse in Richtung Mitte ausrichten.

Diese Beobachtung ist mit den Gesetzen der Strippung zu erklären: Die Tinte, die im Wasserkörper eine Verunreinigung darstellt, wird immer versuchen, sich in der flüssigen Phase zu halten, solange die Konzentration der Tinte im Inneren nicht zu hoch wird. Diese Beobachtung beweist, wie bereits in früheren Versuchen gezeigt, das Wasser gefriert immer von außen nach innen. Dass das ursprünglich kalte Wasser am äußeren Rand schon sehr früh anfängt zu gefrieren, aber lange braucht zum komplett Gefrieren, lässt sich auch hier sehen: Die Tinte fängt zwar sehr früh an, sich in die Mitte „zusammen zu ziehen", braucht allerdings lange, bis sie zum Stehen kommt. Im ursprünglich heißen Wasser zieht sich die Tinte erst später zusammen, jedoch dann schneller als beim ursprünglich kalten Wasser

5.2 Vergleich: Gerührt gegen Ungerührt

Um zu überprüfen, welchen Einfluss Strömungen auf die Gefrierdauer haben, führte ich folgenden Versuch durch: Zwei Schalen mit dem gleichen Volumen an exakt gleich warmem Wasser

wurden im Gefrierschrank bei -20 °C gekühlt. Die eine Schale stand auf einem Rührer, der mithilfe eines Magnetfisches das Wasser in einer kreisförmigen Bewegung hielt. Die andere Schale stand ohne Rührer und ohne Magnetfisch im Gefrierschrank (siehe Abb. 17). Die Temperatur wurde automatisch erfasst und gespeichert. Nach dem Gefrierprozess wurde die Eisprobe abfotografiert, damit auch Auffälligkeiten in Struktur und Muster festgestellt werden konnten.

Abb. 18 zeigt, dass das Wasser, das nicht gerührt wurde, sehr milchig gefroren ist. Man kann keineswegs hindurchschauen, es gibt viele extrem kleine Lufteinschlüsse. Dagegen kann man beim Wasser, das gerührt wurde, sehr gut durchschauen, es gibt sehr wenige Lufteinschlüsse, man kann ohne Probleme durchsehen, es ist glasklar.

Die Temperatur-Zeit Kurven zeigen, dass das gerührte Wasser deutlich schneller durchgefroren ist als das ungerührte Wasser. Es scheint also eine Verbindung zwischen dem Aussehen der Eisprobe, den Strömungen und dem Temperaturverlauf zu bestehen.

6 Überlegungen zur Abkühlung und Erstarrung von Wasser

Wie ich im Versuch, der das Gefrierverhalten von gerührtem und nicht gerührtem Wasser gegenüberstellt, festgestellt habe, gibt es eine Verbindung zwischen dem Aussehen der Eisprobe, den Strömungen und dem Temperaturverlauf. Um die vorhergehenden Thesen und Versuche zu einer These zusammenzuknüpfen, möchte ich bei den Rührversuchen und damit dem Zusammenhang zwischen Strömungen und Gefriergeschwindigkeit beginnen.

Wenn ein See gefriert, dann ist sein Eis immer milchig. Wenn dagegen ein Fluss oder ein Wasserfall gefriert, dann ist das Eis immer glasklar. Aber warum? Was unterscheidet die beiden? Die Antwort, die ich experimentell mit den Rührversuchen herausgefunden habe, ist folgende: die Bewegung, die Strömungen. Sie sind ursächlich für die Klarheit oder bei Fehlen auch für die Trübheit der Eisprobe. Denn bei den Versuchen, bei denen das Wasser gerührt wurde, es also mit Sicherheit ziemlich starke Strömungen gab, entstanden glasklare Eisproben, wohingegen es beim ungerührten Wasser zu milchigen Eisproben kam. Erstaunlich ist aber, dass das Wasser, das gerührt wurde, auch schneller gefroren ist. Das passt zu den Ergebnissen der Tinteneinspritzversuche, bei denen ich herausgefunden habe, dass das heiße Wasser auch deutlich schneller strömt. Aus diesen zwei Erkenntnissen folgt, dass das ehemals heiße Wasser schnellere Strömungen besitzt, und dass schnellere Strömungen immer zu einer kürzeren Gefrierdauer führen. Das kalte Wasser, das weniger bis keine Strömungen besitzt, ist also klar im

