

Thermodynamik am Beispiel des Sodageräts

Roland Berger

Universität Osnabrück, FB 4 / Physikdidaktik, Barbarastraße 7, 49076 Osnabrück
(Eingegangen: 19.04.2005; Angenommen: 09.02.2006)

Kurzfassung

Sodageräte dienen zum Anreichern von Leitungswasser mit Kohlendioxid und haben sich in den letzten Jahren als preiswerte Alternative zum Kauf von Mineralwasser etabliert. Das Kohlendioxid strömt unter Druck aus einem Vorratsbehälter in das Leitungswasser und löst sich dort. Anhand dieses Alltagsgeräts lassen sich die Druckverhältnisse im Kohlendioxid, dessen Abkühlung beim Ausströmen, sowie die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlendioxids vom Druck und der Temperatur des Wassers anschaulich diskutieren.

1. Einleitung

Die Bezeichnung „Mineralwasser“ geht auf die Beobachtung zurück, dass kohlendioxidhaltiges Wasser im Erdinneren Mineralien aus dem umgebenden Gestein löst. Schon die Römer schätzten dieses Getränk als Heilmittel. Ende des 18. Jahrhunderts entwickelte der in Witzenhausen (Hessen) geborene Johann Jacob Schweppe ein Gerät, mit dem Kohlendioxid unter Druck in Wasser gelöst werden kann (Abb. 1).

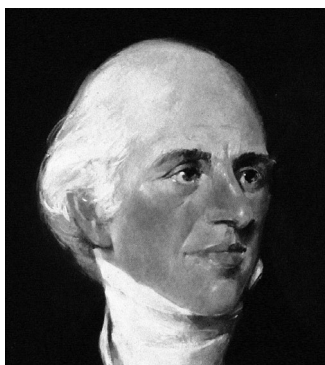


Abb. 1. Johann Jacob Schweppe (1740-1821). Bild und Informationen zur ersten Schweppe-Maschine finden sich unter <http://members.tripod.com/~MikeSheridan/schweppe1.htm>

Auf der Basis dieses Verfahrens begann der Siegeszug des Getränks. Im Durchschnitt trinkt jeder Deutsche im Jahr etwa 100 Liter mit Kohlendioxid angereichertes Wasser. Seit einigen Jahren besteht die Möglichkeit, mit preisgünstigen Sodageräten das aufwändige Transportieren von Kisten zu vermeiden. Diese Geräte bestehen im Wesentlichen aus mit Kohlendioxid gefüllten Kartuschen, die aufgrund ihrer Form von den Herstellern als Druckzylinder bezeichnet werden, und Wasserflaschen, die druckdicht daran angeschlossen werden können (Abb. 2). Das Kohlendioxid strömt unter Druck durch das aus der Leitung entnommene Wasser und löst sich dort teilweise. Entgegen weit verbreiteter Ansicht wird dabei aber nur 0,1% des gelösten Kohlendioxids in Kohlensäure H_2CO_3 umgewandelt [1]. Der Rest der

CO_2 -Moleküle umgibt sich lediglich mit einer Hülle aus Wassermolekülen („Hydrathülle“). Ein Sodagerät eignet sich jedoch nicht nur zur Herstellung von Erfrischungsgetränken. Es lassen sich an diesem Beispiel auch eine Reihe von Fragen diskutieren, die einen Einblick in grundlegende Begriffe der Thermodynamik ermöglichen.



Abb. 2: Bestandteile eines Sodageräts. Links befindet sich die mit Kohlendioxid gefüllte Kartusche, rechts eine mit Wasser gefüllte Flasche.

