

## Wärmepumpverfahren auf der Basis der Effekte der Siedepunkterhöhung bzw. Dampfdruckreduzierung

Die Anmeldung betrifft ein Wärmepumpverfahren auf der Basis der an sich bekannten Effekte von Siedepunkterhöhungen bzw. Dampfdruckreduzierungen. Aufgabe der Anmeldung ist es, ein im Vergleich zu anderen Verfahren effektiveres Wärmepumpverfahren zu schaffen.

Die gestellte Aufgabe wird mit den im kennzeichnenden Teil des ersten Anspruches angegebenen Mitteln gelöst.

Diese Lösung soll erläutert werden:

### a) Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Kreisprozesses

Ein nicht-flüchtiger Stoff, z.B. Chlorcalcium ( $\text{CaCl}_2$ ), sei bis zur Sättigung in einer bestimmten Menge Wasser gelöst. Über der Flüssigkeitsoberfläche (in einem abgeschlossenen Raum) befinde sich allein Wasserdampf, der einen Druck von 1,013 bar (Normaldruck) aufweisen soll. Der gelöste Stoff (Chlorcalcium) ist im Dampf nicht enthalten. Aufgrund des Phänomens der Siedepunkterhöhung von Lösungen (im Vergleich zur reinen Flüssigkeit) wird ein Gleichgewichtsdampfdruck von 1,013 bar (Normaldruck) nicht schon bei 100 ° Celsius, sondern erst bei 179,5 ° Celsius erreicht (siehe *Müller-Pouillets, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, Dritter Band, 10. Aufl., Braunschweig 1907, § 118, S. 391/392, darin zitiert: Legrand, Ann. Chim. Phys. [2] 53, 423 [1833]*; der Gleichgewichtsdampfdruck wurde durch v. Babo für verschiedene Temperaturen einer gesättigten Chlorcalcium-Lösung in einem geschlossenen Gefäß ermittelt und mit den entsprechenden Werten des reinen Wassers verglichen, siehe *Müller-Pouillets, a.a.O., S. 393/394*).

Im ersten Schritt werde die Flüssigkeit bei einer konstanten Lösungstemperatur von 179,5° Celsius vollständig verdampft (unter Zurücklassung des auskristallisierten Chlorcalciums). Der Dampf erfährt auf diese Weise eine isobare (1,013 bar) und gleichzeitig isotherme Expansion. Die Verdampfungswärme wird von der Umgebung (179,5°C) der Flüssigkeit gestellt. Wie gleich gezeigt werden wird, besitzt der aus der Flüssigkeit aufgestiegene Dampf eine Temperatur von bloß 100°C (gesättigter Dampf des reinen Wassers).

Im zweiten Schritt werde der Dampf, der nun nicht länger mit einer Flüssigkeit in Verbindung steht, isobar (wiederum bei 1,013 bar) -aber nicht isotherm- expandiert, indem Wärme von außen in den Dampf eingeleitet wird. Dadurch wird der Dampf überhitzt.

Im dritten Schritt werde der Dampf isobar (bei einem Druck von -nach wie vor- 1,013 bar) und isotherm komprimiert. Dazu wird er wiederum mit der Oberfläche einer wässrigen Chlorcalcium-Lösung in Verbindung gebracht (wobei eine zunächst geringe Flüssigkeitsmenge ausreicht) und dort kondensiert, bis der überhitzte Dampf vollständig in Flüssigkeit verwandelt worden ist (die Gesättigtheit der Lösung wird zu jedem Zeitpunkt sichergestellt). Fraglich ist, welche Temperatur die wässrige Lösung bei diesem Schritt besitzen muss. Empirisch bewiesen ist jedenfalls, dass sie bei der Temperatur von 179,5° C (bei der die Verdampfung während des ersten Schrittes stattfand) in der Lage wäre, den herangeführten Dampf ( $p=1,013$  bar) zu kondensieren, wenn er *gesättigt* wäre und folglich eine Temperatur von 100° Celsius aufwiese (*Müller-Pouillets, a.a.O., § 118, S. 395*). Dieser empirische Befund ist keineswegs überraschend, sondern folgt aus dem Phänomen der Siedepunkterhöhung von Lösungen, deren Kehrseite die Erniedrigung des Gleichgewichtsdampfdruckes ist: Angenommen, über dem Flüssigkeitsspiegel werde eine dünne Schicht des Dampfes, der während des ersten Schrittes erzeugt und während des zweiten Schrittes erwärmt wurde, durch zwei horizontale (wärmeundurchlässige) Schotts -wovon die untere Schottwand direkt auf der Flüssigkeitsoberfläche aufliegt- vom Rest des Dampfes, der einen Druck von 1,013 bar aufweist, abgetrennt. Was immer die Temperatur dieser Dampfschicht sein mag: kurze Zeit nachdem das auf der Flüssigkeitsoberfläche aufliegende Schott geöffnet wurde (indem die Schottwand in einer seitlichen Versenkung verschwindet), sind alle Moleküle dieser dünnen Schicht in die Flüssigkeit zurückgekehrt, und ihre Plätze sind durch andere Moleküle, nämlich solche, die von der