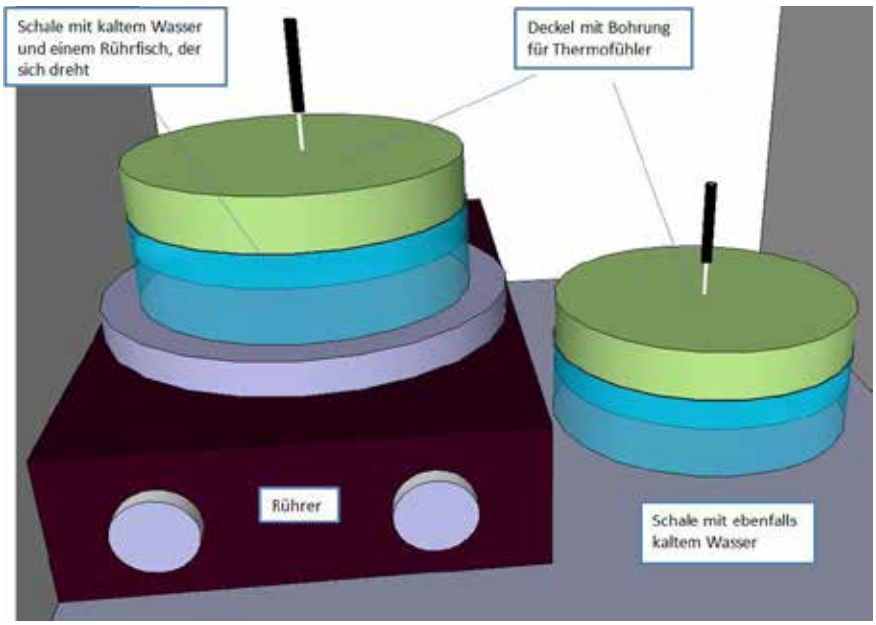

Abb. 17: Versuchsaufbau mit einem Gefäß, das in Bewegung gehalten wird und einem Gefäß, in dem das Wasser in Ruhe bleibt.

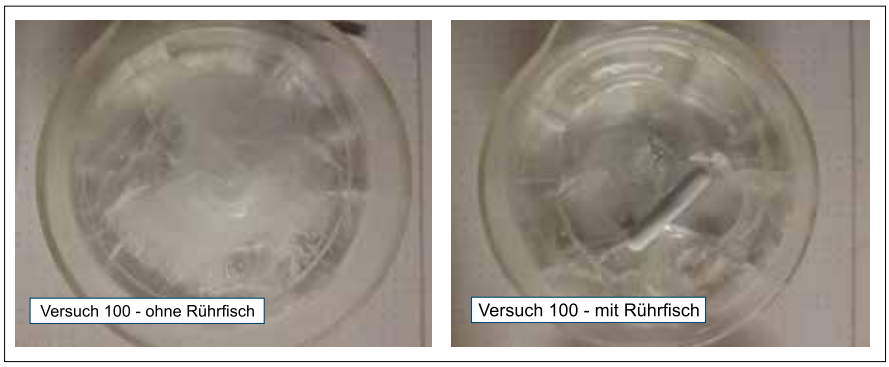

Abb. 18: Vergleich der Eisproben.

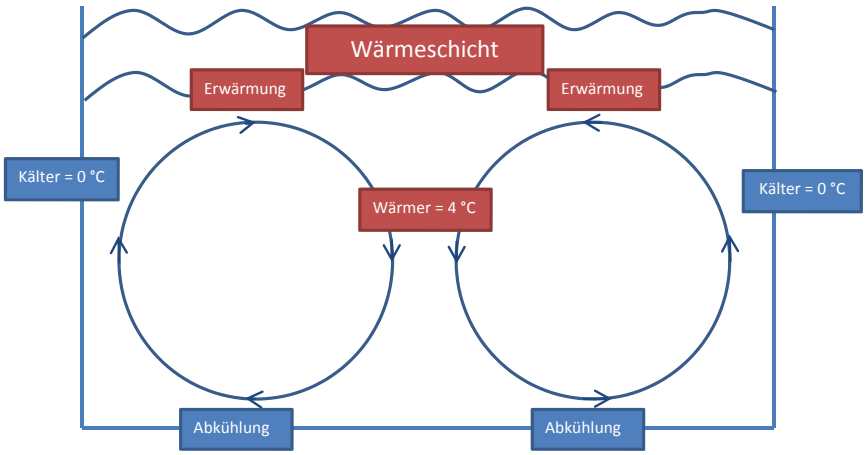

Abb. 19: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung.

