

Wasser als Stoff



<https://www.chemieseiten.de/>

Inhalte der Grundkursvorlesung Hydrologie

1. Einführung in die Hydrologie und Wasserforschung
- 2. Wasser als Stoff**
3. Das Wasser auf der Erde und seine Verteilung
4. Die Ozeane
5. Die Kryosphäre und ihre Bedeutung im globalen Wasserhaushalt
6. Das Wasser der Atmosphäre
7. Fließgewässer und Seen
8. Das Wasser im Untergrund
9. Prozesse der Abflussbildung
10. Einzugsgebietshydrologie

Wasser als Stoff - Gliederung

1. Molekularer Aufbau des Wassermoleküls
2. Eigenschaften von H_2O in Vergleich zu anderen Stoffen
3. Phasendiagramm des Wassers
4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers
 - Dichteanomalie
 - Thermische Ausdehnung
 - Hohe Oberflächenspannung / Viskosität / Adhäsion
 - Hohe spezifische Wärme / Wärmekapazität
 - Hoher Energiebedarf bei Phasenübergängen
 - Hohes Lösungsvermögen (Salze und Gase)
 - Spezifische optische Eigenschaften (Brechung, Absorption)

Besonderen Eigenschaften des Wassers

- Dichteanomalie
- Thermische Ausdehnung
- Hohe Oberflächenspannung / Viskosität / Adhäsion
- Hohe spezifische Wärme / Wärmekapazität
- Hoher Energiebedarf bei Phasenübergängen
- Hohes Lösungsvermögen (Salze und Gase)
- Spezifische optische Eigenschaften (Brechung, Absorption)



sehr vielfältig



relevant für das Leben auf der Erde



besseren Verständnis von hydrologischen Prozessen

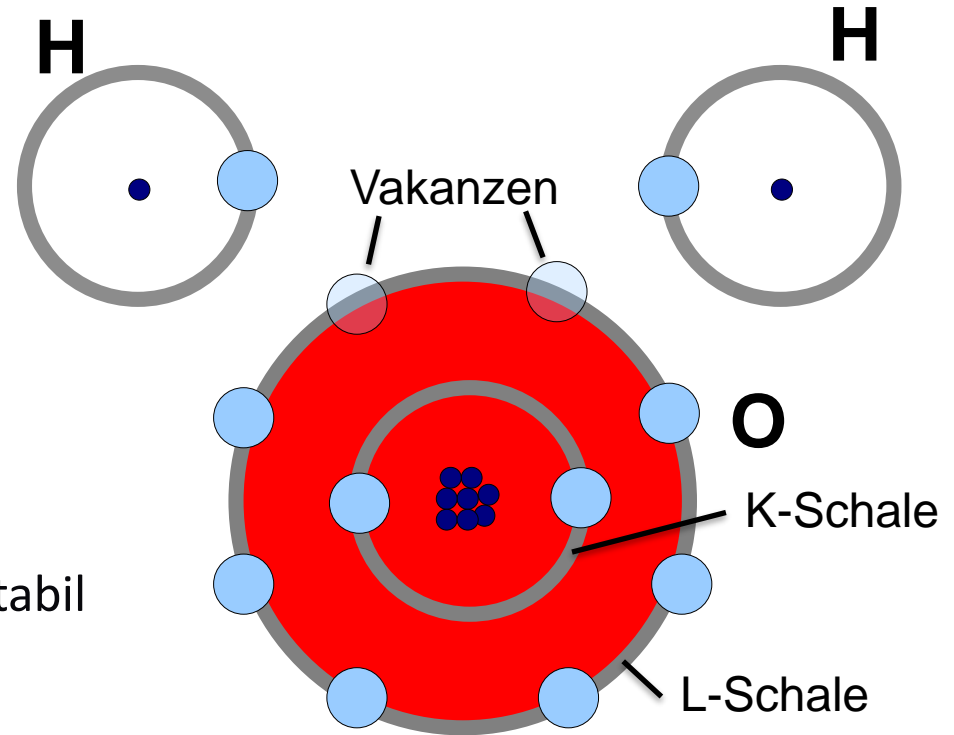


molekularer Aufbau von Wasser ist entscheidend

1. Molekularer Aufbau des Wassers

Molekularer Aufbau des Wassermoleküls

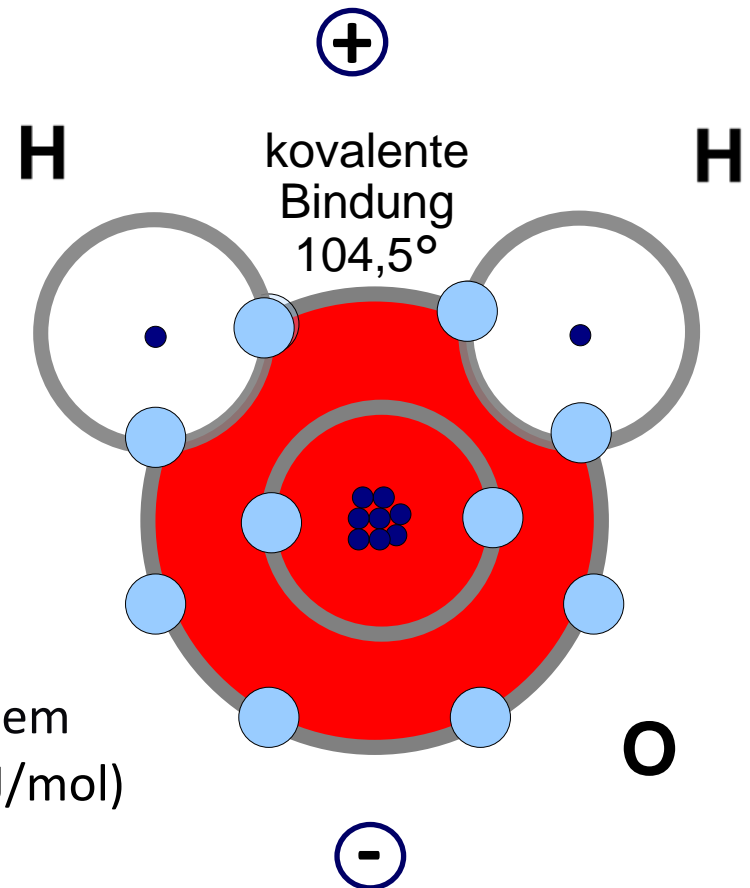
- Zwei H-Atome und ein O-Atom gehen **kovalente Bindung** ein
- Kovalente Verbindung ist sehr stabil



Baumgartner & Liebscher (1996, S.47)

Bildung eines Dipolmoleküls

- Große Differenz der Elektronegativität
 $O = 3,5$ und $H = 2,2$
- Bildung einer polaren Atombindung =
Dipolmolekül
- Entscheidend für die Stärke des Dipols ist
die besondere Geometrie der
Atombindung
 ➔ H_2O hoher Dipolmoment
- Zerstörung der Bindung nur mit sehr hohem
Energieaufwand möglich ($\Delta H_R = -571,6 \text{ kJ/mol}$)
- Umgekehrter Prozess läuft spontan ab
(Knallgasexperiment)

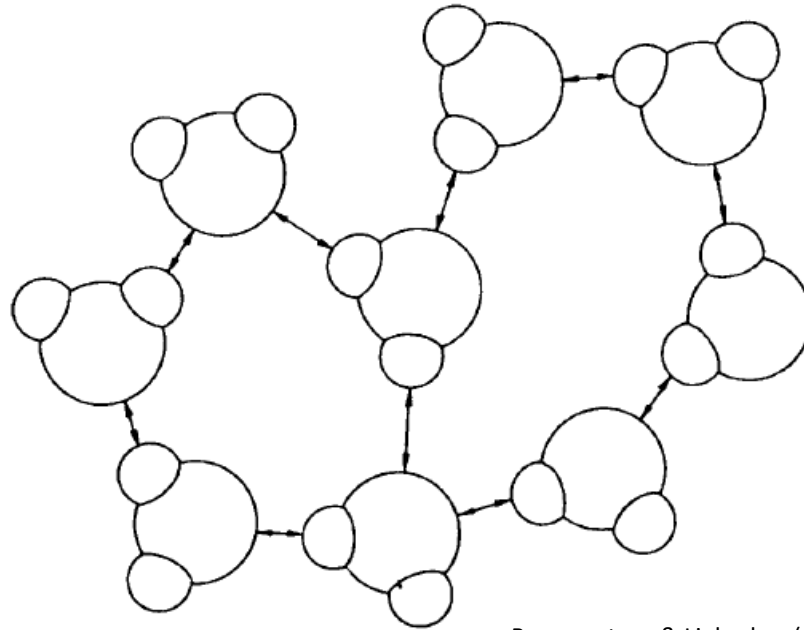


Dipolmolekül

Baumgartner & Liebscher (1996, S.47)

Molekülstruktur von Wasser in flüssiger Phase

Bildung von Molekülaggregaten
(Cluster, Polyhydrole)



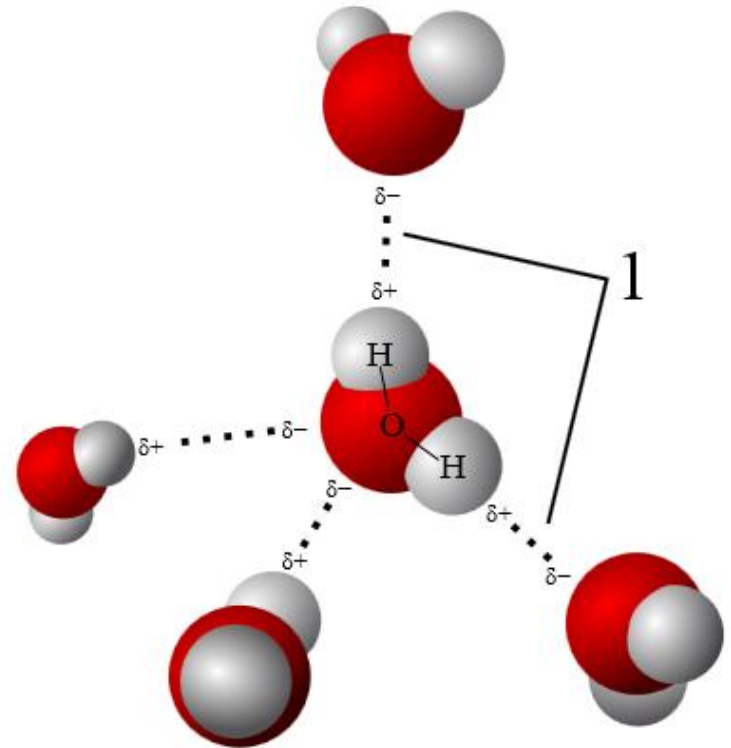
Baumgartner & Liebscher (1996, S.47)

Ursache sind zwischenmolekulare Kräfte

- Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund des Dipolcharakters
- van-der-Waals-Kräfte (Massenanziehung von Molekülen)

Wasserstoffbrückenbindung bei Wasser

- 4 H-Brückenbindungen in Form eines Tetraeders
- zwischen kovalent gebundenen Wasserstoffatomen und freiem Elektronenpaar des Sauerstoffs
- besonders stark ausgeprägt bei H_2O
- Wasser unter Standardbedingungen nicht gasförmig sondern flüssig
- Ohne Wasserstoffbrückenbindung:
 - Siedepunkt bei -80°C
 - Schmelzpunkt bei -100°C

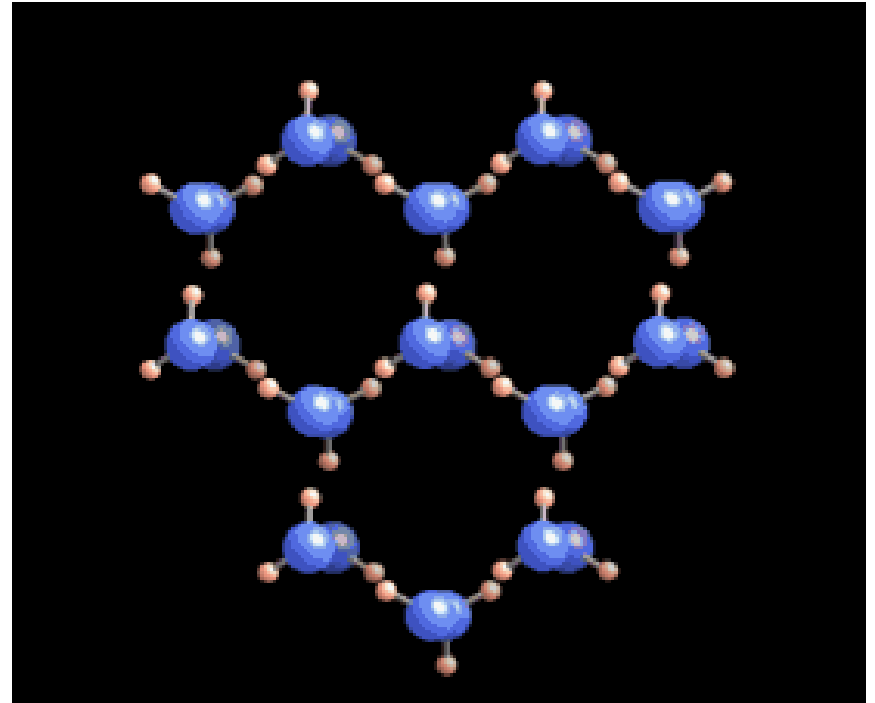


<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14929959>

Struktur von Eis und Bildung eines Eiskristalls

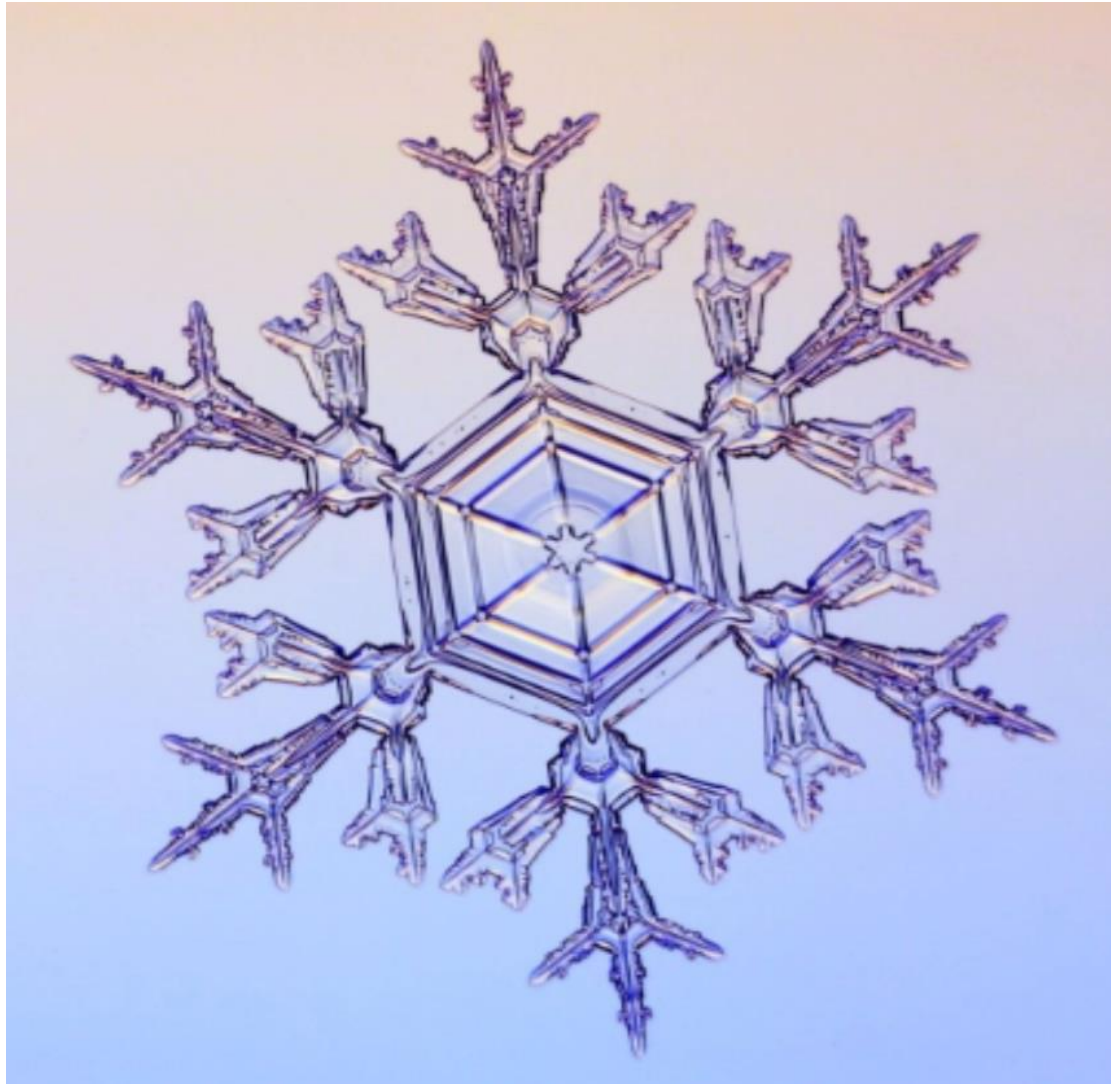
Beim Gefrieren:

- Bildung von 4 Wasserstoffbrückenbindung
- Bildung einer dreidimensionalen hexagonalen Struktur



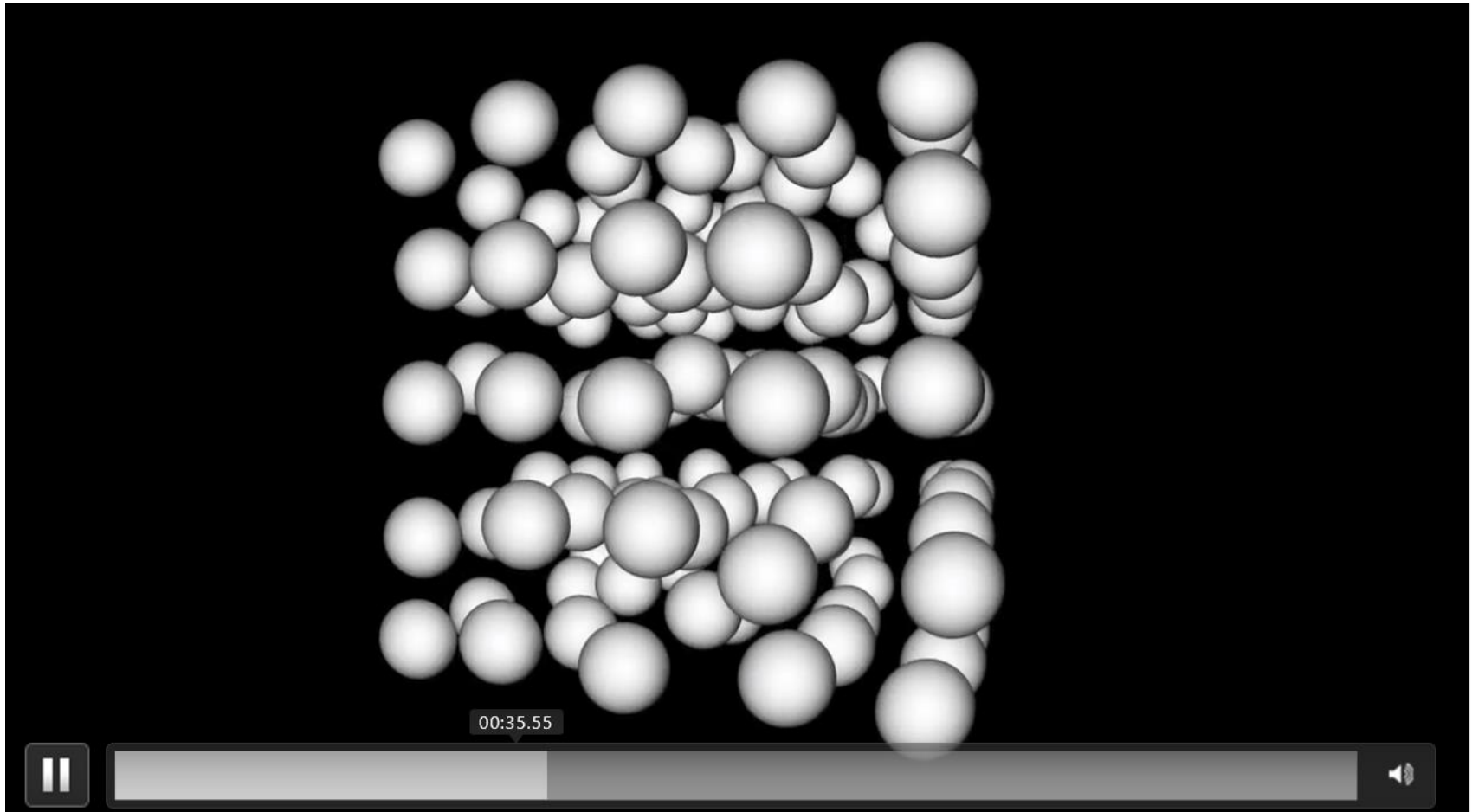
<http://www.snowcrystals.com/science/science.html>

Struktur einer Schneeflocke unter Laborbedingungen



<http://www.snowcrystals.com/science/science.html>

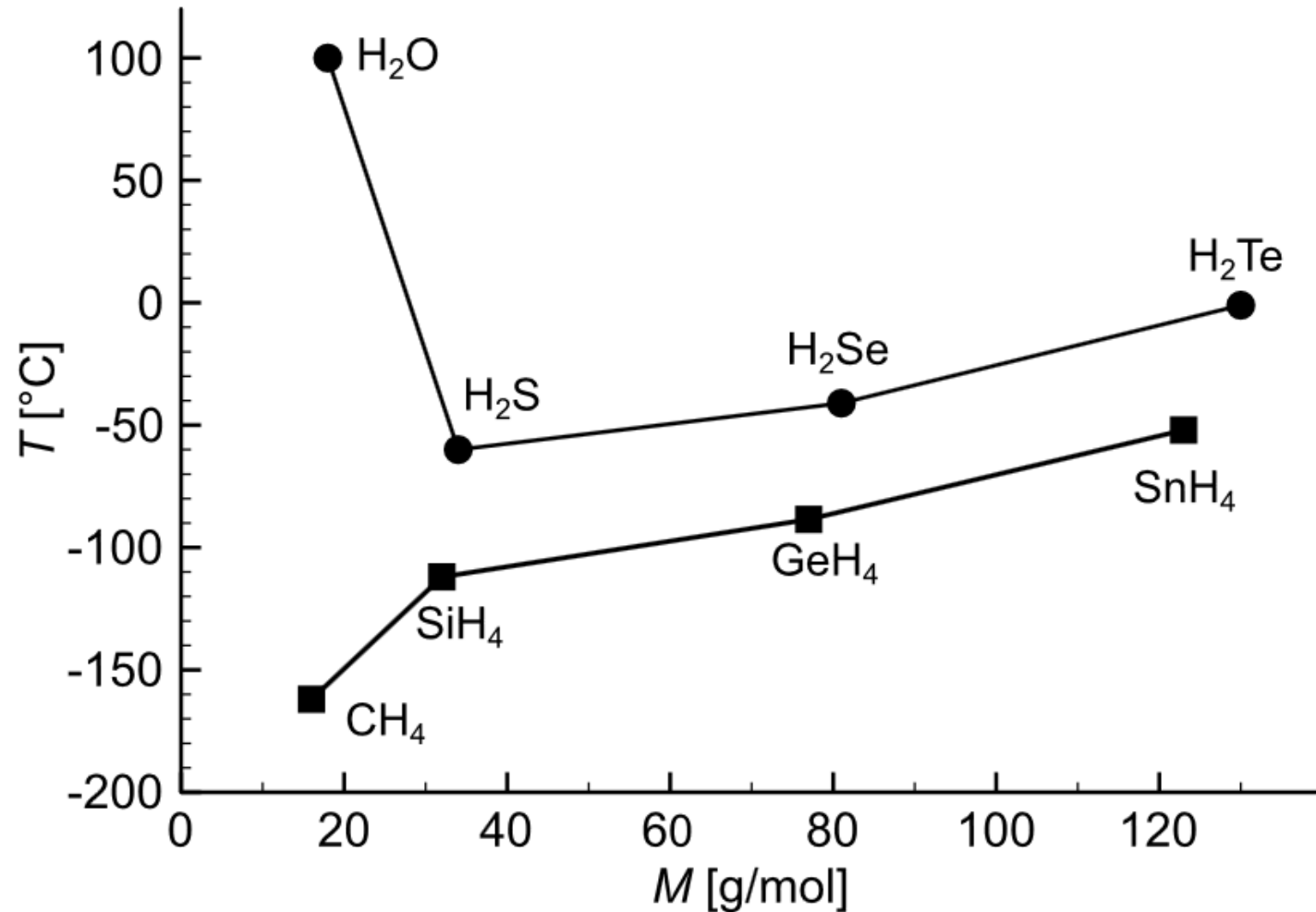
Molekularer Aufbau für unterschiedliche Phasen



Animation

2. Eigenschaften des Wassers in Vergleich zu anderen Stoffen

Siedepunkt von H_2O im Vergleich zu anderen Stoffen



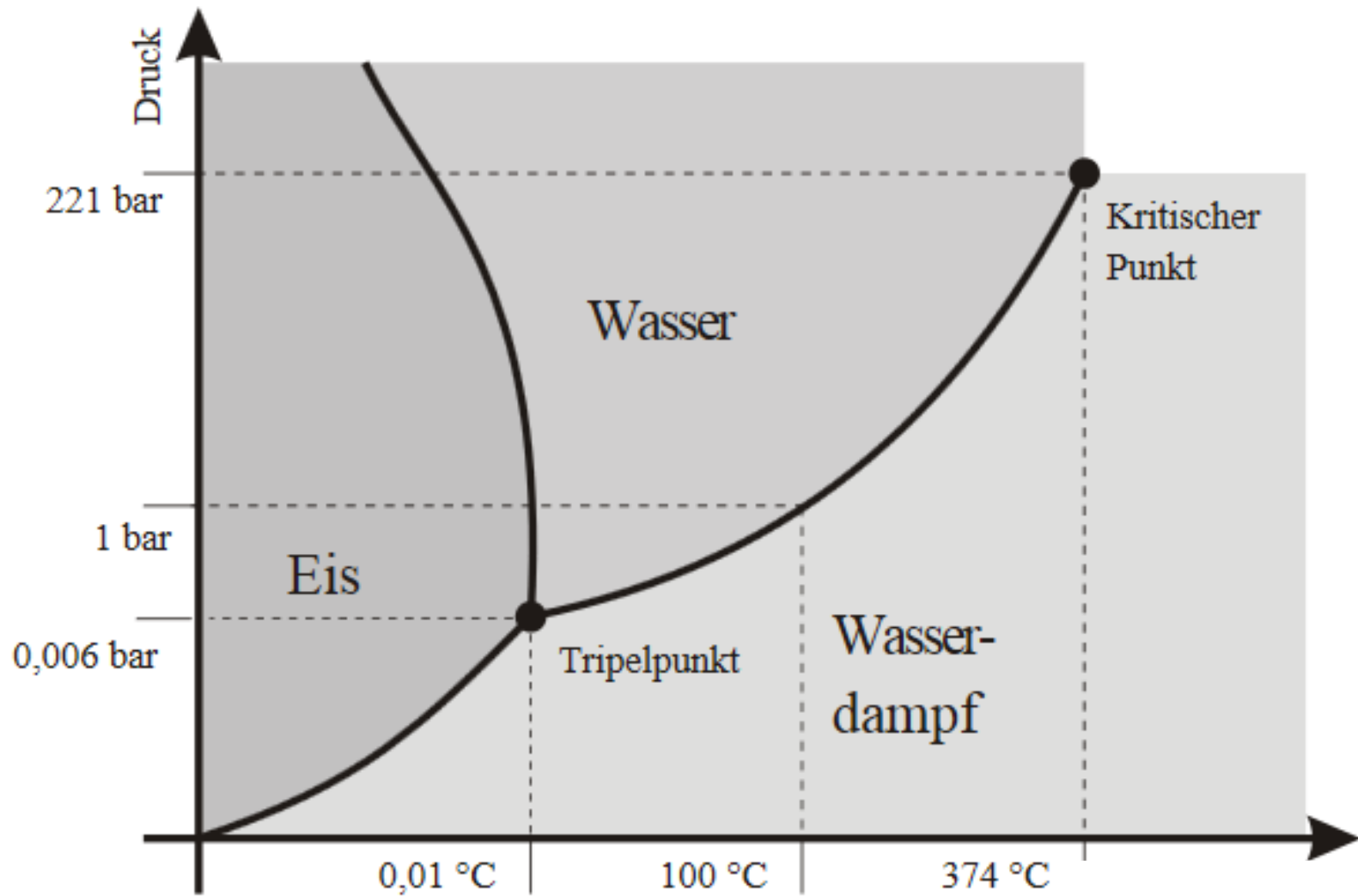
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f5/Sdp-H-Bruecke_H2X.svg

Weitere Eigenschaften von H₂O im Vergleich

Physikalische Eigenschaft	H ₂ O	H ₂ S
Dipolmoment (10 ⁻³⁰ Cm)	6,2	3,2
Schmelztemperatur (°C)	0	-85,5
Siedetemperatur (°C)	100	-60,4
Spezifische Wärme (J/mol)	73,4	34,0
Verdampfungswärme (J/mol)	40,7	18,7
Bildungswärme (kJ/mol)	-286	-22,2
rel. Permittivität	80,1	5,7