Flüssigkeitsoberfläche aufgestiegen sind, eingenommen worden. Dann aber herrscht oberhalb und unterhalb des anderen, noch geschlossenen Schotts -wie schon *vor* dem Austausch der Moleküle- derselbe Druck (1,013 bar), der nicht nur oberhalb, sondern -wegen der Dampfdruckerniedrigung- auch *unterhalb* des Schotts ein Gleichgewichtsdruck ist. Somit kann die Wand dieses Schotts ohne Arbeitsaufwand auf die Flüssigkeitsoberfläche herabgesenkt werden (wodurch die von der Oberfläche aufgestiegenen Moleküle wieder dorthin zurückkehren). Wird der Vorgang durch Schließen des oberen Schotts und damit durch Bildung einer neuen (zwischen zwei Schotts eingeschlossenen) Dampfmenge wiederholt, so resultiert daraus ein stetiger Strom kondensierenden Dampfes.

Wäre der Druck des herangeführten Dampfes *größer* als 1,013 bar, so wäre die Kondensation erst recht möglich; durch das Herabsenken der Schottwand auf die rechte Flüssigkeitsoberfläche wird wegen des Druckunterschiedes sogar noch Arbeit nach außen abgegeben.

Diese Betrachtung lässt gleichzeitig erkennen, dass es für die Möglichkeit der Kondensation nicht darauf ankommt, ob der zu kondensierende Dampf gesättigt oder überhitzt ist. Entscheidend ist vielmehr allein, dass sein Druck mindestens 1,013 bar beträgt (=Gleichgewichts-Dampfdruck über der Flüssigkeitsoberfläche). Allgemein formuliert: Jeder Dampf kann zur Kondensation gebracht werden, wenn sein Druck größer oder gleich dem Gleichgewichtsdampfdruck der Flüssigkeit ist, auf deren Oberfläche der herangeführte Dampf kondensieren soll.

Im Ergebnis des Kreisprozesses ist die Bilanz der investierten bzw. abgegebenen mechanischen Arbeit ausgeglichen (die im ersten und zweiten Schritt stattgefundenen isobare Expansion wird durch die im dritten Schritt stattgefundenen isobare Kompression voll kompensiert). Ebenso ausgeglichen ist die Bilanz der zu- und abgeführten Wärmemenge: Die Summe der im ersten und zweiten Schritt zugeführten Wärmemengen ist so groß wie die im dritten Schritt abgeführte. Ferner wies die Flüssigkeit sowohl während des ersten Schrittes als auch während des dritten Schrittes eine Temperatur von 179,5° C auf. Während des zweiten Schrittes war die Temperatur des Wärme aufnehmenden Stoffes, nämlich des Dampfes, jedoch deutlich geringer als 179,5° C.. Das geschlossene Integral von  $dS$  (der Entropieveränderung), d.h., das geschlossene Integral von  $dQ/T$ , ist somit nicht null. Vielmehr ist es mit Bezug auf den Arbeitsstoff, d.h., die Flüssigkeit und ihren Dampf, größer als null. Dadurch erweist sich, dass die Entropie des Arbeitsstoffes keine Zustandsgröße ist. Besitzt die Umgebung eine einheitliche Temperatur von 179,5°C, so könnte in den Wärmestrom, der während des zweiten Schrittes von der Umgebung in den Dampf floss, eine Wärmekraftmaschine geschaltet werden, die einen Teil der "fallenden" Wärmemenge in mechanische Arbeit verwandeln könnte. Die Wärmemenge, die im dritten Schritt aus der Flüssigkeit in die Umgebung (179,5°C) einfließt, ist dann nach dem Energieerhaltungssatz um den Betrag der von der Wärmekraftmaschine produzierten mechanischen Arbeit geringer als die Summe der im ersten und zweiten Schritt aus der Umgebung hinausgeführten Wärmemengen. Die Entropie der Umgebung (179,5° C) hat folglich als Ergebnis des Kreisprozesses abgenommen, und Wärme der Umgebung (179,5°C) ist in Arbeit verwandelt worden.