Nachteil, wenn es darum geht, schnellstmöglich zu gefrieren.

Im Folgenden werde ich erklären, warum genau diese Strömungen zu einer schnelleren Kristallisation führen. Der Temperaturgradient, den man besonders auf den Wärmebildern sieht, ist der Grund für Strömungen im Wasser: Während der Kristallisationsphase (die Temperatur liegt bei 0 °C, also unter 4 °C) strömt das wärmere, dichtere (weil näher an 4°C-Grenze) Wasser in der Mitte nach unten. Dadurch entsteht ein Druck auf die unteren Schichten, die ja sowieso weniger dicht (weil weiter von 4 °C entfernt) sind. Sie steigen an der Seite wieder nach oben, wo sie wiederum bis 4°C erwärmt werden. Es entsteht ein Kreislauf, der langsam die obere Wärmeschicht abbaut und wärmeres (ca. 4 °C) und damit dichteres Wasser nach unten befördert, wo es durch die Kühlung des Gefrierschranks abgekühlt wird, woraufhin es wieder aufsteigt. Genau diese Bewegung wurde auch bei den Tinteneinspritz-Versuchen festgestellt und lässt sich in einem Schema veranschaulichen (siehe Abb. 19, Seite 67).

Wie man auch bei den Tinteneinspritz-Versuchen gesehen hat, sind die Strömungen in heißem Wasser bedeutend schneller als in kaltem Wasser, was zu folgender Vermutung führt: Im ehemals heißen Wasser fließt das Wasser so schnell an den Randbereichen und am Boden, also den kühlenden Orten vorbei und wieder in die Mitte oder zur oberen Wärmeschicht, dass es förmlich dem Gefrieren „entkommt“. Somit bleibt das Wasser durch die Strömungen und die damit verbundene Wärmeweitergabe länger flüssig, und kann schneller mehr Wasser gleichmäßiger kühlen. Anders ausgedrückt, könnte man sagen, dass das vorher heiße Wasser so lange flüssig bleibt und so lange die Wärme gut abführen kann, bis die ganze Menge an Wasser gleichzeitig kurz vor dem Gefrieren steht. Dann, wenn die Energie so niedrig ist, fängt das Wasser an zu kristallisieren. Dadurch, dass das ganze Wasser knapp vor dem Gefrieren steht, dauert es auch nicht lange, bis das Wasser komplett durchgefroren ist. Die Phase der besseren Wärmeabgabe ist sehr lang, während die Phase, in der das Wasser schlecht Wärme abgeben kann, kürzer ist.

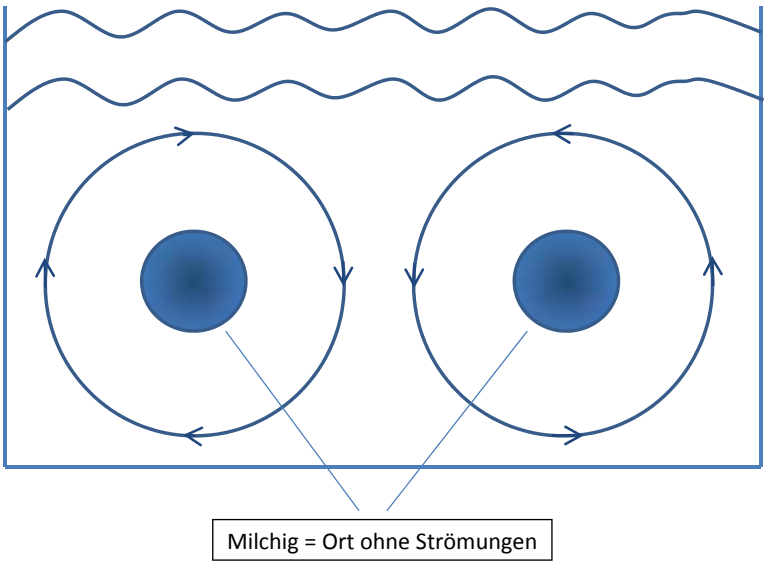

Abb. 20: Schematische Darstellung der Strömungen.