3. Phasendiagramm des Wassers

Phasendiagramm des Wassers



<http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>

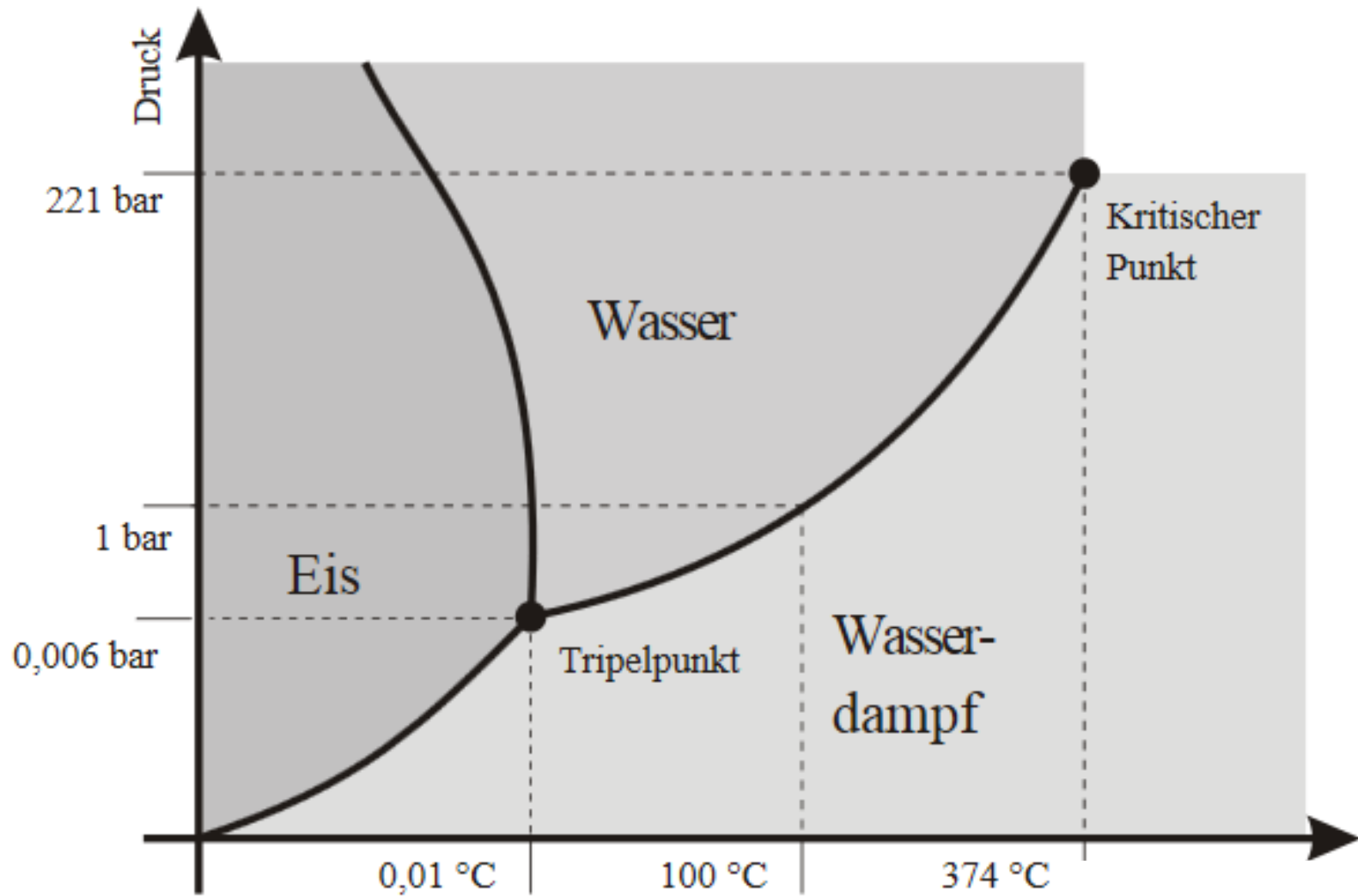
Sublimations- und Siedepunktskurve

- = **Sättigungsdampfdruckkurve** $E(T)$
- **Clausius-Clapeyron-Gleichung**
- **Magnus-Gleichung** als **Annäherung** z. B. für Wasseroberflächen

$$E(T) = 6,112 \text{ hPa} \cdot e^{\left(\frac{17,62 \cdot T}{243,12^\circ\text{C} + T}\right)} \quad -45^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$$

- nichtlineare Zusammenhang (exponentiell)
- **Wasseraufnahmefähigkeit der Atmosphäre steigt um ca. 7% pro 1 °C**
- Globaler Temperaturanstieg – Zunahme von Starkregen erwartet

Phasendiagramm des Wassers



<http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>

Unterkühltes Wasser

Laut dem Phasendiagramm gefriert Wasser unter 0°C und wird dann zu Eis. In der **Atmosphäre** kann aber **Wasser** auftreten, mit einer Temperatur von bis zu **-40°C = Unterkühltes Wasser**

Wie kann das sein?

- **Eiskristallisationskeime** werden für die Bildung von Eis benötigt (Eis-Nukleation).
- Liegen diese nicht vor, dann gefriert das Wasser trotz Abkühlung nicht

Praktische Anwendung (Hagelflieger): „Impfen“ von Gewitterwolken mit **Silberjodid zur Vorbeugung vor Hagelschäden**

Experiment: unterkühltes Wasser



<https://www.youtube.com/watch?v=YVvkGrY24m0>

Die Hagelflieger sind startklar

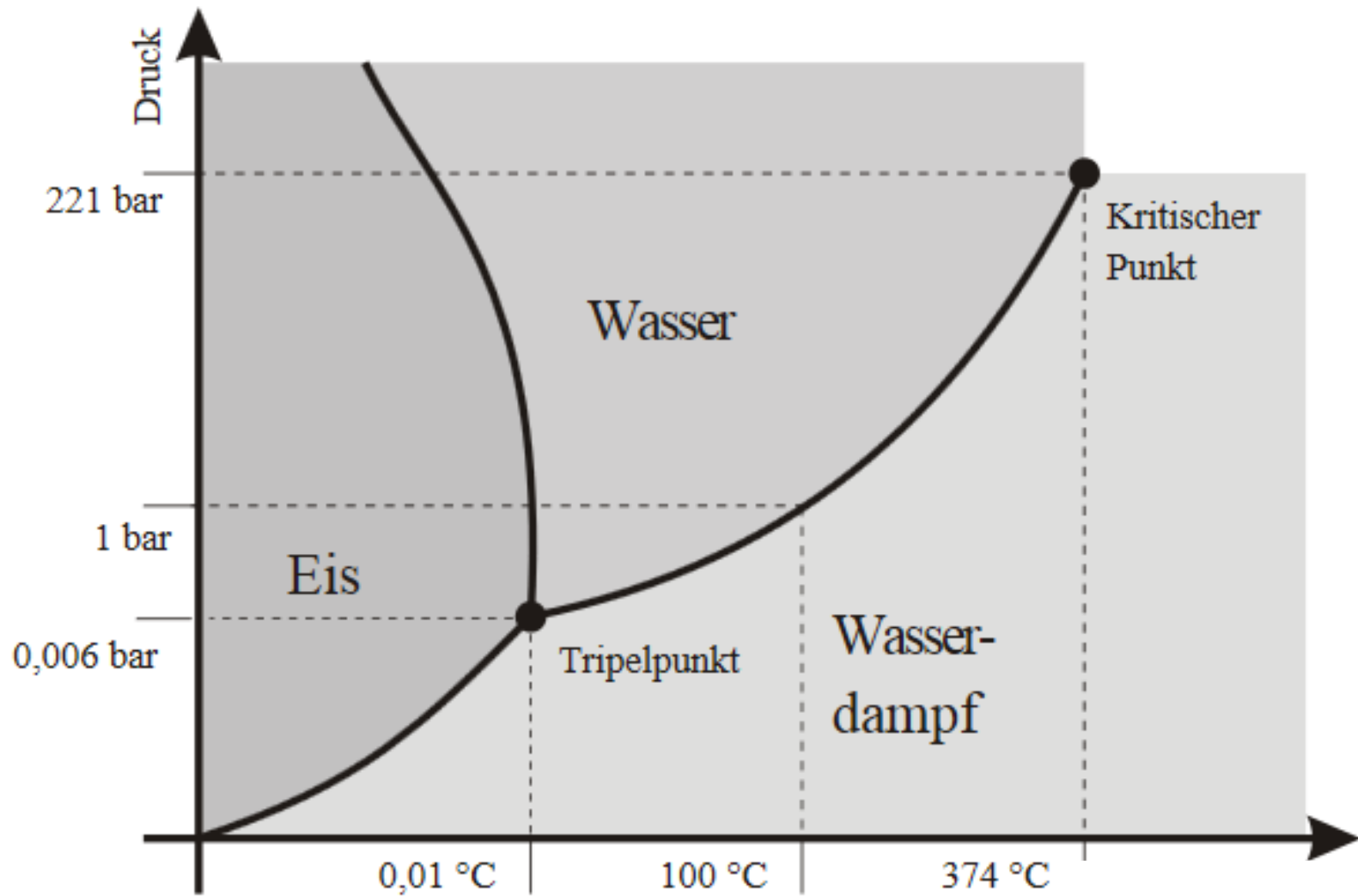
Phillip Weingand 04.05.2017 - 18:53 Uhr



Am Flughafen Stuttgart stehen drei Hagelflieger – hier zündet einer zur Demonstration seinen Rauchgenerator. Foto: Gottfried Stoppel

<https://www.stuttgarter-nachrichten.de/>

Phasendiagramm des Wassers



<http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>

Aggregatzustände von H₂O

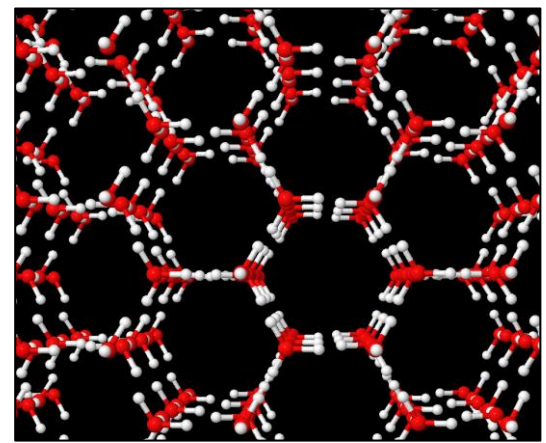
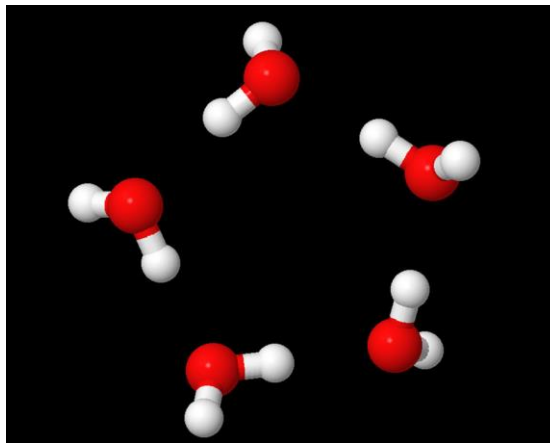
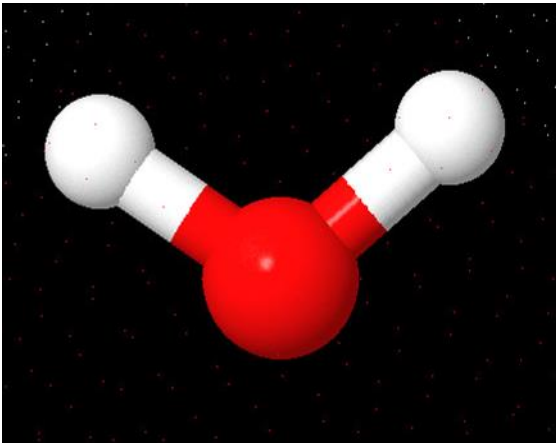
Wasserdampf
(gasförmig)



Wasser
(flüssig)



Eis
(fest)



<https://www.worldofmolecules.com/what-is-a-molecule.html>

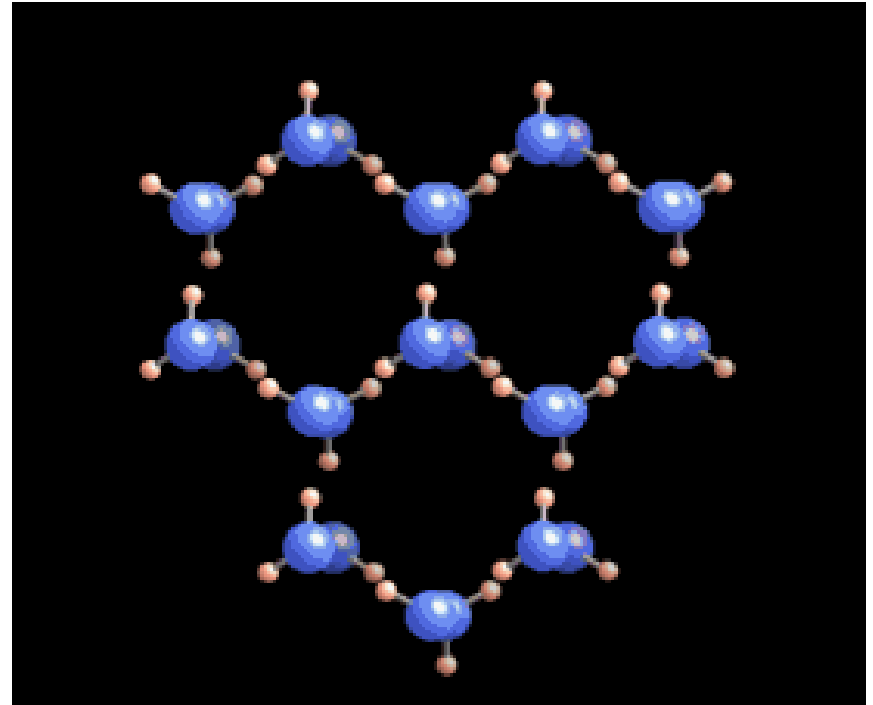
4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Dichteanomalie

Struktur von Eis und Bildung eines Eiskristalls

Beim Gefrieren:

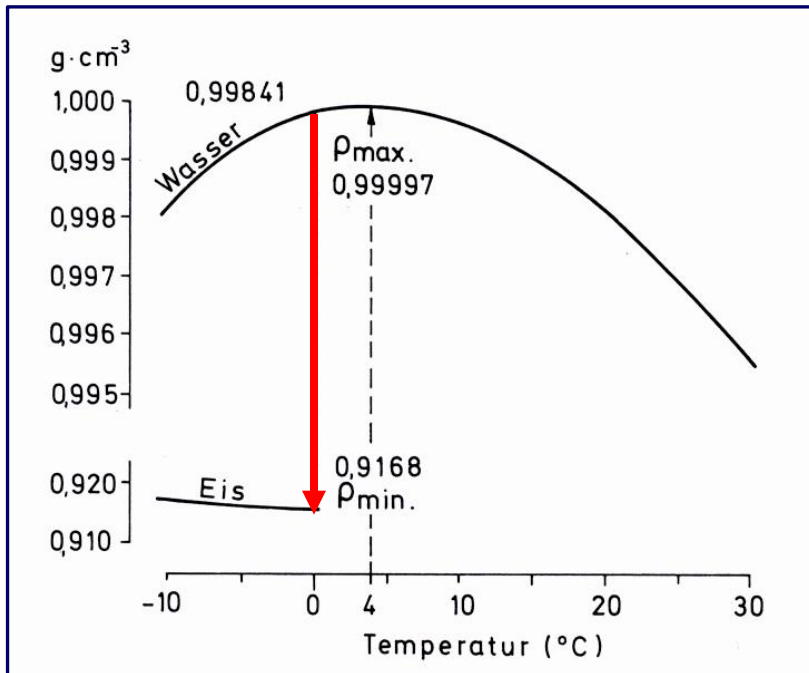
- Bildung von 4 Wasserstoffbrückenbindung
- Bildung einer dreidimensionalen hexagonalen Struktur
- Folge ist eine Volumenvergrößerung und somit Dichteverringering