## **b) Nähere Betrachtung des Temperaturunterschieds zwischen der Lösung und ihrem Dampf**

Nunmehr soll die Frage nach der *Temperatur* des vom Flüssigkeitsspiegel (während des ersten Schrittes) aufgestiegenen Dampfes näher untersucht werden. Es soll erläutert werden, warum der aufgestiegene Dampf nicht dieselbe Temperatur wie die "Stammflüssigkeit" besitzen kann, sondern vielmehr kälter sein muss.

Dazu betrachte man einen weiteren, nunmehr allein der Veranschaulichung dienenden Kreisprozess: Eine andere gesättigte (wässrige) Lösung weise bei einer Temperatur von z.B. 100° Celsius einen Dampfdruck von nur 0,5 bar auf. Es soll einen Moment lang angenommen werden, der aufsteigende Wasserdampf sei entgegen obiger Annahme überhitzt und weise die Temperatur der "Stammflüssigkeit", nämlich 100° Celsius, auf. Nach vollständiger Verdampfung des Wassers (unter Zurücklassung des auskristallisierten, zuvor gelösten Stoffes) soll er auf einer Oberfläche "reinen" Wassers, das eine Temperatur von ebenfalls 100° Celsius besitzt, zur Kondensation gebracht werden. Dazu muss er zuvor bis zur Erreichung eines dem Dampfdruck des "reinen" Wassers entsprechenden Druckes verdichtet werden (durch Vergrößerung des äußeren Druckes). Diese Verdichtung soll

isotherm erfolgen (bei 100° Celsius). Dann ist der Dampf am Ende der Verdichtung gesättigt. Da sich überhitzter Dampf ähnlich wie ein ideales Gas verhält, ist der Betrag der aufzuwendenden Verdichtungsarbeit nur wenig geringer als die dabei vom Dampf nach außen abgegebene Wärmemenge (bei idealen Gasen ist die während einer isothermen Kompression aufgewandte Arbeit genau so groß wie der Betrag der das Gas verlassenen Kompressionswärme). Der Überschuss der während der isothermen (nicht-isobaren) Verdichtung den Dampf verlassenen Wärmemenge gegenüber dem Betrag der mechanischen Verdichtungsarbeit bewegt sich auf einen konstanten Grenzwert (Maximalwert) zu, wenn der Ausgangszustand der isothermen Verdichtung einem idealen Gas nahe kommt. Dieser Grenzwert ist nichts anderes als der Unterschiedsbetrag zwischen der inneren Energie der Dampfmenge im Zustand der Sättigung (bei 100° Celsius) einerseits und der inneren Energie der Dampfmenge im Zustand des gegen unendlich gehenden spezifischen Volumens andererseits (ebenfalls bei einer Temperatur von 100° Celsius). Der Unterschiedsbetrag wiederum ist identisch mit der inneren Arbeit, die bei isothermer (nicht-isobarer) Verdichtung des anfänglich gegen unendlich ausgedehnten Dampfes von dessen innerem Druck (erzeugt von den gegenseitigen Anziehungskräften der Moleküle), der dem äußeren Druck des Dampfes entgegengesetzt ist, geleistet wird. Nach der Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung entspricht der innere Druck des realen Gases der Größe  $a/V^2$ , wobei  $a$  eine stoffspezifische Konstante und  $V$  das Volumen der betrachteten Dampfmenge darstellt. Der Überschuss der während der isothermen (nicht-isobaren) Verdichtung den Dampf verlassenen Wärmemenge gegenüber dem Betrag der mechanischen Verdichtungsarbeit ist demnach höchstens gleich

(1)

$$\Delta Q_T = \int_{V=V_1=V_{\text{gesättigter Dampf}}}^{V=V_2=\infty} \frac{a}{V^2} dV = \left[ -\frac{a}{V} \right]_{V_1}^{\infty}$$

Mit  $a=555000 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$  und einem spezifischen Volumen des Dampfes im gesättigten Zustand (bei 100° Celsius) von  $30,157 \text{ m}^3/\text{kmol}$  (wobei  $1 \text{ kmol}$  einer Stoffmenge von  $18,015 \text{ kg}$  entspricht) ergibt sich:

(2)

$$\Delta Q_T = 18403 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} = 1,022 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Gegenüber der auf die innere Verdampfungs- bzw. Kondensationsarbeit entfallenen Verdampfungs-/Kondensationswärme des "reinen" Wassers von immerhin  $2087 \text{ kJ/kg}$  (bei 100° Celsius) ist der in Gl.(2) genannte Betrag verschwindend gering.