Das kalte Wasser dagegen kann die obere Wärmeschicht durch die langsamen Strömungen nur sehr schleppend abbauen. Es bildet sich schon im flüssigen Zustand praktisch eine Barriere zwischen oberer Wärmeschicht und der unteren Kältezufuhr. Zudem kann das ehemals kalte Wasser nicht so schnell strömen, dass es der Kälte am Rand und am Boden entkommt. Die Phase, in der das gesamte Wasser noch flüssig ist und gut Wärme abgeben könnte, ist sehr kurz, da das Wasser sehr früh an den Rändern und am Boden gefriert. Es gibt also einen isolierenden Effekt, der wesentlich durch die Luftbläschen, die nur im kalten Wasser vorkommen, unterstützt wird.

Das erklärt auch, weshalb das Abb. 11 beim Innen-Außen-Vergleich so aussieht. Die Kurve des innersten Thermofühlers im ursprünglich kälteren Wasser knickt genau deswegen so ab, weil das äußere Wasser zuerst gefriert und die innen liegenden Schichten isoliert. Ebenso erklärt dies das Entstehen einer „Tintensäule“ in einem Wasserkörper. Das Wasser, das außen schon gefriert, schiebt die Tinte vor sich her und sorgt so für diese ungleiche Verteilung der Tinte in der Eissäule.

Auf den Filmen sieht man zudem sehr gut, dass das heiße wie auch das kalte Wasser zuerst einen Ring ausbilden, der später nicht mehr als solcher zu erkennen ist. Um dies zu verstehen, muss man sich noch einmal den Querschnitt vor Augen führen. Es gibt in der Mitte der Zirkulationen jeweils rechts und links am Mittelpunkt der Kreisbewegung einen Bereich, der keine Strömungen aufweist (siehe Abb. 20). Genau in der Mitte der Strömungen gibt es einen Bereich, um den alle Strömungen herumlaufen, in dem sich jedoch gegenseitig aufheben, sodass ein fast strömungsloser Ort entsteht. Wie man aus dem Vergleich zwischen gerührtem und ungerührtem Wasser ableiten kann, müsste genau dieser Ort sehr milchig gefrieren. Das führt zu dem beobachteten Ring.

Da ein Querschnitt leider immer nur eine zweidimensionale Fläche zeigen kann, sieht man nicht, dass es sich bei den zwei milchigen Stellen um einen Ring handelt, doch wenn man sich den Querschnitt wieder als runde Schale vorstellt, und sie in Gedanken von oben ansieht, dann sieht man einen Ring genau in der Mitte zwischen Mittelpunkt und Rand der Schale.

Die H- bzw. Dreiecksform, die nach der Ringform entstehen, werden durch Unregelmäßigkeiten der Strömungen verursacht. Die Strömungen kommen zwar zeitlich versetzt, aber früher oder später immer zum Erliegen. Ab diesem Zeitpunkt gefriert das Wasser milchig. Das bedeutet, dass das außen liegende, klare Eis zu einer Zeit gefroren ist, in der es noch Strömungen gab, der gesamte Wasserkörper also noch flüssig war. Man sieht also, dass das innen liegende und bei fast allen abfotografierten Eisproben milchig gefrorene Eis, erst da gefroren ist, als die Strömungen durch das Gefrieren

an anderen Stellen zum Erliegen kamen. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass man im Nachhinein durch das Ansehen der Eisproben darauf schließen kann, ob es zum Zeitpunkt des Gefrierens noch Strömungen gab oder ob diese schon zum Stehen gekommen waren.

Ursprünglich heißes Wasser gefriert also schneller als ursprünglich kaltes, weil

- es in warmem Wasser schnellere Strömungen gibt, die die Wärme besser abgeben und verteilen können und somit für eine gleichmäßigere Temperatur führen, bevor das heiße Wasser „in einem Rutsch" gefriert und es keinen isolierenden Effekt gibt.
- ehemals heißes Wasser keine Lufteinschlüsse bildet wie kaltes Wasser.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Mpemba-Effekt, welcher Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist, ist ein kompliziertes Thema, das auf den ersten Blick viele Möglichkeiten zur Erklärung zulässt. Auch ich habe viele verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen, von denen sich jedoch die meisten als widersprüchlich zur Realität darstellen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Mpemba-Effekt keine Folge von Unregelmäßigkeiten im Gefrierschrank ist, aber auch nicht von Salzen herrührt. Auch eine Unterkühlung ist eher unwahrscheinlich, denn die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Bedingungen für eine nennenswert messbare Unterkühlung vorhanden sind, ist eher klein. Ein wichtiger Punkt ist, dass der Mpemba-Effekt auch nicht von einer größeren Verdunstung des heißen Wassers her rühren kann. Dafür spricht, dass heißes Wasser auch schneller gefrieren kann, selbst wenn beide Gefäße von Deckeln verschlossen sind.