2. Wie hoch ist der Druck in der Kartusche?

In Betriebsanleitung zum Sodagerät wird darauf hingewiesen, dass die Kartusche unter Druck stehe und entsprechend vorsichtig behandelt werden müsse. Ist aus dem Chemieunterricht die Bedeutung des Begriffs der molaren Masse bekannt, so lassen sich mithilfe eines Phasendiagramms und der Herstellerangaben zum Sodagerät die Druckverhältnisse in der Kohlendioxidkartusche abschätzen. Die entsprechenden Überlegungen sollen im Folgenden in kompakter Form zusammengefasst werden und als Grundlage für den Unterricht dienen. Die zugrunde liegenden thermodynamischen Prinzipien sind z.B. im Lehrbuch von Bergmann und Schäfer im Detail beschrieben [2].

Da ein Mol Kohlenstoff und ein Mol Sauerstoff Massen von 12 g bzw. 16 g haben, beträgt die Gesamtmasse eines Mols CO_2 44 g. Weil eine volle Kartusche laut Herstellerangabe etwa 290 g Kohlendioxid enthält¹, sind dies $\nu = 290 \text{ g} / (44 \text{ g/mol}) = 6,6 \text{ mol}$. Unter Normalbedingungen (0°C , 1013 mbar) entspricht das einem Volumen von $6,6 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol} = 148 \text{ l}$. Tatsächlich wird das Kohlendioxid in der Kartusche auf ca. 400 cm^3 zusammengepresst. Wäre es in der Kartusche ideal gasförmig, so betrüge der Druck bei 25°C $p = \nu RT/V = 409 \text{ bar}$. Auf der Kartusche ist ein Maximaldruck von 250 bar angegeben. Sie könnte dem Druck daher nicht standhalten.

Aus dem Phasendiagramm in Abb. 3 entnimmt man dagegen, dass bei dieser Temperatur der Phasenübergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand bereits bei einem Druck von 67 bar stattfindet.

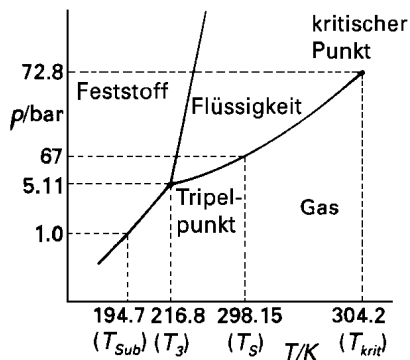


Abb. 3: Phasendiagramm des Kohlendioxids. (http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PCI/Kap_IV/Phasendiagramme.htm)

Eine Temperaturerhöhung der Kartusche durch äußere Wärmequellen muss unbedingt verhindert werden. In Abb. 4 erkennt man, dass der Druck in der vollen Kartusche bei 10°C etwa 45 bar beträgt (Punkt ① in Abb. 4). Eine Temperaturerhöhung auf 20°C führt bereits zu einer deutlichen Druckzunahme auf 57 bar (Punkt ②), bei 50°C sind es sogar 170 bar. Mikroskopisch gesehen liegt dies daran, dass die Zahl der Kohlendioxidmoleküle, deren kinetische Energie zur Überwindung der Anziehung durch die umgebenden Moleküle ausreicht, mit der Temperatur zunimmt. Die Verdampfungsrate, und daher der Gleichgewichtsdampfdruck, steigt an, nach Boltzmann sogar exponentiell.

Befindet sich in der Kartusche sowohl Flüssigkeit als auch Gas, so verlaufen die Isothermen waagrecht, wie in Abb. 4 dargestellt. Entleert man beispielsweise die Kartusche bei 20°C immer weiter, so entspricht dies einem Fortschreiten auf der entsprechenden Isotherme in Richtung Punkt ③. Obwohl immer weniger Kohlendioxid in der Kartusche verbleibt, hat sich der Druck zu Beginn jedes neuen Sprudelvorgangs auf den alten Wert regeneriert.

¹ Die Füllmasse kann im Unterricht auch als Differenz der vollen zur leeren Kartusche bestimmt werden.

Denn nach Entnahme des Gases fängt die Flüssigkeit an zu siedeln und geht in die Gasphase über. Sobald sich der Gleichgewichtsdampfdruck wieder eingestellt hat hört das Sieden auf. Wird die Füllmenge noch weiter verringert, so verdampft die Flüssigkeit vollständig (Punkt ③). Der Druck in der Kartusche nimmt bei weiterer Entnahme dann rasch ab.