<http://www.snowcrystals.com/science/science.html>

Dichteanomalie des Wassers

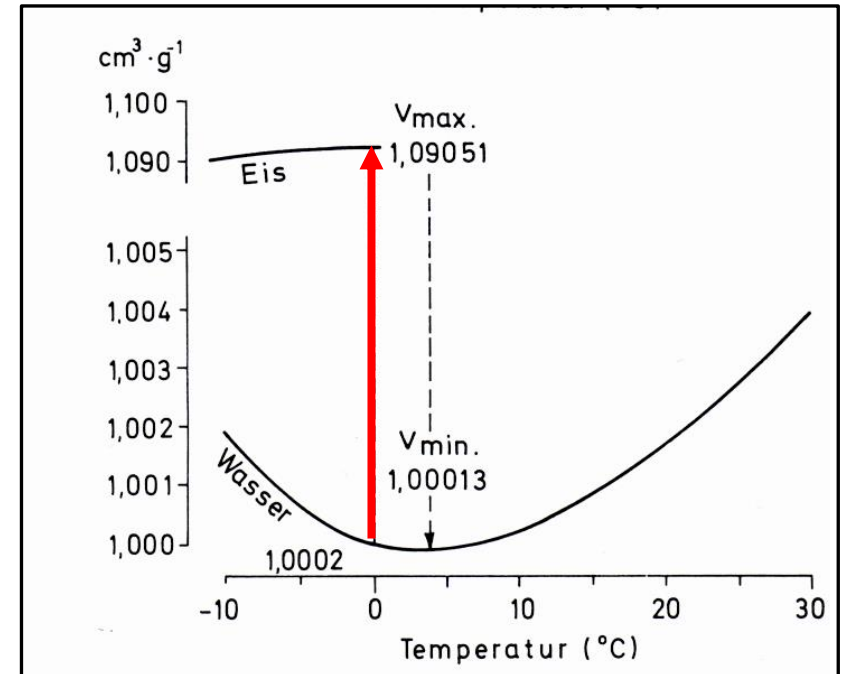
Dichte vs. Temperatur



Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)

Beim Gefrieren nimmt Dichte
sprungartig ab

spez. Volumen vs. Temperatur



Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)

Volumen nimmt
sprungartig zu

Eis schwimmt oben



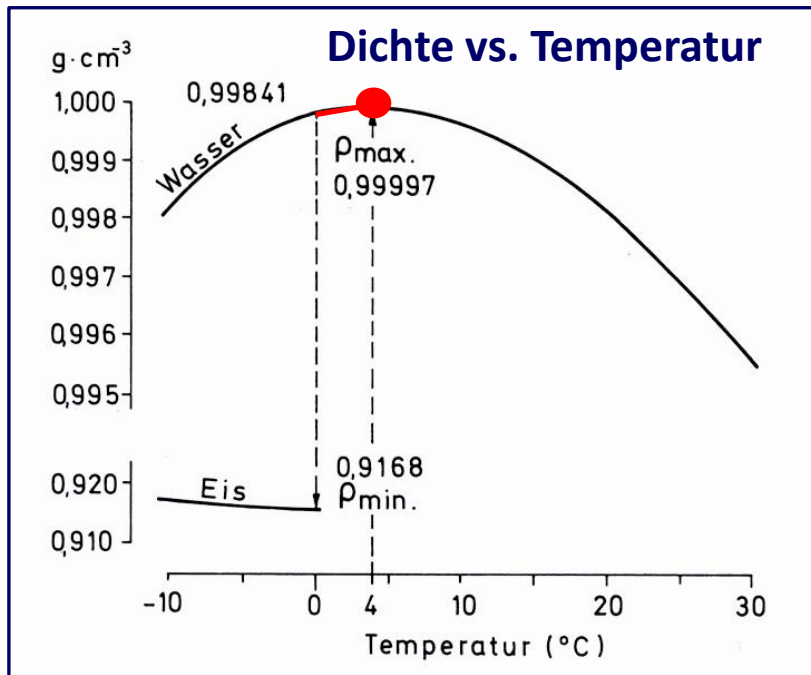
Kryoturbation



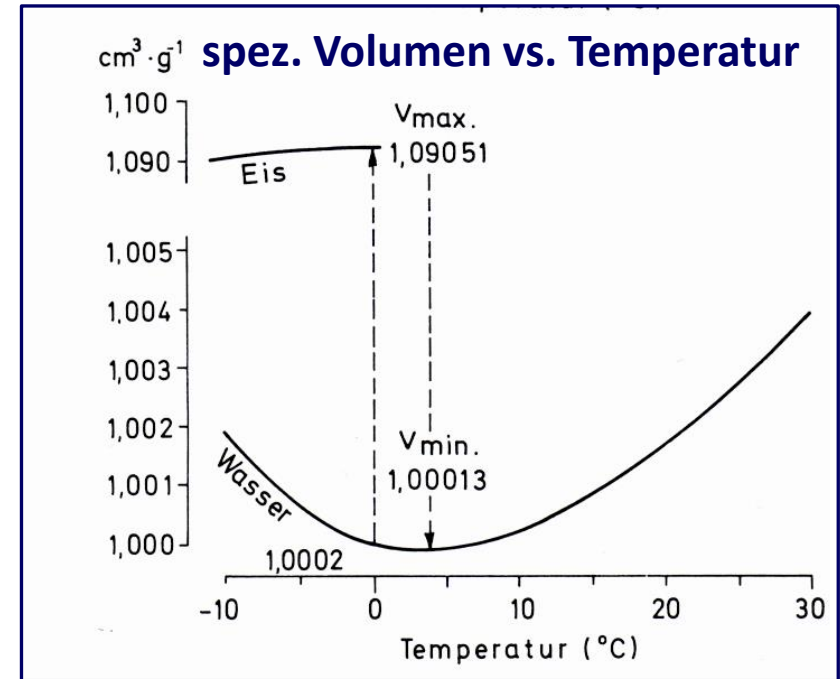
Frostverwitterung



Dichteanomalie des Wassers



Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)



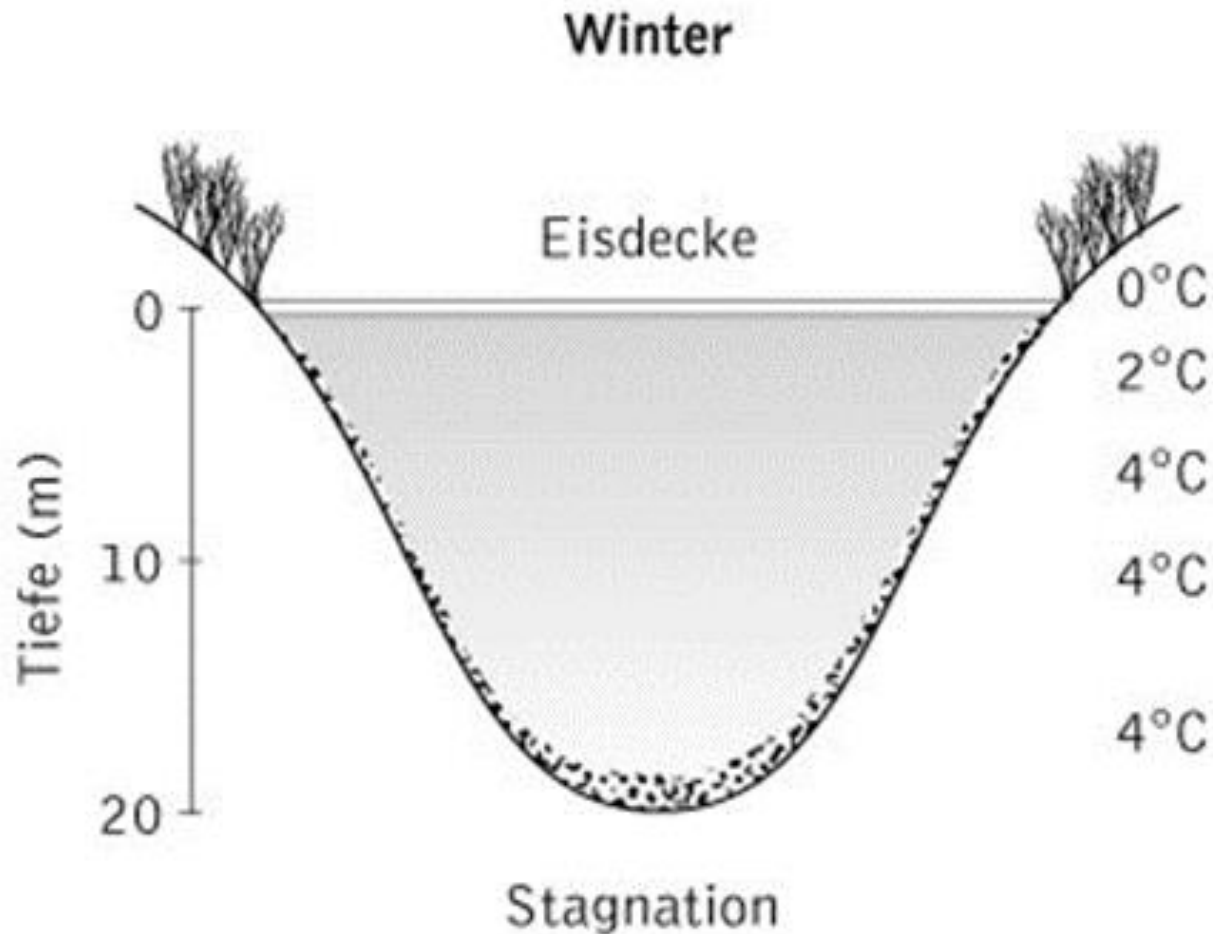
Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)

Bedeutung der Dichteanomalie des Wassers

Welche Effekte resultieren aus der Dichteanomalie?

- Eis schwimmt oben
- Bildung von stabilen und labile Schichtungen in Seen und Ozeanen
 - Seen gefrieren von oben her – Wasserorganismen können überleben
 - Tiefenwasserbildung in Ozeanen nur in kalten Regionen möglich

Schichtung und Seenzirkulation



In Winter schwimmt kaltes Wasser in Seen oben und die Wasserorganismen können überleben

Dichteanomalie und Salzgehalt

Die Dichte von Wasser ist abhängig vom Salzgehalt

Salzgehalt S	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	%
$(\rho - 1) \cdot 1000$	1,0	3,9	7,7	15,3	22,9	30,6	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$T(\rho_{\max})$	3,95	2,85	1,86	-0,31	-2,47	-4,54	$^{\circ}\text{C}$

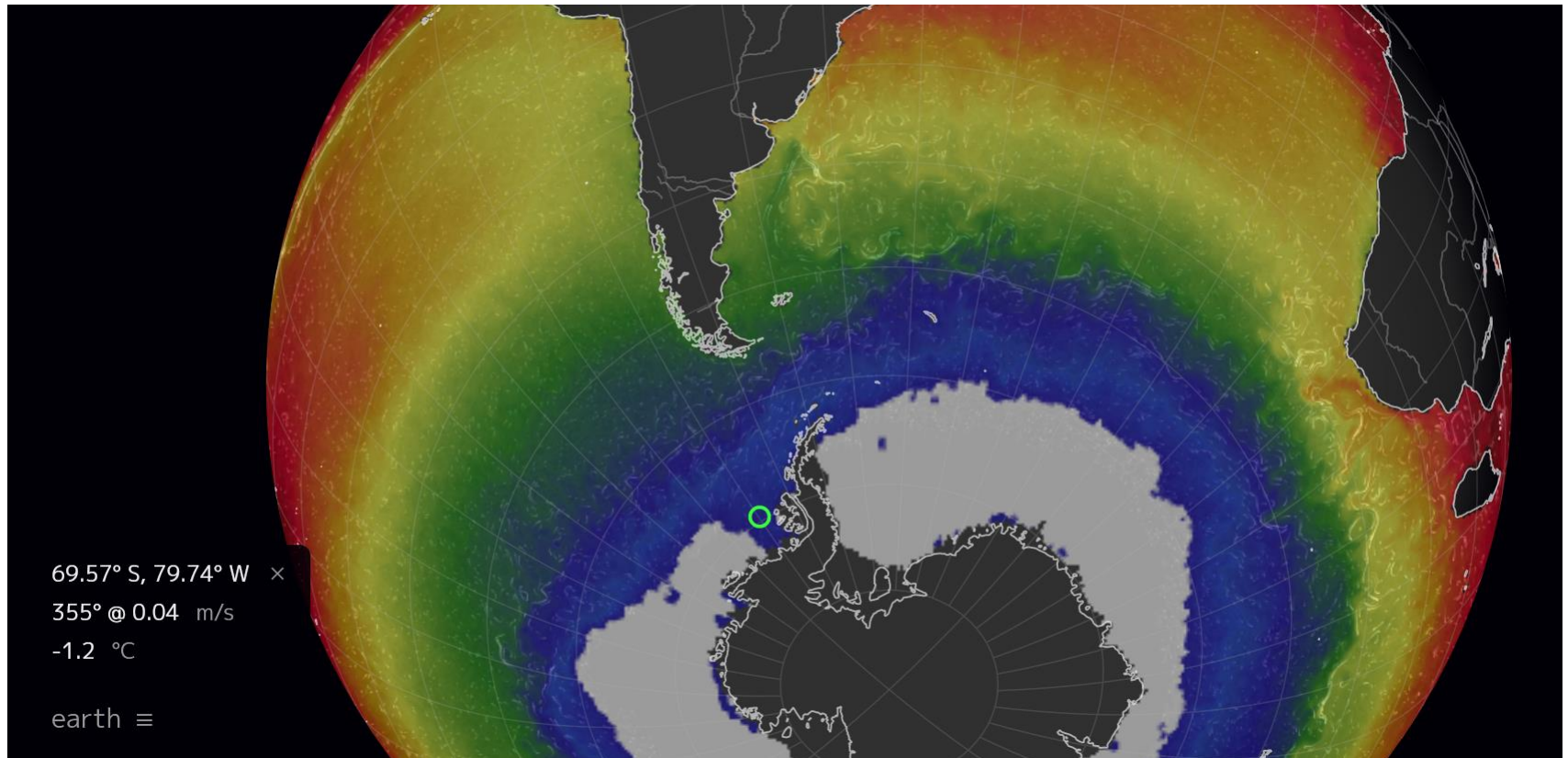
Tabelle 3.8.

Dichte ρ und Temperatur des Dichtemaximums $T(\rho_{\max})$ in Abhängigkeit vom Salzgehalt S .