Was meiner Meinung nach die Ursache für den Mpemba-Effekt bildet, kann man in zwei Felder aufteilen: Zum einen kann heißes Wasser wesentlich mehr Luft binden. Dies führt nicht dazu, dass das kalte Wasser einen wesentlich anderen Gefrierpunkt hat, aber es führt dazu, dass die Luftblasen im kalten Wasser einen isolierenden Effekt haben, welcher im heißen Wasser durch die Ausgasung nicht mehr vorhanden ist.

Zum anderen gibt es im heißen Wasser Effekte, die zu einer besseren Wärmeabgabe und Verteilung führen. Dies beruht im Wesentlichen darauf, dass es im heißen Wasser deutlich schnellere Strömungen gibt, die das Wasser flüssig halten, weil sie die Wärme besser verteilen und nach außen transportieren. Diese Erklärung kann durch viele andere Beobachtungen bestätigt werden, wie z.B., dass man auch an der Wärmeverteilung die postulierten Strömungen erkennen kann. Dass der Mpemba-Effekt nicht endgültig durch eine einzige praktische Arbeit erklärt werden kann, ist klar, jedoch bietet die im Bericht aufgestellte Theorie eine Anschaulichkeit, die vielleicht in der Zukunft von anderen Wissenschaftlern belegt oder widerlegt werden kann.

Danksagung

Die Welt strebt nach oben. Der Fortschritt der Industrie, die Entwicklung von Wohlstand steht auf der Agenda der heute regierenden Gruppen. Jedes Land investiert in Forschung und Entwicklung. Der langfristige Erfolg der deutschen und der globalen Industrie liegt im Nachwuchs. Deshalb ist es wichtig, die heutige Jugend, die schaffende Generation von morgen zu unterstützen. Dass ich Teil dieser Förderung sein durfte, erfüllt mich mit Dank. Ohne meine Mentoren und Unterstützer wäre eine solche zeitaufwändige Arbeit gar nicht möglich. Ich möchte auf die Nennung konkreter Personen verzichten, weil ich sonst doch wieder jemanden vergesse, allerdings geht ein besonderer Dank an Norbert Kleikamp, der mich seit der neunten Klasse immer ehrenamtlich mit extrem großem Engagement unterstützt hat und der so ziemlich meine ganze wissenschaftliche Arbeit im Rahmen der Schule ermöglicht hat. Ich hoffe, dass am Leibniz-Gymnasium in Rottweil weiterhin begabte Schüler gefördert werden, die ihr Potential im vollen Umfang nutzen können. Norbert Kleikamp wünsche ich dafür viel Glück und Erfolg.

Quellenverzeichnis

[1] „Mpemba-Effekt", http://de.wikipedia.org/wiki/Mpemba-Effekt, zuletzt abgerufen am 15.10.2014

[2] Grimm, Dr.-Ing. H., „Der ‚Mpemba-Effekt': ‚Heißes Wasser gefriert schneller als kaltes Wasser'", http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_mpemba-effekt.html, zuletzt abgerufen am 04.01.2014

[3] Bregović, N., „Mpemba effect from a viewpoint of an experimental physical chemist by Nikola Bregović", 2013, http://www.rsc.org/images/nikola-bregovic-entry_tcm18-225169.pdf zuletzt abgerufen am 01.11.2014

[4] Brownrigde, J., „A search for the Mpemba effect: When hot water freezes faster than cold water", 2010 http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1003/1003.3185.pdf - 14.10.2015

[5] „Mpemba-Effekt", http://www.chemie.de/lexikon/Mpemba-Effekt.html zuletzt abgerufen am 04.01.2015

[6] Katz, J., „When hot water freezes before cold", 2008, http://arxiv.org/pdf/physics/0604224v1.pdf zuletzt abgerufen am 14.10.2015

[7] Mpemba, E. + Osborne, D.; „Cool?"; 1969 http://www.rsc.org/images/Cool-Mpemba-Osborne1969_tcm18-222099.pdf zuletzt aufgerufen am 14.10.2015

[8] „Wie heißes Wasser schockgefrostet wird", http://www.sueddeutsche.de/wissen/physik-wie-heisses-wasser-schockgefrostet-wird-1.1858370, 8. Januar 2014 17:07

[9] http://www.vernier.com/products/interfaces/labq2/ zuletzt abgerufen am 06.01.2015