Gleichzeitig steht fest, dass die auf die *innere* Verdampfungsarbeit, d.h. auf die Abtrennung der aufsteigende Moleküle von der Flüssigkeit entfallene Verdampfungswärme, bei einer wässrigen Lösung größer als die innere Verdampfungs- bzw. Kondensationsarbeit bei *reinem* Wasser ist (bei gegebener Temperatur der Flüssigkeit). Eine theoretische Obergrenze der Größe der inneren Verdampfungsarbeit besteht nicht, wenn Freiheit in der Wahl des zu lösenden nicht-flüchtigen Stoffes besteht. In jedem Fall ist der Unterschiedsbetrag wesentlich größer als  $1 \text{ kJ/kg}$ : In dem als Beispiel gewählten Fall beträgt der Dampfdruck über der 100° Celsius heißen (gesättigten) Lösung  $0,5 \text{ bar}$ . Gegenüber dem Fall einer "reinen" Flüssigkeit, die eine Temperatur von 100° Celsius aufweist, schaffen es demgemäß nur etwa halb so viele Moleküle (nämlich die "schnellere" Hälfte der Moleküle), den Anziehungsbereich der Flüssigkeit zu verlassen. Da der überhitzte (und sich damit ähnlich wie ein ideales Gas verhaltene) Dampf dennoch eine unveränderte Temperatur von 100° Celsius besitzen soll und die innere Arbeit vornehmlich auf die Überwindung der Anziehungskraft der Flüssigkeitsoberfläche entfällt, liegen die Verhältnisse (insbesondere der Zusammenhang zwischen potentieller Energie der Moleküle und dem von ihnen ausgeübten Druck) ähnlich wie bei einem der Schwere unterworfenen Gas, dessen Druck jedenfalls dann durch die (eine homogene Temperatur

des Gases vorsehende) barometrische Höhenformel beschrieben wird, wenn keine gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle stattfinden und der Zugewinn an potentieller Energie allein auf Kosten der *vertikalen* Komponente der Bewegungsenergie erfolgt (siehe *A.J. Walton, Cont. Phys. 10, 2 - 1969-*; zur Generalisierbarkeit der barometrischen Höhenformel bei Wirkung beliebiger Kraftfelder und bei unveränderter Temperatur der dem Kraftfeld unterworfenen Partikel siehe auch *R.P. Feynman, Lectures on Physics I, 40-2*; zur Anwendung der barometrischen Höhenformel speziell auf die Verdampfung einer Flüssigkeit siehe ders., a.a.O., 42-1). Demnach gilt:

(3)

$$p = \frac{1}{2}p_0 = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$$mgh = E_{\text{potMol}} = -kT \ln \frac{1}{2}$$

$$Mgh = E_{\text{pot}} = -RT \ln \frac{1}{2} = 2170 \text{ kJ/kmol} = 120 \text{ kJ/kg}$$

Die Größe  $p_0$  stellt den Druck von 1,013 bar dar,  $m$  ist die Masse eines Wassermoleküls,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $h$  die Höhe der betrachteten Gasschicht,  $E_{\text{potMol}}$  die potentielle Energie eines einzelnen Moleküls in der Höhe  $h$ ,  $M$  die Masse pro kmol,  $E_{\text{pot}}$  die potentielle Energie pro kmol,  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Die Verdampfungswärme ist demnach um den Betrag von 120 kJ/kg vergrößert.