Baumgartner & Liebscher (1996, S.60)

- deutlicher Effekt für das Maximum der Dichteanomalie (von 4°C zu -4°C)
- Meerwasser (4% Salzgehalt) gefriert daher erst deutlich unterhalb von 0°C
- Tiefenwasserbildung im Ozean sehr bedeutsam

Meeresoberflächentemperatur



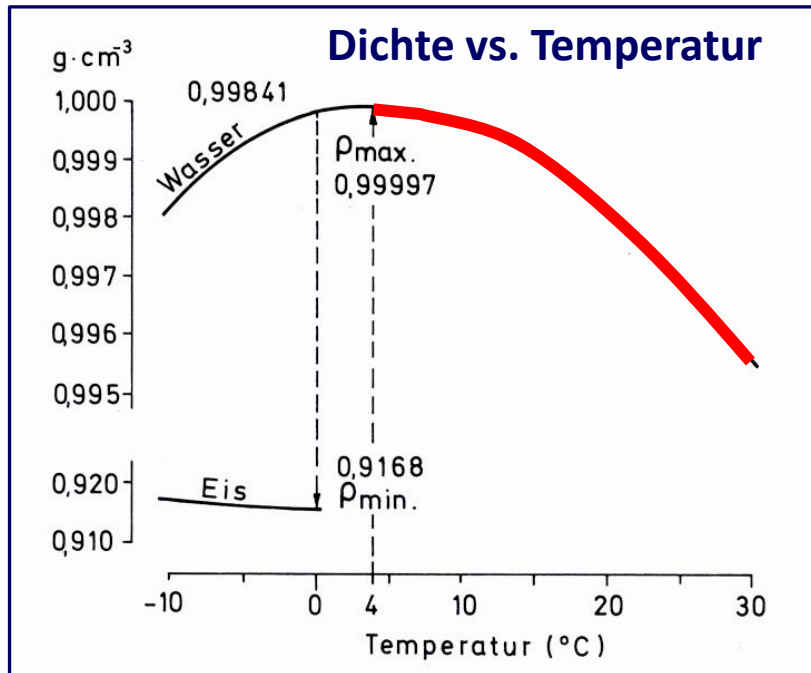
siehe unter <https://earth.nullschool.net> → Ocean → SST (Sea Surface Temperature)

Meeresoberflächentemperatur nahe dem Meereis deutlich unterhalb von 0°C in der Antarktis oder Arktis

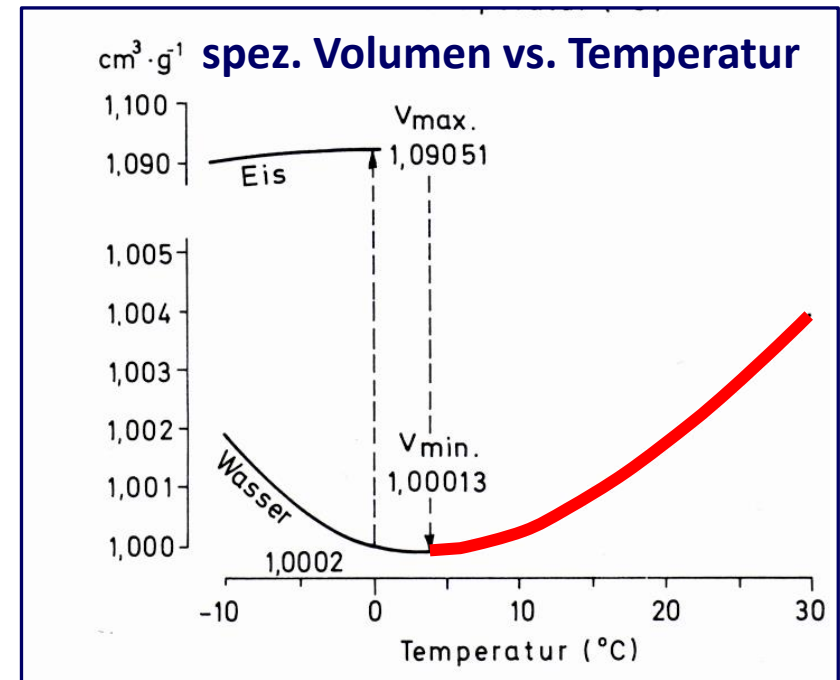
4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Thermische Ausdehnung

Dichteabnahme bei steigender Temperatur



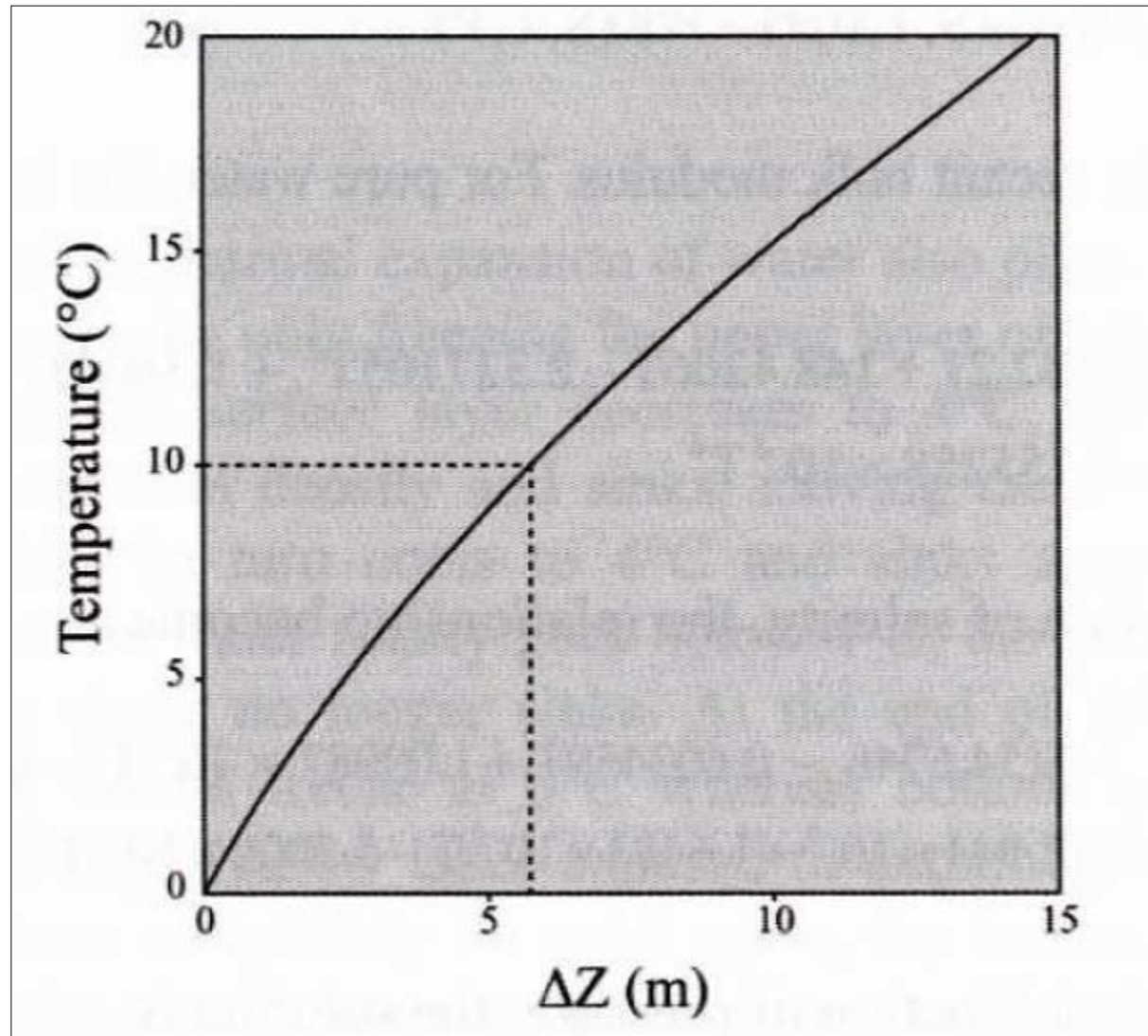
Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)



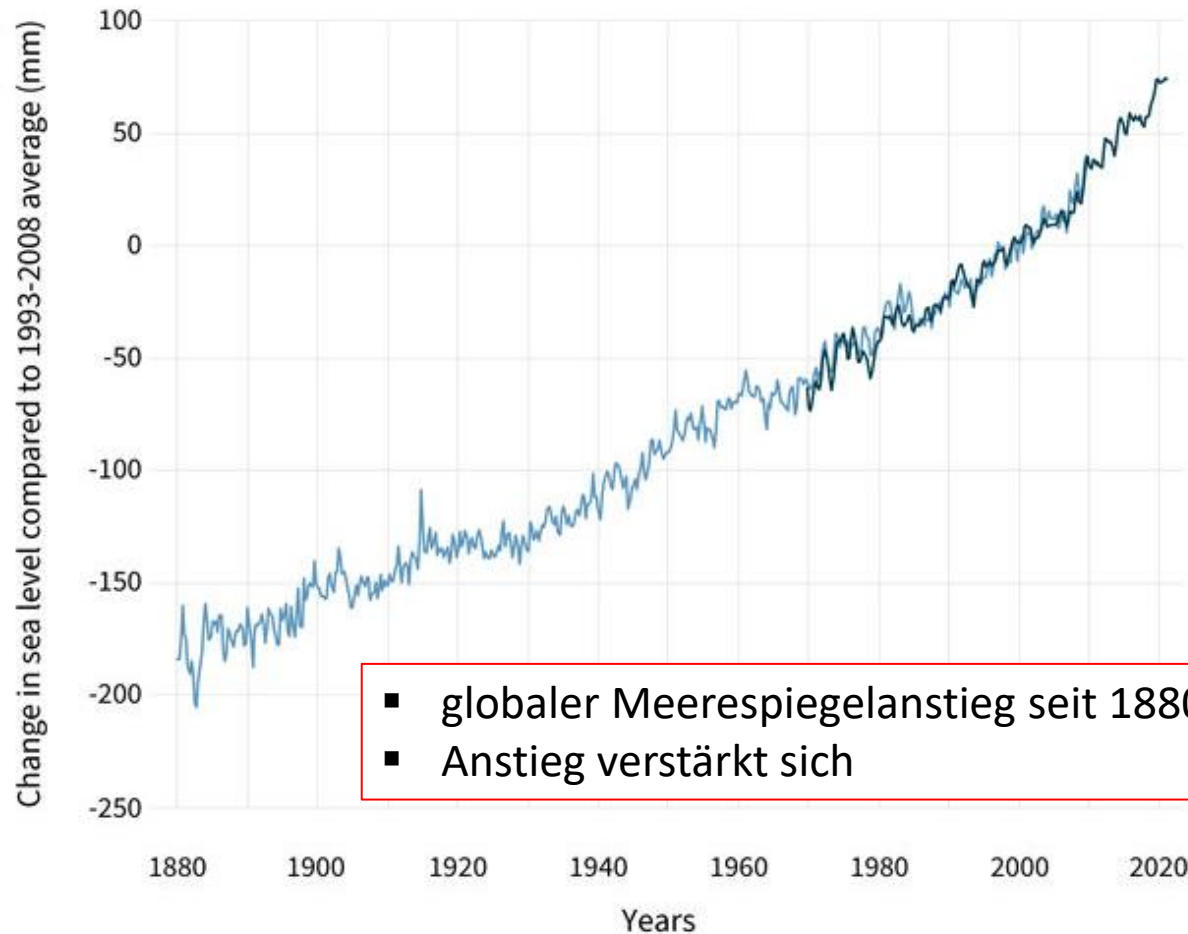
Baumgartner & Liebscher (1996, S.59)

Thermische Ausdehnung (engl. *thermal expansion*) des Wasser ab 4°C → warmes Wasser dehnt sich aus!

Meeresspiegelanstieg durch thermische Ausdehnung



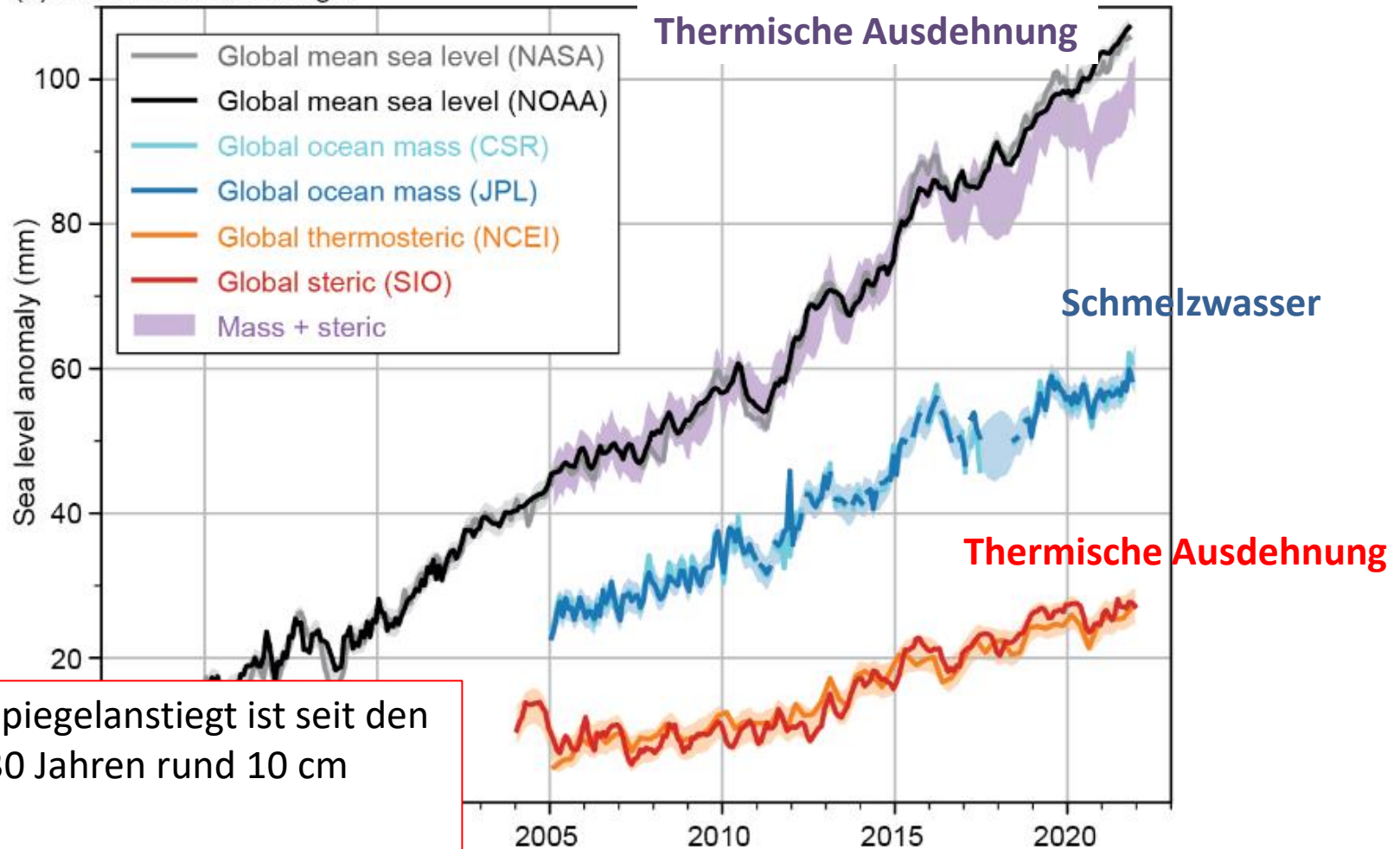
Globaler Meeresspiegelanstieg seit 1880



Seasonal (3-month) sea level estimates from [Church and White \(2011\)](#) (light blue line) and University of Hawaii [Fast Delivery](#) sea level data (dark blue). The values are shown as change in sea level in millimeters compared to the 1993-2008 average.