Ein interessanter Fall tritt ein, wenn die Temperatur der Kartusche sich der so genannten kritischen Temperatur von 31°C nähert. Dabei nimmt die Dichte der Flüssigkeit rasch ab, die des Gases dagegen zu. Bei 31°C sind die beiden Dichten gleich 468 kg/m^3 , sodass die Phasen ununterscheidbar sind. Insbesondere gibt es auch keine Grenzfläche zwischen den Phasen mehr. Die Existenz des kritischen Punkts (Abb. 3) deutet darauf hin, dass es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase gibt. Oberhalb von 31°C sinkt der Druck mit abnehmender Füllung des Zylinders immer weiter ab.

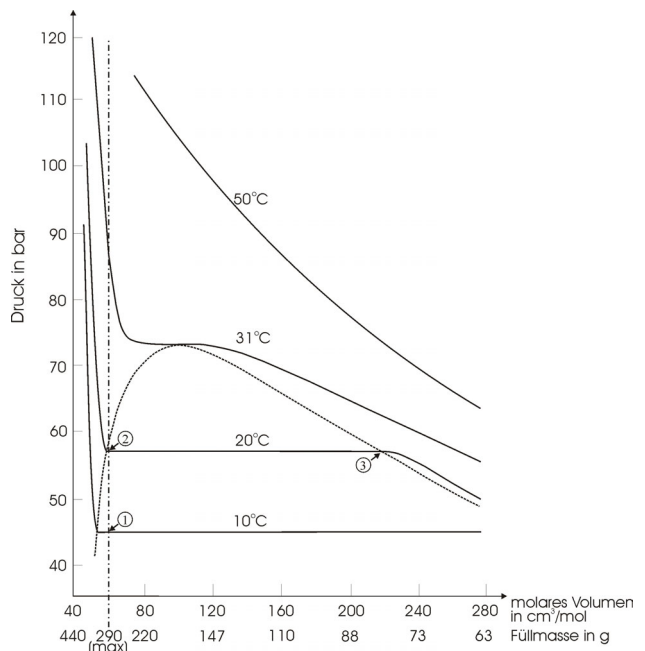


Abb. 4: Isothermen des Kohlendioxids (nach [3], S. 28). Die hervorgehobenen Punkte ①-③ sind im Text erläutert. Die Füllmasse gibt an, welche Masse an Kohlendioxid noch in der Kartusche enthalten ist. Die strichpunktierte Gerade bezieht sich auf die maximale Füllmasse von 290 g. Das molare Volumen kann leicht in die Füllmasse umgerechnet werden: Die Substanzmenge bei beispielsweise $160 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ist $400 \text{ cm}^3 / (160 \text{ cm}^3/\text{mol}) = 2,5 \text{ mol}$, weil das Gesamtvolumen 400 cm^3 beträgt. Da ein Mol 44 g wiegt, sind in der Kartusche noch $2,5 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol} = 110 \text{ g}$ Kohlendioxid enthalten.

Kohlendioxid wird beim Hersteller üblicherweise bei 21 bar und -18°C gelagert ([1]). Bei dieser Temperatur hat die Flüssigkeit mit 1023 kg/m^3 eine Dichte, die ziemlich genau der des Wassers entspricht. Werden die Kartuschen mit 290g Kohlendioxid gefüllt, so nimmt die Flüssigkeit bei einem Fassungsvermögen von 400 cm^3 daher einen Volumenanteil von ca. 70% ein. Eine weitergehende Auffüllung des Behälters mit flüssigem Kohlendioxid wäre gefährlich. Denn in diesem Fall

oxid wäre gefährlich. Denn in diesem Fall würde der Druck in der Kartusche drastisch mit der Temperatur zunehmen. Diesen Sachverhalt spiegeln die steilen Isothermen außerhalb des gestrichelten Bereichs in Abb. 4 wider. Bei Zimmertemperatur wäre das Kohlendioxid vollständig flüssig. Aufgrund der weit gehenden Inkompressibilität von Flüssigkeiten könnte der Druck bei einer thermisch bedingten Volumenausdehnung die Kartusche möglicherweise zerstören.