Ist die gesamte Flüssigkeit aus der Lösung verdampft und auf der Oberfläche "reinen" Wassers erneut kondensiert, so ist bei der Summierung der (im Verlauf des gesamten Kreisprozesses) in die Substanz eingebrachten und "herausgeholt" Energiebeträge insgesamt ein Defizit festzustellen: Derjenige Anteil der aufgewandten Verdampfungswärme, der auf die *äußere* Verdampfungsarbeit, nämlich auf die isobare und gleichzeitig isotherme Expansion des Dampfes entfällt, wird zwar durch diese nach außen abgegebene äußere Expansionsarbeit definitionsgemäß voll kompensiert; die Energiebilanz ist daher insoweit ausgeglichen. Entsprechendes gilt für den Anteil der abgeführten *Kondensationswärme*, der auf die investierte äußere Kompressionsarbeit, d.h. die isobare und gleichzeitig isotherme Kompression des Dampfes, zurückzuführen ist. Ebenso ausgeglichen ist die Energiebilanz bei der chemischen Auskristallisierungswärme, die anfällt, wenn beim Verdampfen der gelöste nicht-flüchtige Stoff nach und nach (bei konstanter Temperatur der Lösung von 100° Celsius) auskristallisiert, und dem "Gegenstück" der chemischen Lösungswärme, die aufzuwenden ist, wenn die vollständig kondensierte Flüssigkeit bei 100° Celsius wieder mit dem zu lösenden nicht-flüchtigen Stoff zusammengebracht wird (zur Wiederherstellung des Ausgangszustandes); beide Wärmebeträge sind gleich groß. Da aber die isotherme, nicht-isobare Verdichtung (die Voraussetzung für eine Kondensation des Dampfes war), wie eben festgestellt, für sich genommen einen festen Grenzwert in Form eines konstanten Überschusses an *abgegebener* Energie aufweist (1,022 kJ/kg), der Überschuss an *investierter* Energie beim isolierten Vergleich der inneren Verdampfungsarbeit mit der inneren Kondensationsarbeit jedoch *keinem* festen Grenzwert zustrebt und darüber hinaus wesentlich größer ist als der bei der isothermen (nicht-isobaren) Verdichtung maximal abgegebene Energieüberschuss von 1,022 kJ/kg, wäre der Energieerhaltungssatz verletzt: Energie wäre im Nichts verschwunden. Daher können Flüssigkeit und daraus aufsteigender Dampf nicht dieselbe Temperatur besitzen.

Nimmt man hingegen an, der aufsteigende Dampf, dessen Druck weiterhin 0,5 bar betragen soll, sei gesättigt, so ist seine Temperatur niedriger als 100° Celsius, nämlich nur etwa 80° Celsius. Soll er auf der Oberfläche des "reinen" Wassers, das dieselbe Temperatur wie der Dampf ( $T=80^\circ\text{Celsius}$ ) aufweist, kondensieren (im Gegensatz zu den Verhältnissen beim eigentlichen, nämlich erfindungsgemäßen Kreisprozess soll der Dampf hier also nicht auf der Oberfläche einer Lösung, sondern der reinen Flüssigkeit kondensieren), so ist zur Ermöglichung einer solchen Kondensation vorab keine mechanische Verdichtungsarbeit zu leisten. Die (gegenüber der "reinen" Flüssigkeit

gleicher Temperatur) erhöhte Verdampfungswärme der Lösung, die im ersten Schritt des Prozesses aufgewandt wurde, wird rechnerisch dadurch ausgeglichen, dass Wasserdampf bei einer Temperatur von weniger als 100° Celsius eine größere Kondensationswärme aufweist als bei 100° Celsius. Als Konsequenz wird insgesamt mehr Kondensationswärme abgegeben, als Verdampfungswärme aufgewandt wurde. Der Unterschied entspricht der Wärmemenge, die erforderlich ist, um die kondensierte Flüssigkeit anschließend wieder auf die Ausgangstemperatur von 100° Celsius zu erwärmen (Die spezifische Wärmekapazität von flüssigem, reinen Wasser liegt bei einer Temperatur von 100° C bei etwa 4,2 kJ/kg K; um 1 kg Wasser von 80°C auf 100°C zu erwärmen, sind somit etwa 84 kJ erforderlich). Eine Verletzung des Energieerhaltungssatzes findet somit nicht statt.