Meeresspiegelanstieg durch thermale Expansion

(a) Global sea level budget



Meeresspiegelanstieg ist seit den letzten 30 Jahren rund 10 cm

ca. 1/3 zu Lasten der thermischen Ausdehnung des Wassers

4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Oberflächenspannung,
Adhäsion und Kohäsion

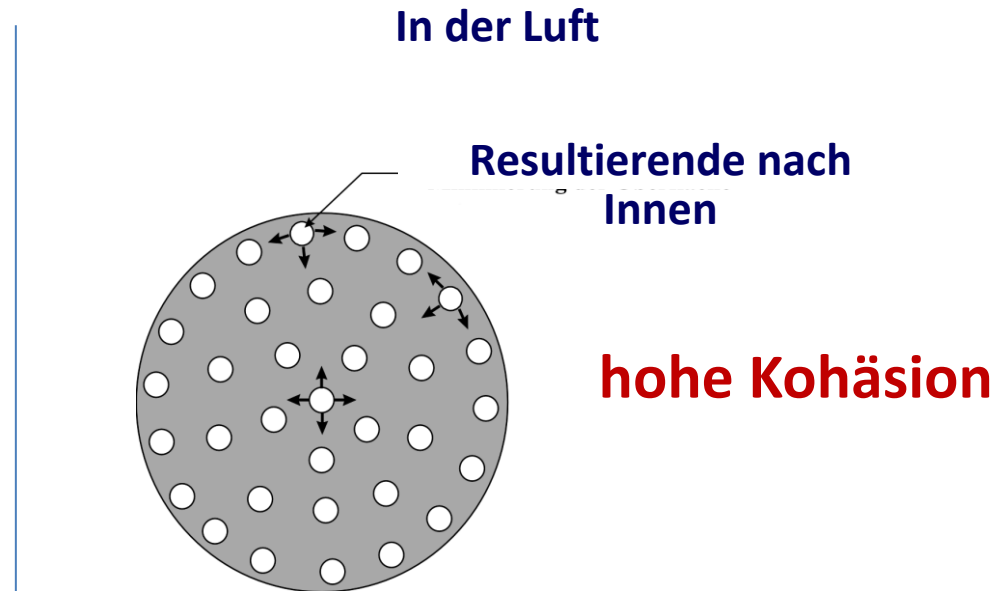
Hohe Oberflächenspannung von Wasser



Anja Kämper: <https://naturfotografen-forum.de/o172822-...Wasserläufer...>

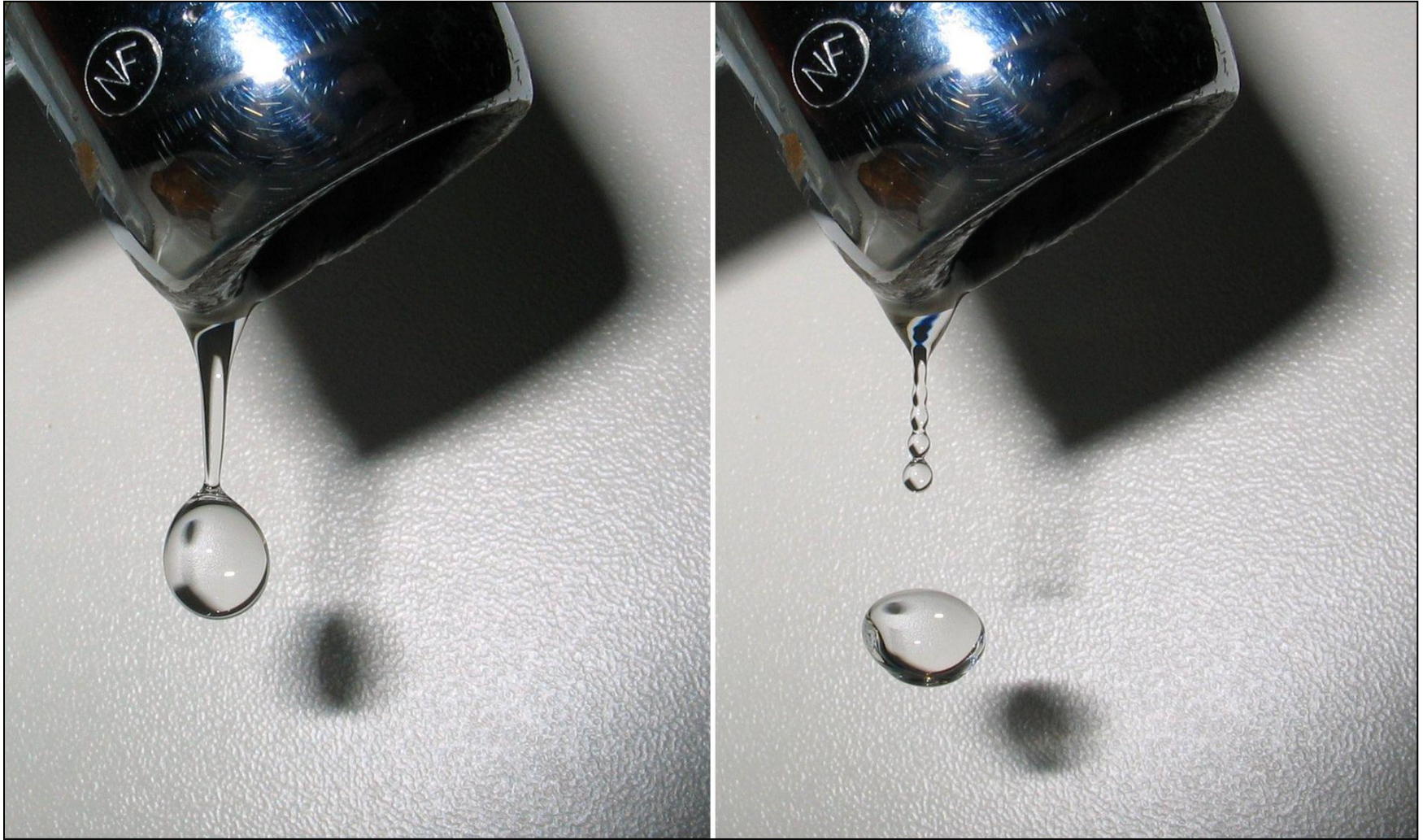
Kohäsion und Oberflächenspannung

Wechselwirkung der Wassermoleküle sorgt für eine **hohe Kohäsion**



- Bildung eines Wassertropfen
- Idealfall Kugel
- Minimierung der Oberfläche
- Energetisch günstigster Zustand

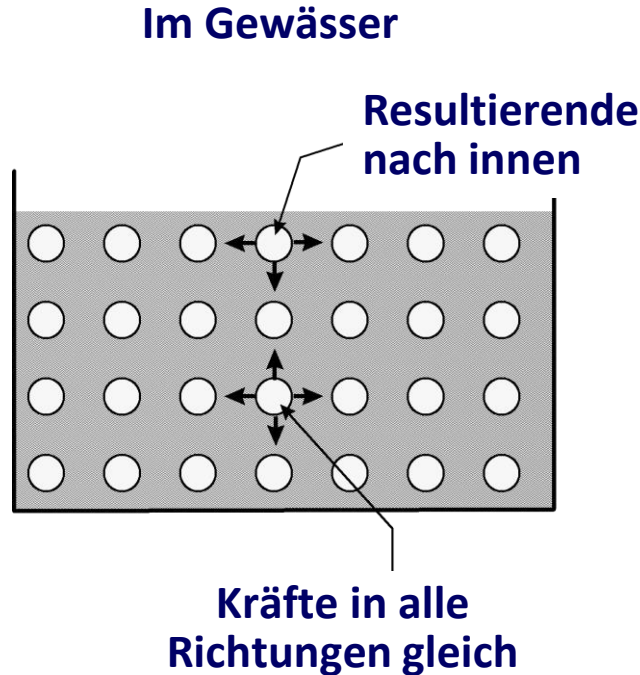
Bildung eines Wassertropfens in Zeitlupe



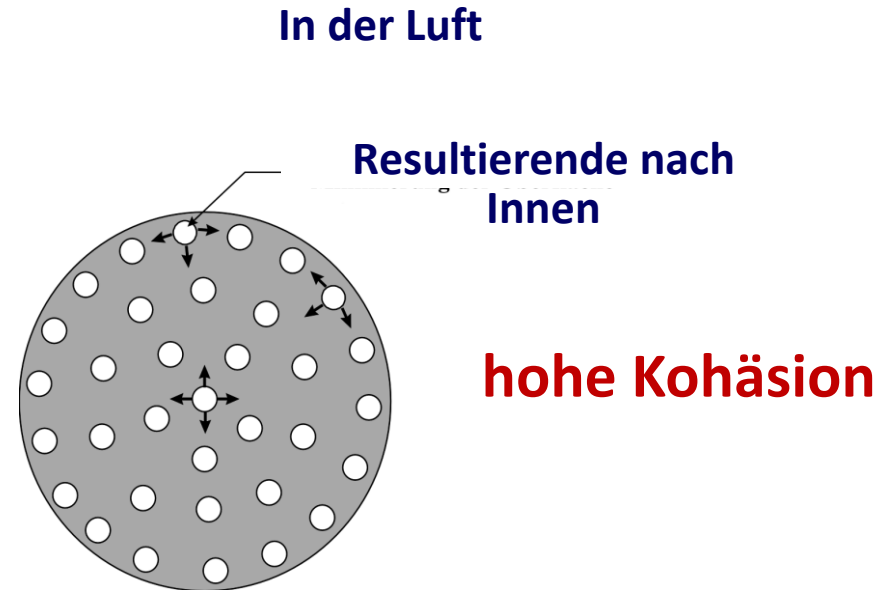
Roger McLassus: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=526228>

Kohäsion und Oberflächenspannung

Wechselwirkung der Wassermoleküle sorgt für eine **hohe Kohäsion**



- Hohe Oberflächenspannung an der Wasseroberfläche
- hohe Viskosität



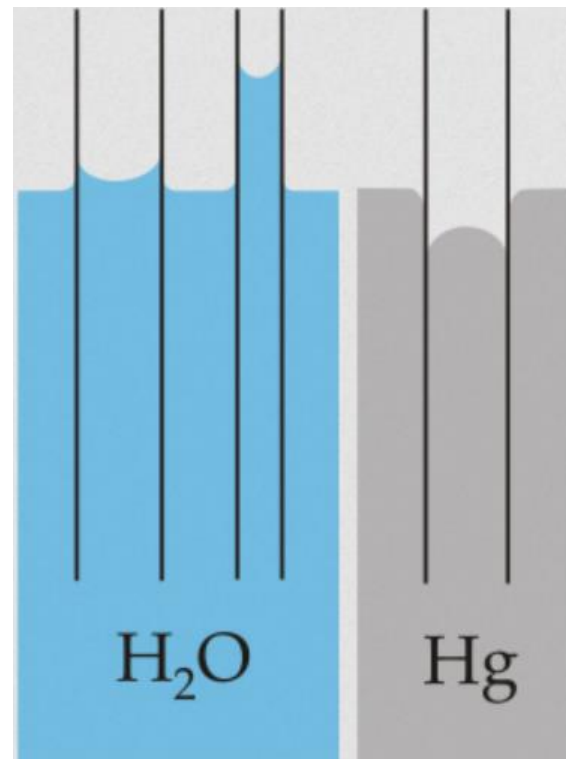
- Bildung eines Wassertropfen
- Idealfall Kugel
- Minimierung der Oberfläche
- Energetisch günstigster Zustand

Adhäsion

Adhäsion (Haftfähigkeit des Wassers)

- Wasser haftet an anderen Stoffen
- Ursache sind wiederum die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H-Atomen des Wasser und den Molekülen des Materials

Adhäsion sorgt für den Aufstieg in Kapillaren in polaren Verbindungen



Wechselwirkung von Kohäsion und Adhäsion

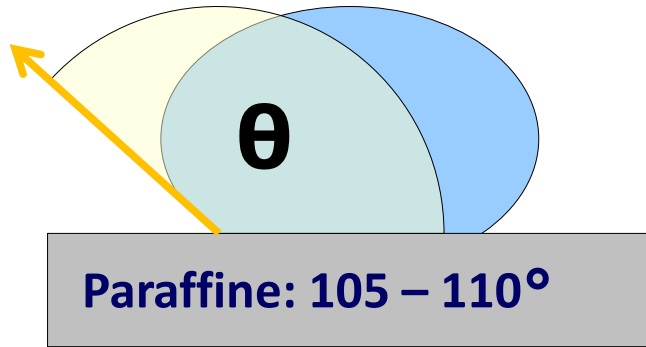


In der Natur

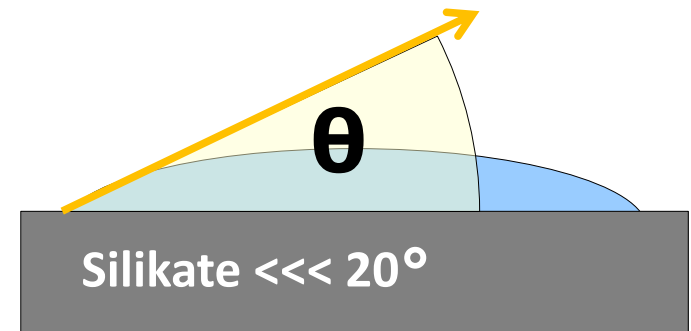
- stetige Wechselwirkung zwischen Kohäsion und Adhäsion
- stark abhängig von der Materialeigenschaft