Der Druck in der vollen Flasche beträgt bei Zimmertemperatur mehrere zehn bar. Damit der Umgang mit der Kartusche nicht gefährlich wird, ist der Druck durch einen Druckminderer auf etwa fünf bar reduziert². Im Sodagerät selbst befindet sich zur Sicherheit ein Überdruckventil. Durch Anschließen eines Druckmessgeräts an den mit dem Überdruckventil verbundenen Schlauch findet man, dass das Ventil bei ca. 3 bar öffnet. Für diesen Druck sind die Wasserflaschen ausgelegt. Das durch einen Schlauch ausströmende Kohlendioxid erzeugt einen pfeifenden Ton, wenn dieser Druck überschritten wird.

3. Warum wird das Kohlendioxid beim Ausströmen kalt?

Die Kartusche ist mit einem Kugelventil verschlossen. Durch Drücken in Richtung des Flaschenbodens wird es geöffnet, und das Kohlendioxid strömt aus. Um dessen Abkühlung zu beobachten drückt man das Kugelventil der Kartusche auf einen in ein Brett geschlagenen Nagel. Das Kohlendioxid kühlt beim Ausströmen stark ab (Abb. 5).



Abb. 5: Abkühlen des Kohlendioxids beim Ausströmen. Die Kartusche (links im Bild) wird mit dem Ventil auf einen Nagel gedrückt, der vorher in ein Brett eingeschlagen wurde. Das ausströmende Kohlendioxid ist sehr kalt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermometers (Metalldraht oben links) gemessen, welches ausreichend schnell reagiert.

In der Kartusche selbst sinkt der Druck wie oben beschrieben nach dem Entweichen des Gases unter den Gleichgewichtsdampfdruck. Dies hat ein Sieden der Flüssigkeit zur Folge und dauert so lange, bis das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas

² Das Prinzip eines Druckminderers ist unter <http://www.autogen-info.de/grafiken/Druckminderer.gif> beschrieben.

wieder erreicht ist. Durch das Verdampfen wird der Restflüssigkeit Energie entzogen und sie kühlt ab. Die Verdampfungsenergie ist die Differenz der Enthalpien von gasförmiger und flüssiger Phase, deren Werte z.B. in [4] tabelliert sind. Bei 20°C beträgt die Verdampfungsenergie $\lambda=1,5 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$. Die spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit ist $c=4,3 \text{ J/(gK)}$ ([4]). Das Ausströmen der Masse dm hat einen Verlust an innerer Energie von $dU = \lambda \cdot dm$ zur Folge. Dies führt zu einer Temperaturabnahme von $dT = \frac{dU}{c \cdot m}$. Die Kombination der beiden

Gleichungen führt auf $\int_{T_0}^T dT = \frac{\lambda}{c} \int_{m_0}^m \frac{dm}{m}$ und damit zu

$$\Delta T = \frac{\lambda}{c} \ln \left(\frac{m}{m_0} \right).$$

Wie man durch Wiegen der Kartusche vor bzw. nach einem Sprudelvorgang feststellt, strömen dabei typischerweise 10 g Kohlendioxid aus. Befinden sich zunächst z.B. $m_0=90 \text{ g}$ und anschließend dann noch $m=80 \text{ g}$ in flüssiger Form in der Kartusche, so ergibt sich die Temperaturabnahme mithilfe der Gleichung zu $\Delta T=4,2 \text{ K}$. Ist die relative Massenänderung wie im angegebenen Beispiel nicht zu groß, so lässt sich die Temperaturabnahme auch ohne Integralrechnung abschätzen zu

$$\Delta T = \frac{1,5 \cdot 10^5 \text{ J/kg} \cdot 0,010 \text{ kg}}{4,3 \cdot 10^3 \text{ J/(kgK)} \cdot 0,080 \text{ kg}} = 4,4 \text{ K}.$$

Die beobachtete Abkühlung des Gases auf -78° ist deutlich stärker und lässt sich mit der Verdampfungskühlung alleine also nicht erklären.