### c) Empirische Bestätigungen

Eine *direkte* empirische Bestätigung der *Gesättigtheit* des aufsteigenden Dampfes wurde bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts von *Rudberg* erzielt (*F. Rudberg*, "Über die Dampfbildung", *Annalen der Physik*, Band 110, 2. Serie Band 34, - 1835 - , S. 257ff; siehe zudem den Hinweis auf *Rudberg* in *Müller-Pouillet*, *a.a.O.*, S. 392; siehe auch *J.J. Prechtl*, "Über die Dampfbildung– Aus einem Brief an den Herausgeber", *Annalen der Physik*, Band 111, 2. Serie Band 35 – 1835 – , S. 198ff), indem dieser die Beobachtung machte, dass der von einer wässrigen Lösung beim Siedevorgang aufsteigende Dampf dieselbe Temperatur besitzt, als wenn er von der (siedenden) *reinen* Flüssigkeit (gleichen Druckes) aufgestiegen wäre (siehe auch *Ch. Drion/E. Fernet*, *Traite de Physique Elementaire*, 3. Aufl, Paris 1869, S. 275/276). Die von *Rudberg* festgestellten Verhältnisse eines Temperaturunterschieds zwischen Dampf und Flüssigkeit (Salzlösung) wurden später von *M. Regnault* mit Erfolg überprüft (*M.V. Regnault*, "Relation des experiences...", *Memoires de l'Academie des Sciences de l'Institut Imperiale de France*, Band XXVI – 1862 – , S. 665ff; *Regnault* variierte sogar die Druckverhältnisse und beschränkte sich nicht auf den Normaldruck, siehe auch die Darstellung bei *P.A. Daguin*, *Traite Elementaire de Physique Theorique et Experimentale*, Toulouse/Paris 1861, § 962, S. 349/350). Lediglich unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche, aus der Dampf aufsteigt, werden höhere Temperaturen gemessen, was durch das Phänomen der von der heißen Flüssigkeit emittierten Wärmestrahlung eine einfache Erklärung findet (dies ist auch die Erklärung von *P.A. Daguin*, *a.a.O.*, S. 350;). Eine experimentelle Überprüfung des zuerst von *Rudberg* gefundenen Ergebnisses wurde später zudem von *J. Gill*, ("On the temperature of the vapours of boiling saline solutions", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine*, 4. Serie, Band 32 – 1866 – , S. 481ff) mit Erfolg vorgenommen (siehe auch *G. Magnus*, "Über die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe", *Annalen der Physik*, Band 188, 2. Serie Band 112 – 1861 – , S. 408ff: Dort wurde zwar für den Dampf eine Temperatur von mehr als 100 Grad C gemessen, dennoch lag die gemessene Dampftemperatur immer deutlich unter derjenigen der Flüssigkeit; siehe schließlich auch *Edwin Edser*, *Heat for advanced students*, Macmillan & Co, London 1923, S. 188, 189: "*The actual temperature of the vapour above a boiling solution is generally slightly lower than the temperature of the solution. Thus above a salt solution, the temperature of which is 110°C, the steam may reach a temperature, say, of 105°C. A thermometer placed in the steam will, however, indicate a temperature of 100°C. ... As pointed out above, a thermometer when placed in the steam given off from a boiling aqueous solution of salt, will indicate the boiling point of the water, and not that of the solution. A similar law applies to solutions in general.*" ).

### e) Nähere Betrachtung des erfindungsgemäßen Kreisprozesses

Man betrachte nunmehr den eigentlichen, erfindungsgemäßen Kreisprozess: Besaß der im ersten Schritt des Wärmepumpenverfahrens aus einer wässrigen Salzlösung aufgestiegener Dampf als gesättigter Dampf eine Temperatur von 100° Celsius (obwohl die "Stammflüssigkeit" eine Temperatur von 179,5° Celsius aufweist), so brauchte das Wärmereservoir, aus dem die im zweiten Schritt in den Dampf fließende Wärme gespeist wurde, zur Herstellung des Wärmestroms eine Temperatur von nur wenig über 100° Celsius zu besitzen. Die gleiche Wärmemenge, die während des zweiten Schrittes in den Dampf *einfluss*, muss sich als Differenz der Verdampfungs- und Kondensationswärme (die in die Flüssigkeit *einfluss* bzw. sie *verließ*) in Form eines *Überschusses an ausgeflossener Kondensationswärme* zeigen, wenn der Energieerhaltungssatz nicht verletzt sein soll. Die Flüssigkeit

besaß während ihrer gesamten Existenzdauer jedoch die konstante Temperatur von 179,5° Celsius. Damit stellt der beschriebene Kreisprozess nichts anderes als ein Wärmepumpverfahren dar.