Wechselwirkung zwischen Kohäsion und Adhäsion

Wasserabweisende (**hydrophobe**) Stoffe
(organisches Material z. B. Pflanzen)



anorganisches Material z. B. Boden



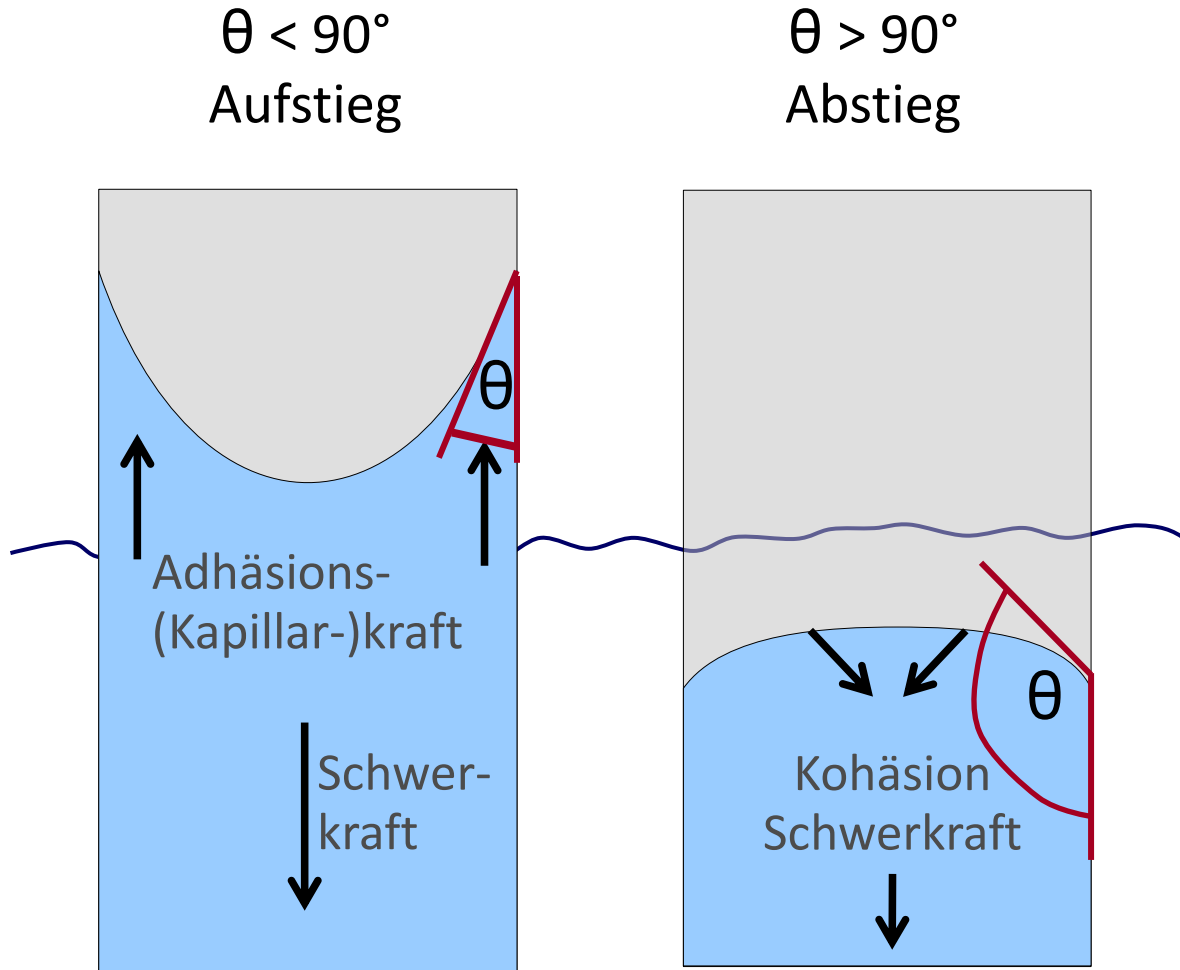
Benetzungswinkel θ ist stark materialabhängig

Benetzungswinkel entscheidet
welche Kraft überwiegt

$\theta < 90^\circ \rightarrow$ Adhäsion > Kohäsion

$\theta > 90^\circ \rightarrow$ Adhäsion < Kohäsion

Effekt des Benetzungswinkels beim Kapillaraufstieg



neben der Adhäsion und der Kohäsion wirkt zudem die Schwerkraft

Berechnung der Höhe des Kapillaraufstiegs

Berechnung der maximalen Höhe des Kapillaraufstiegs des Wassers:

$$h = \frac{\cos\theta \cdot 2\sigma}{\rho \cdot R \cdot g}$$

Θ = Benetzungswinkel [rad]

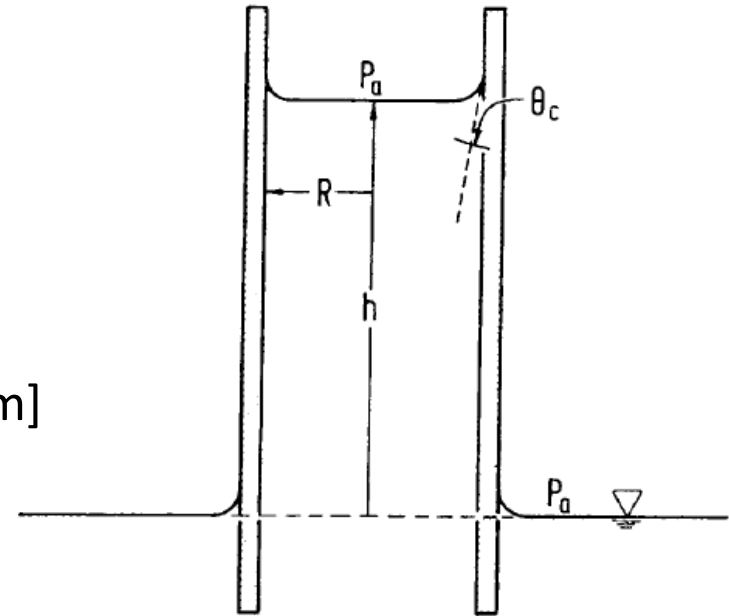
h = Höhe des Kapillaraufstiegs [m]

σ = Oberflächenspannung des Wassers [N/m]

ρ = Dichte des Wassers [kg/m³]

g = Gravitationskonstante [m/s²]

R = Radius der Kapillare



Baumgartner & Liebscher (1996, S.61)

- neben dem Benetzungswinkel ist der Radius der Kapillare entscheidend (sehr variabel z. B. in Böden)

Mechanische Eigenschaften des Wassers

T °C	σ N/cm 10^{-5}	η Pa/s 10^{-3}	κ hPa $^{-1}$ 10^{-9}	v_s m/s
0	75,6	1,78	51,0	1403
5	74,9	1,52	49,6	1426
10	74,2	1,31	45,9	1448
15	73,5	1,40	44,2	1466
20	72,8	1,00	44,5	1483
25	72,0	0,89	46,1	1496
30	71,2	0,80	48,9	1510
50	67,9	0,55	44,0	1544
100	58,9	0,28	47,7	

Baumgartner & Liebscher (1996, S.60)

Tabelle 3.9.

Mechanische Eigenschaften des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur T (nach CRC 1974, D'ANS & LAX 1967, KELL 1967) (σ = Oberflächenspannung, η = absolute (dynamische) Viskosität, κ = Kompressibilität und v_s = Schallgeschwindigkeit bei 750 kHz in destilliertem Wasser).

- Oberflächenspannung wird gewöhnlich als Konstante angesehen, ist aber temperaturabhängig
- Salzgehalt des Wassers verändert auch die Oberflächenspannung
- hoher Salzgehalt erhöht z. B. die Oberflächenspannung (wird nicht in der Tabelle 3.9 gezeigt)

Hohe spezifische Wärme

Physikalische Eigenschaft	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃
Dipolmoment (10 ⁻³⁰ Cm)	6,2	3,2	5,1
Schmelztemperatur (°C)	0	-85,5	-77,8
Siedetemperatur (°C)	100	-60,4	-33,5
spezifische Wärme (J/mol)	73,4	34,0	35,6
Verdampfungswärme (J/mol)	40,7	18,7	23,4
Bildungswärme (J/mol)	-286	-22,2	-46,1
rel. Permittivität	80,1	5,7	14,9

4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Wärmekapazität

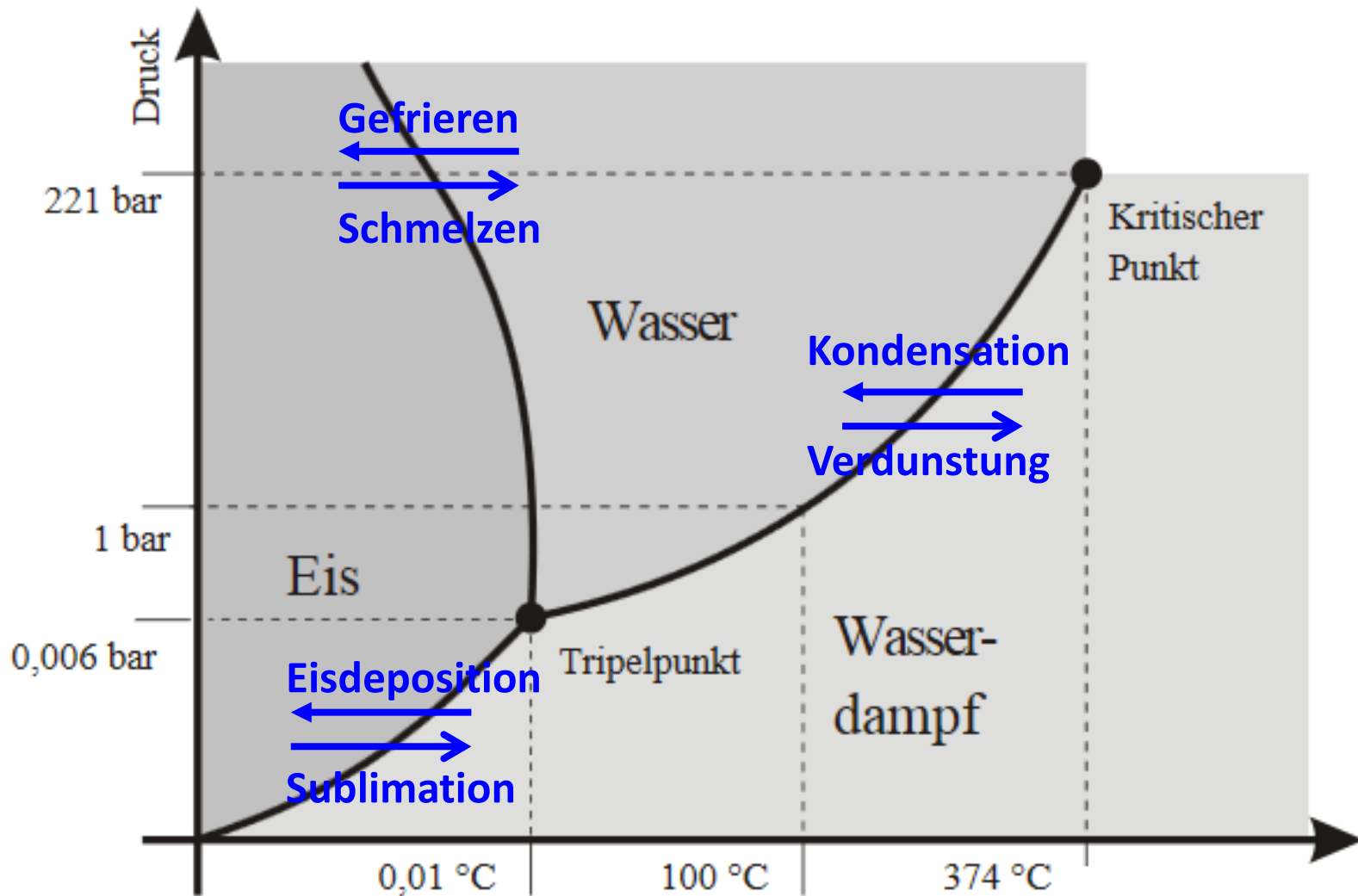
Hohe spezifische Wärme im Vergleich zu Luft

Eigenschaft	Wasser	Luft	Faktor
spezifische Wärme [kJ/kgK]	4.2	1.01	4.2
Volumenwärmekapazität [J/cm ³ K]	4.2	0.0013	3231

Welche Effekte ergeben sich aus der hohen Wärmeaufnahmefähigkeit von Wasser?

- Wasser dient als Wärmespeicher und -übermittler → maritimes und kontinentales Klima / Golfstrom als „Heizung“ für Europa
- Wasser ist Treiber für lokale und regionale Windsysteme
- Schwankung der Meerestemperatur → großräumige und langanhaltende Klimaschwankungen wie El Nino und La Nina auslösen