Einen wesentlichen Beitrag zur Abkühlung liefert dagegen der Joule-Thomson-Effekt. Strömt ein Gas aufgrund eines Druckunterschieds möglichst langsam durch eine enge Düse, und verläuft dieser Vorgang adiabatisch, so lässt sich der Effekt quantitativ als Prozess mit konstanter Enthalpie beschreiben (vgl. z.B. [5]). Bei vielen Gasen kommt es dabei zur Abkühlung, wenn die anfängliche Temperatur nicht zu hoch ist (die Inversionstemperatur beträgt bei Kohlendioxid ca. 2000K).

Für ein qualitatives Verständnis des Effekts auf molekularer Ebene sei zunächst angenommen, dass die Expansion bei konstanter innerer Energie U stattfindet. Dies lässt sich z.B. dadurch realisieren, dass Gas zunächst mithilfe einer Schiebewand in einer Hälfte eines thermisch isolierten Behälters eingeschlossen ist und nach deren Herausziehen adiabatisch in das gesamte Volumen frei expandiert (Abb. 6).

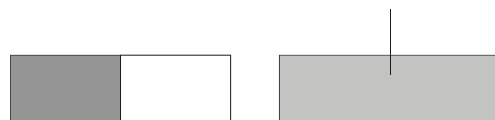


Abb. 6: Freie Expansion. Durch Herausziehen einer Trennwand expandiert das Gas adiabatisch in den gesamten Behälter.

Überwiegt die anziehende Kraft zwischen den Molekülen, so nimmt die mittlere potenzielle Energie dadurch zu. Da die innere Energie sich bei der Expansion nicht ändert, sinkt die mittlere kinetische Energie und damit die Temperatur ([6]).

Die Abkühlung ist beim Joule-Thomson-Effekt noch wesentlich größer. Das Gas ströme durch eine Düse aus dem Behälter 1 (hoher Druck) in den Behälter 2 (niedriger Druck). Die Situation ist in Abb. 7 dargestellt.



Abb. 7: Joule-Thomson-Effekt. Gas strömt aus dem Behälter 1 (hoher Druck) durch eine Engstelle in einen Behälter 2 mit geringem Druck.

Für ein anschauliches Verständnis der Abkühlung ist es günstig, die Anziehung zwischen den Molekülen bei kleinen Abständen als sehr stark anzunehmen. Dann ist der Druck im Vergleich zu einem idealen Gas sehr klein³. Um im Behälter 1 bei gegebener Gasmenge trotzdem einen hohen Druck p_1 zu erzielen, muss das Volumen V_1 extrem klein sein. Dies hat zur Folge, dass $p_1 V_1 \ll p_2 V_2$, obwohl $p_1 > p_2$! Weil der Vorgang bei konstanter Enthalpie $H = U + pV$ abläuft, ist $U_1 - U_2 \approx p_2 V_2$ und daher $U_1 > U_2$. Die mit dem größeren mittleren Abstand der Moleküle verbundene Zunahme an mittlerer potenzieller Energie beim Übergang in Behälter 2 muss dann von einer noch größeren Abnahme an mittlerer kinetischer Energie der Moleküle begleitet sein als bei der freien Expansion in Abb. 6 (dort gilt ja $U_1 = U_2$). Die Temperaturabnahme ist dementsprechend wesentlich größer.

Der Joule-Thomson-Koeffizient gibt die Temperaturänderung bei Druckänderung des Gases an. Er hängt stark von der aktuellen Temperatur ab. Die Werte des Joule-Thomson-Koeffizienten für Kohlendioxid finden sich in [7, S. 503]. Der Koeffizient hat bei 20°C einen Wert von ca. 1,2 Kelvin pro bar und erreicht bei -60°C einen Wert von etwa 3,2 K/bar. Dies reicht aus, um bei einer Druckabnahme von ca. 60 bar auf Normaldruck die beobachtete Temperatur von -78°C zu erreichen (vgl. Abb. 5).