Welche Arbeitsmenge zum Betrieb der Pumpe zu leisten ist, hängt allein davon ab, inwieweit es gelingt, die Flüssigkeitstemperatur während des ersten Schrittes nicht unter 179,5° Celsius absinken und während des dritten Schrittes nicht über 179,5° Celsius ansteigen zu lassen, denn eine erhöhte Temperatur der Flüssigkeit ( $>179,5^\circ$  Celsius) führt zu einem erhöhten Gleichgewichts-Dampfdruck ( $>1,013$  bar) und damit zu einem höheren Mindestdruck des zu kondensierenden Dampfes, während eine *verringerte* Temperatur eine *Erniedrigung* des Druckes des aufsteigenden Dampfes zur Konsequenz hat. Nur bei wirklich gleicher Temperatur würde sich die während der ersten beiden Schritte gewonnene Arbeit mit der während des dritten Schrittes aufgewandten Arbeit neutralisieren.

Das oben beschriebene Verfahren soll durch zwei konkrete Ausführungsbeispiele verdeutlicht werden:

a) Ein in sich geschlossenes Rohr bestehe aus zwei (jeweils geraden) parallelen *langen* und zwei parallelen *kurzen* (jeweils geraden) Rohrstücken (Abb. 1). Lange und kurze Rohrstücke bilden miteinander jeweils Winkel von  $90^\circ$ . Die langen Rohrstücke befinden sich in horizontaler, die kurzen Rohrstücke in vertikaler Lage (mit Bezug auf die Schwerkraft). Das untere der beiden langen Rohrstücke sowie die beiden kurzen Rohrstücke seien vollständig mit einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) gefüllt (gepunktete Fläche in Abb. 1), in der ein nicht-flüchtiger Stoff bis zur Sättigung gelöst ist. Das obere der beiden langen Rohrstücke sei vollständig mit dem Dampf der Flüssigkeit (Wasserdampf) gefüllt. In der linken Hälfte des oberen langen (horizontalen) Rohrstückes befinde sich ein Ventilator (1), der den ihn umgebenden Dampf nach rechts treibt und an der Flüssigkeitsoberfläche im *rechten* vertikalen Rohrstück zur Kondensation bringen soll. Rechts vom Ventilator ragen Heizlamellen (2) in das obere horizontale Rohr hinein, durch die von außen zugeführte Wärme in den Dampfstrom einfließen kann. Ein Fließgleichgewicht tritt dann ein, wenn pro Zeiteinheit aus der Flüssigkeit genauso viel Wärme  $Q$  abgeleitet wie in den Dampf *eingeleitet* wird. In die Flüssigkeit sind Kupferlamellen eingetaucht; sie sorgen für eine Reduzierung des Temperaturunterschiedes der Flüssigkeit und damit für eine Minimierung der zum Betrieb des Ventilators erforderlichen Arbeit. Um eine Zirkulation der Flüssigkeit (entgegen dem Uhrzeigersinn) durch Ausbreitung der wärmeren Flüssigkeitsteile an der Oberfläche und Absinken der kälteren zu ermöglichen, sollten der Rohrquerschnitt rechteckig und - entgegen den Verhältnissen in Abb. 1- nur der *untere* horizontale Rohrabschnitt (also nicht die vertikalen Abschnitte) mit Flüssigkeit gefüllt sein.

b) Die (die Kehrseite einer Siedepunkterhöhung bildende) Dampfdruckerniedrigung kann auch dadurch herbeigeführt werden, dass die Oberfläche einer reinen Flüssigkeit konkave Wölbungen mikroskopischen Durchmessers aufweist. Dies wird bewerkstelligt, indem ein poröser Stoff (z.B. Stein oder Keramik) mit der Flüssigkeit getränkt und in das untere horizontale Rohr des ersten Ausführungsbeispiels verbracht wird (siehe zur Siedepunkterhöhung bzw. Dampfdruckerniedrigung bei flüssigkeitsgetränkten porösen Stoffen: *R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, 15. Auflage, Berlin 1985, S. 449*). Das hygroskopische Verhalten dieser Stoffe, die Wasser ansammeln, selbst wenn die relative Luftfeuchte der umgebenden Luft geringer als 100% ist, ist ein Beleg dafür, dass auch überhitzter (also ungesättigter) Dampf auf der Oberfläche dampfdruckreduzierter Flüssigkeiten kondensiert, wenn nur der Druck des überhitzten Dampfes größer als der reduzierte Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit ist.

Demgegenüber scheidet das bekannte Phänomen des Siedeverzuges als Mittel zur Realisierung des beschriebenen Wärmepumpverfahrens aus. Der (z.B.) bei Normaldruck stattfindende Siedeverzug des Wassers ist kein Gleichgewichtszustand: Wird der Dampfraum über dem im Siedeverzug befindlichen Wasser ( $T > 100^\circ$  Celsius) begrenzt, so steigt der Dampfdruck solange an, bis er den regulären, d.h. der Wassertemperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck, erreicht hat. Daher ist es auch nicht möglich, Dampf auf der Oberfläche der überhitzten Flüssigkeit bei Normaldruck zur Kondensation zu bringen. Die überhitzte Flüssigkeit ist beim Siedeverzug nur solange in einem (labilen) Gleichgewichtszustand, wie sie nicht mit ihrem Dampf in Verbindung steht (Beispiel: überhitzter Wassertropfen in Öl).

**PATENTANSPRÜCHE**

**1)** Wärmepumpverfahren auf der Basis der an sich bekannten Effekte der Siedepunkterhöhung bzw. Dampfdruckreduzierung, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) im ersten Schritt eines Kreisprozesses eine siedepunkterhöhte bzw. dampfdruckreduzierte Flüssigkeitsmenge unter isothermer und gleichzeitig isobarer Expansion des aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes bei einer (gemessen am Druck des Dampfes als Bestimmungsgröße der Temperatur *nicht*-siedepunkterhöhter Flüssigkeiten) gegenüber einer regulären Flüssigkeit erhöhten Flüssigkeitstemperatur verdampft wird,
- b) im zweiten Schritt die nicht mehr mit der Flüssigkeit in Verbindung stehende Dampfmenge isobar (aber nicht isotherm) durch Einfließen von äußerer Wärme expandiert wird,
- c) im dritten Schritt der überhitzte Dampf isotherm und isobar komprimiert wird, indem er auf der Oberfläche der siedepunkterhöhten bzw. dampfdruckreduzierten Flüssigkeit kondensiert.

**2)** Wärmepumpverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) Dampf, der von der siedepunkterhöhten bzw. dampfdruckreduzierten Flüssigkeit aufgrund der Wirkung eines Ventilators (oder einer vergleichbaren Vorrichtung zur kontinuierlichen Bewegung einer Dampfmenge) aufsteigt und durch den (abgeschlossenen und volumenunveränderlichen) Dampfraum strömt,
- b) dabei durch von außen in den Dampfraum zufließende Wärme überhitzt wird, um
- c) anschließend in derselben Flüssigkeit, jedoch auf einem anderen Teil ihrer Oberfläche, zu kondensieren, wobei
- d) dafür Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur der siedepunkterhöhten bzw. dampfdruckreduzierten Flüssigkeit möglichst homogen ist, und dass
- e) im gleichen Maße, wie Wärme pro Zeiteinheit in den Dampf eingeführt wird, Wärme von der Flüssigkeit nach außen abgeführt wird, so daß ein Fließgleichgewicht entsteht, bei dem der Abfluss der Wärme aus der Flüssigkeit bei *höherer* Temperatur stattfindet als der Zufluss der Wärme in den (eine geringere Temperatur als die Flüssigkeit besitzenden) Dampf und die zur Aufrechterhaltung des Betriebs der so gebildeten Wärmepumpe vom Ventilator aufzuwendende mechanische Arbeit umso geringer ist, je geringer der Unterschied der Temperatur innerhalb der Flüssigkeit ist (um bei einem theoretischen Unterschied von null Grad Celsius bis auf diejenige Arbeit, die rechnerisch auf die innere Reibung des Dampfes entfällt, völlig zu verschwinden).

**3)** Wärmepumpverfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die siedepunkterhöhte bzw. dampfdruckreduzierte Flüssigkeit eine Flüssigkeit ist, in der ein nicht-flüchtiger Stoff bis zur Sättigung gelöst ist oder mehrere nicht-flüchtige Stoffe gelöst sind.

**4)** Wärmepumpverfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit deshalb dampfdruckreduziert ist, weil sie in den Kapillarröhren eines porösen Stoffes eine gekrümmte Oberfläche gegenüber dem angrenzenden Dampfraum bildet.

Zuletzt geändert: 06.11.2017

Andreas Trupp  
andreas@andreastrupp.com