Beim Ausströmen des Kohlendioxids bilden sich geringe Mengen Schnee, von dem man zunächst nicht weiß, ob es sich um Wasserschnee oder CO_2 -Schnee handelt. Da wir in unseren Versuchen keine Temperatur unter -78°C erreichen konnten, liegt es nahe, diesen Prozess als Phasenübergang des gasförmigen Kohlendioxids direkt in den festen Zustand (Bildung von „Trockeneis“) zu interpretieren. Die freiwerdende Energie verhindert dann eine weitere

Abkühlung. Trockeneis bildet sich bei dieser Temperatur allerdings nur dann, wenn der Partialdruck des Kohlendioxids ca. 1 bar beträgt (vgl. Abb. 3). Der normale Wert in der Atmosphäre ist aufgrund der geringen Kohlendioxidkonzentration von ca. 0,03 Volumenprozent dagegen sehr klein (ca. 0,4 mbar). Die entsprechende Sublimationstemperatur ist viel niedriger (unter -140°C, vgl. [3], S. 337). Wir vermuten daher, dass sich durch die große Menge ausströmenden Gases eine Wolke von Kohlendioxid hoher Konzentration mit einem Partialdruck von ca. 1 bar bildet.

Das bei dem Vorgang tatsächlich festes Kohlendioxid entsteht, lässt sich mit Hilfe des üblichen Kalkwassertests nachweisen. Kalkwasser wird durch Auflösen von Calciumhydroxid⁴ in destilliertem Wasser hergestellt. Die leicht trübe Lösung wird filtriert, bis sie klar ist. Gibt man die geringe Menge Eis in einige Milliliter Kalkwasser, so bildet sich nach $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow H_2O + CaCO_3$ ein weißer Niederschlag aus Calciumcarbonat, sodass das Kalkwasser trüb wird (Abb. 8).

Das Einströmen des kalten Kohlendioxids führt allerdings nicht dazu, dass das Wasser in der Flasche nennenswert abkühlt. Die Wärmekapazität des gasförmigen Kohlendioxids beträgt bei 20°C etwa 4 J/(gK) und nimmt mit abnehmender Temperatur stark ab ([4]). Die Energieaufnahme von 10 g Gas ist bei einer Temperaturzunahme von -78°C auf 20°C damit etwa 4 kJ. Unter Abgabe dieser Energie kühlt 1 Liter Wasser daher höchstens um etwa 1 Grad Celsius ab.

Der Joule-Thomson-Effekt hat neben der beschriebenen Erzeugung von Trockeneis z.B. auch für die Verflüssigung von Luft (Linde-Verfahren) große Bedeutung erlangt (vgl. z.B. [1]).

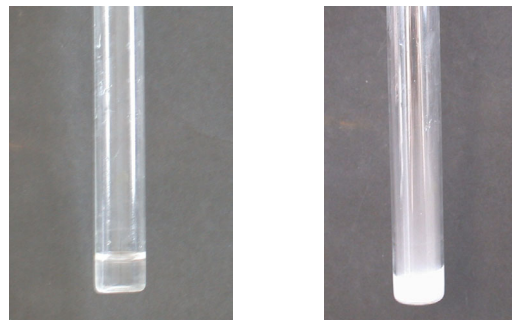


Abb. 8: Kalkwasser vor (links) und nach (rechts) der Zugabe des Eises. Das Eis bewirkt eine deutliche Trübung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es aus Kohlendioxid besteht.

4. Wie kann man Wasser stärker mit Kohlensäure anreichern?

In der Anleitung zum Wassersprudler wird geraten, kaltes Wasser zu verwenden, da es sich stärker mit

³ In der Näherung von van der Waal wird diese Druckabnahme durch einen Zusatzterm berücksichtigt, der den „Binnendruck“ beschreibt.

⁴ Zu beziehen z.B. vom Labor-Service GmbH in Darmstadt, FAX 06151 377 586 (500 g Calciumhydroxid reinst, Artikelnummer 4305.0500 für 9 € + 5 € Versand + MWSt.). Mit diesem Versuch wird häufig nachgewiesen, dass die Atemluft Kohlendioxid enthält.

Kohlendioxid anreichern lasse. Um dies zu prüfen, wiegen wir Leitungswasser mit einer Digitalwaage, lösen anschließend soviel Kohlendioxid wie möglich und messen die Gewichtszunahme. Sind dies bei 20°C etwa 5,5 g, so beträgt die Gewichtszunahme bei 10°C bereits 7,0 g. Das ist ein vergleichsweise starker Effekt, denn die absolute Temperatur hat sich nur um wenige Prozent geändert.

Aus mikroskopischer Sicht müssen die Moleküle die Anziehung durch die Flüssigkeit überwinden, um in die Gasphase übergehen zu können. Mit abnehmender Temperatur verfügen immer weniger Moleküle über die nötige Energie. Ihr Anteil nimmt nach Boltzmann exponentiell ab. Somit verbleiben bei abnehmender Temperatur immer mehr Moleküle in der Flüssigkeit, die Konzentration des Kohlendioxids nimmt also zu.

Weitere interessante Einblicke in das Lösungsverhalten bekommen wir, wenn wir neben der Masse des gelösten Kohlendioxids auch den Druck in der Flasche messen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 9 dargestellt.



Abb. 9: Versuchsaufbau zur Messung des Zusammenhangs zwischen der gelösten Menge an Kohlendioxid und dem resultierenden Gleichgewichtsdampfdruck. Mithilfe eines Schlauches wird die Wasserflasche an das Druckmessgerät von Leybold (2000hPa) angeschlossen, sodass der Druck über das CASSY-Interface vom Computer registriert werden kann. Die Digitalwaage rechts neben der Flasche dient zur Bestimmung der gelösten Masse an Kohlendioxid.

Dabei wird Kohlendioxid im Leitungswasser gelöst und die Flasche verschlossen. Für den Anschluss des Schlauches an den Druckmesser wurde ein Adapter aus Aluminium hergestellt und in den Deckel eingeschraubt. Durch leichtes Schütteln der Wasserflasche wird die Luft im Schlauch weitgehend durch Kohlendioxid ersetzt, sodass sein Partialdruck etwa 1 bar beträgt. Der Schlauch wird nun an das Druckmessgerät angeschlossen und die Flasche solange

geschüttelt, bis sich der Druck nicht mehr wesentlich ändert, der Gleichgewichtsdruck also erreicht ist. Durch wiederholte Messungen mit unterschiedlich viel gelöstem Kohlendioxid erhalten wir den Graphen in Abb. 10.

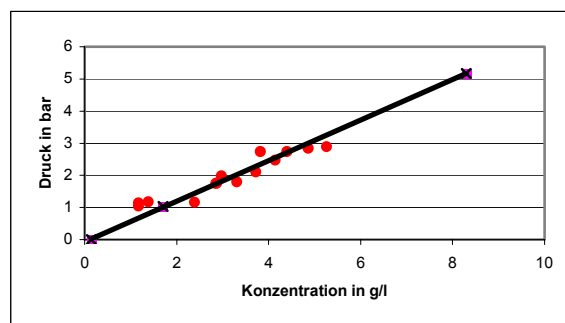


Abb. 10: Gleichgewichtsdampfdruck in Abhängigkeit von der gelösten Menge an Kohlendioxid (Punkte) bei 20°C. Zum Vergleich sind die Werte von Landolt & Börnstein ([9]) als Kreuze mit zugehöriger Ausgleichsgeraden dargestellt.

Die in einem bestimmten Volumen Wasser gelöste Menge an Kohlendioxid („Konzentration“) wird manchmal als Löslichkeit bezeichnet. Dieser Begriff wird in der Literatur nicht einheitlich verwendet (vgl. [8]). In Abb. 10 sind die Literaturwerte von Landolt und Börnstein ([9]) als Kreuze, sowie die zugehörige Ausgleichsgerade eingetragen. Man erkennt, dass die Messwerte dem Verlauf der geraden näherungsweise folgen. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Druck und Konzentration wird als Henrysches Gesetz bezeichnet. Es gilt für Kohlendioxid bis zu einem Druck von etwa 5 bar ([1], S. 169).

Mikroskopisch gesehen herrscht bei einer bestimmten Konzentration an Kohlendioxid ein thermodynamisches Gleichgewicht: es verlassen genauso viele Kohlendioxidmoleküle das Wasser wie umgekehrt von der Gasphase in die Flüssigkeit eintreten. Der Partialdruck des gasförmigen Kohlendioxids (und nicht der Gesamtdruck!) ist proportional zur Auftreffrate der Kohlendioxidmoleküle auf die Wasseroberfläche. Dies führt zum Eindringen der Gasmoleküle in die Flüssigkeit⁵. Die Vorstellung, dass die Moleküle „vom Druck in die Flüssigkeit getrieben werden“ wie Nägel von einem Hammer in ein Brett, ist dagegen falsch (vgl. [8]). Daher ist der Partialdruck und nicht der Gesamtdruck in das Henrysche Gesetz einzusetzen. Etwaige Restmengen an Luft sowie der Partialdruck des Wasserdampfes (0,023 bar (0,023 bar bei 20°C) im Gefäß stören die Messung geringfügig, da das Messgerät den Gesamtdruck anzeigt. Für diese Gase gilt ebenfalls das Henrysche Gesetz mit ihrem jeweiligen Partialdruck, aber verschiedenen Proportionalitätskonstanten. Dies ist physikalisch auf die unterschiedlich starke Wech-

⁵ Ein Applet zur Veranschaulichung des Henryschen Gesetzes auf molekularer Ebene findet sich unter <http://cw.x.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/chapter12/medialib/1208.html>

selwirkung der verschiedenen Molekülsorten zurückzuführen: Je stärker ein Molekül im Wasser gebunden ist, desto geringer ist der Dampfdruck bei gegebener Konzentration.

Lässt man eine Flasche mit Mineralwasser offen stehen, so nimmt die Konzentration des Kohlendioxids im Wasser nach dem Henryschen Gesetz auf einen dem Partialdruck des Kohlendioxids in der Umgebungsluft von nur 0,4 mbar entsprechenden Wert ab. Das Mineralwasser enthält dann praktisch kein Kohlendioxid mehr und schmeckt lau. Es nützt nun auch nichts mehr, das Getränk zu kühlen.

5. Literatur

- [1] S. Topham. *Carbon Dioxide*. In Gerhartz, W. et al. (Hrsg.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 5. Weinheim: Wiley (1996)
- [2] L. Bergmann. *Lehrbuch der Experimentalphysik* Band 1 Mechanik, Akustik, Wärme. Berlin: de Gruyter (1990)
- [3] J. R. Barrante. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. New Jersey: Prentice-Hall (1977)
- [4] N. Marshall. *Gas Encyclopaedia*. Amsterdam: Elsevier (1976)
- [5] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. *Theoretische Physik Band 5: Statistische Physik*. Berlin: Akademie Verlag (1987)
- [6] J.-O. Goussard & B. Roulet. *Free expansion for real gases*. *Am. J. Phys.* 61 (9), 845-848 (1993)
- [7] F. X. Eder. *Arbeitsmethoden der Thermodynamik, Band II*. Berlin: Springer (1983)
- [8] C. F. Bohren & B. A. Albrecht. *Atmospheric Thermodynamics*. Oxford University Press (1998)
- [9] Landolt-Börnstein. 6. Auflage Band II/2b. Berlin: Springer (1955)