Prozesse bei Phasenübergängen und Energiebedarf



<http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>

Kondensieren: Bildung von Tau



Eisdeposition: Reif

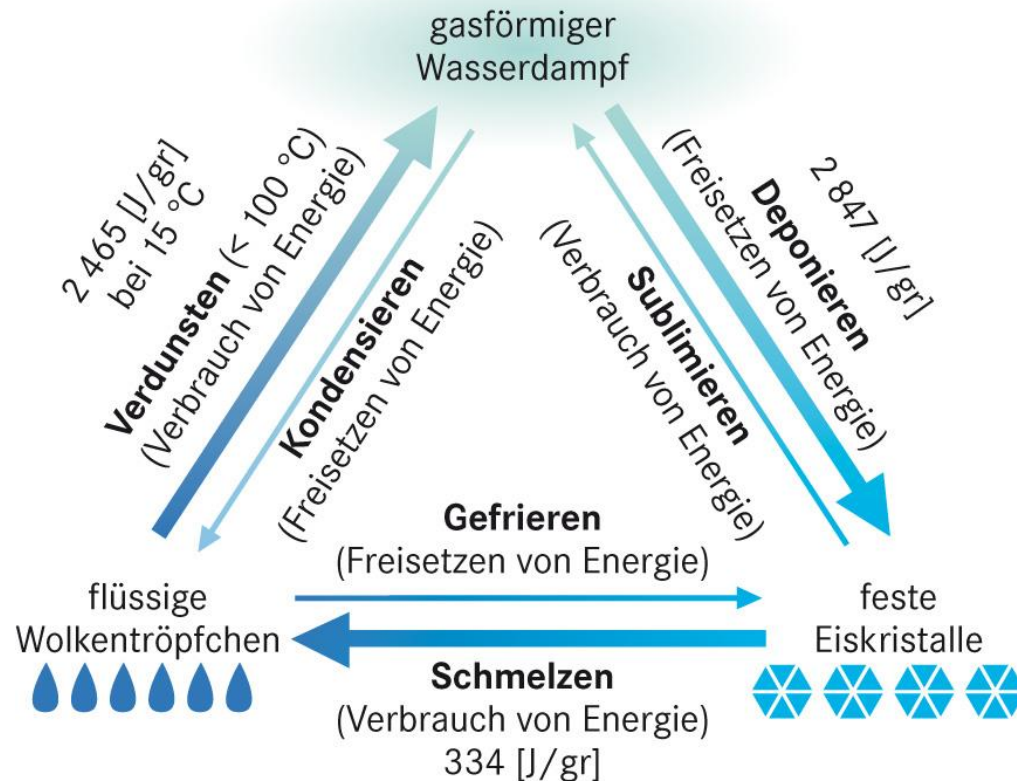


https://de.wikipedia.org/wiki/Reif_%28Niederschlag%29

Eisdeposition: Bildung von Reif



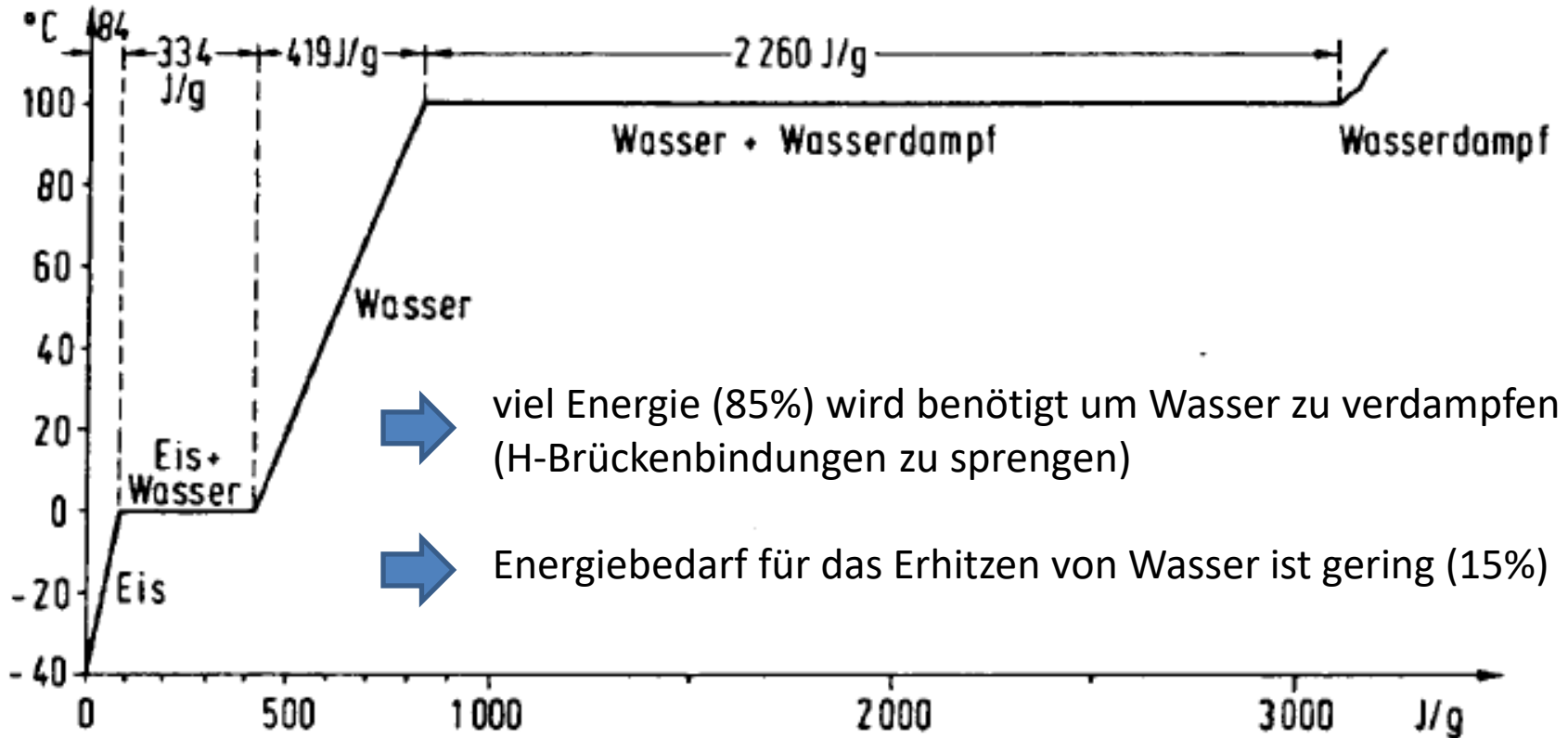
Der Energiebedarf bei Phasenübergängen



Aus Gebhardt/Glaser/Radtke/Reuber: *Geographie*. 1. Aufl., © 2007 Elsevier GmbH

- hoher Energiebedarf bei Phasenübergängen (insbesondere von flüssig/fest zu gasförmig)
- Wasser- und Energiehaushalt sind eng miteinander verknüpft

Was sind die Ursachen des hohen Energiebedarfs?



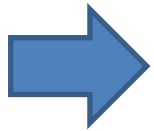
aus Baumgartner & Liebscher (1996, S.54) nach Dingman (1984)

4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- hohe elektrische Leitfähigkeit
& Selbstdissoziation

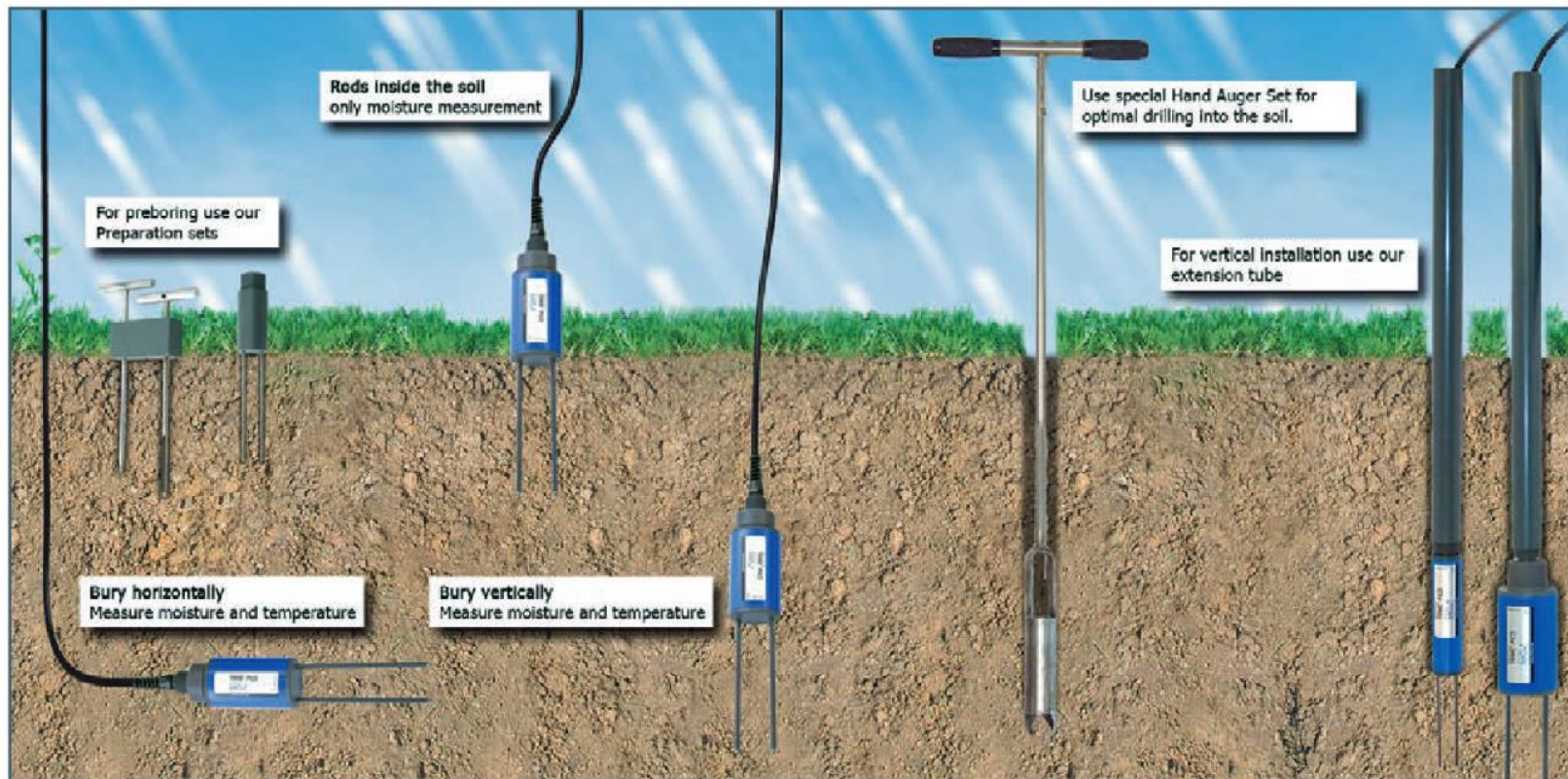
Hohe elektrische Leitfähigkeit

Physikalische Eigenschaft	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃
Schmelztemperatur (°C)	0	-85,5	-77,8
Siedetemperatur (°C)	100	-60,4	-33,5
spezifische Wärme (J/mol)	73,4	34,0	35,6
Verdampfungswärme (J/mol)	40,7	18,7	23,4
Bildungswärme (J/mol)	-286	-22,2	-46,1
rel. Permittivität	80,1	5,7	14,9
Dipolmoment (10 ⁻³⁰ Cm)	6,2	3,2	5,1



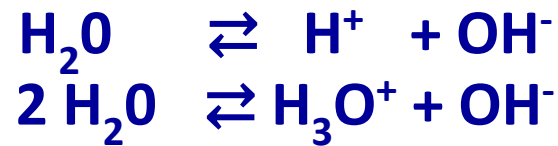
hohe elektrische Leitfähigkeit von Wasser

Bodenfeuchtemessung mittels TDR-Verfahren



IMKO (2020): Feuchtemessung in der Agrartechnik, Hydrologie und Bewässerung, https://www.imko.de/wp-content/uploads/2020/08/Boden_01-2020_small.pdf

Selbstdissoziation / pH-Wert



OH^- = Hydroxid-Anion

H^+ = Wasserstoff-Kation

H_3O^+ = Oxonium-Kation (protoniertes Wasser)

bei 22°C: 1l reines Wasser: 0,0000001 g H^+
1l reines Wasser: 0,0000001 mol H^+

pH-Wert = $-\log [\text{H}^+ \text{ in mol/l}]$

z.B.: $\log_{10} (0,0000001) = -7 = \text{pH } 7 = 10^{-7} \text{ mol/l}$

pH	0 - 4	5 - 6	7	8 - 10	12 - 14
Reaktion	stark sauer	schwach sauer	neutral	schwach basisch	stark basisch

Regenwasser (5,6)

saurer Regen (4,2 – 4,8)

reines Wasser (7)

4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Lösungsvermögen

Hohes Lösungsvermögen von Wasser

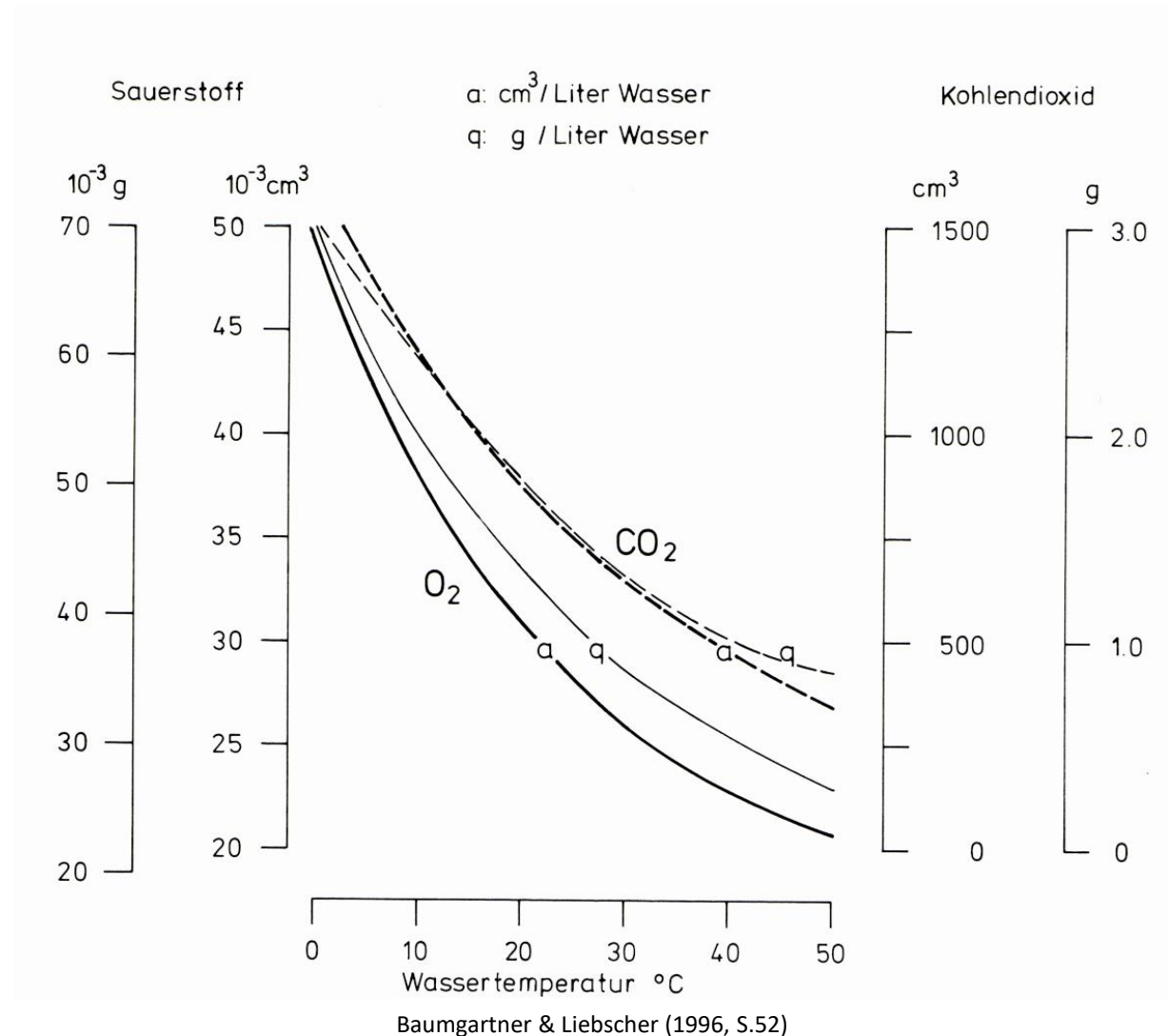
- insbesondere für Ionenverbindung wie bei Salzen aber auch für gasförmige Stoffe (O_2 und CO_2)
- z. B. NaCl: 360 g/l bis Sättigung bei $0^\circ C$
- Folge: physikalische und chemische Eigenschaften des Wassers ändern sich z. B.
 - Volumenänderungen bzw. Dichteänderung
 - Wärmeumsatz z. B. bei NaCl negative Lösungswärme (Abkühlung); während bei $CaCl_2$ (Frostschutzmittel) eine Erwärmung stattfindet
 - Veränderung des Siedepunktes und Schmelzpunktes: gesättigte NaCl-Lösung gefriert erst bei ca. $-22^\circ C$
 - Dampfdruckänderungen: Kondensation und Verdunstung werden beeinflusst

Lösungsvermögen bei Gasen

bei 1000hPa
und 0°C:

H₂ 0,022 Vol%
N₂ 0,024 Vol%
O₂ 0,049 Vol%
CO₂ 1,713 Vol%

Volumenverhältnis
Gas/Wasser



Suspension und Emulsion

- Lösungen sind einphasige Systeme, Wasser kann aber auch Feststoffe oder Flüssigkeiten enthalten
- Zwei-Phasensysteme
 - Suspension: fest-flüssig; Wasser und Schwebstoffe
 - Emulsion: flüssig-flüssig, Wasser und Öl
- Sedimentation: Transport von sehr hohen Mengen an Schwebstoffen möglich
- Schwebstoffe verringern die Lichtzufuhr: Einfluss auf optische Eigenschaften des Wassers

Hohe Schwebstoffkonzentration



4. Die besonderen Eigenschaften des Wassers

- Optische Eigenschaften

Optische Eigenschaften

Bedeutsame optische Eigenschaften

- Strahlungstransmission (Strahlungsabsorption) von Wasser und Wasserdampf
- Strahlungsreflexion an der Wasseroberfläche
- Lichtbrechung an der Grenzfläche Wasser/Luft
- Strahlungsstreuung im Wasser

abhängig: Wellenlänge der Strahlung, Einfallswinkel und Schwebstoffen im Wasser

Strahlungsabsorption von Wasser in Gewässern

- Wasser ist ein für Strahlung durchlässiges Medium
- Strahlung wird durch Absorption und Streuung in Abhängigkeit der Wassertiefe verringert
- Berechnung der Strahlungsabsorption (Lambert-Beer'schen Gesetz):

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-a \cdot z}$$

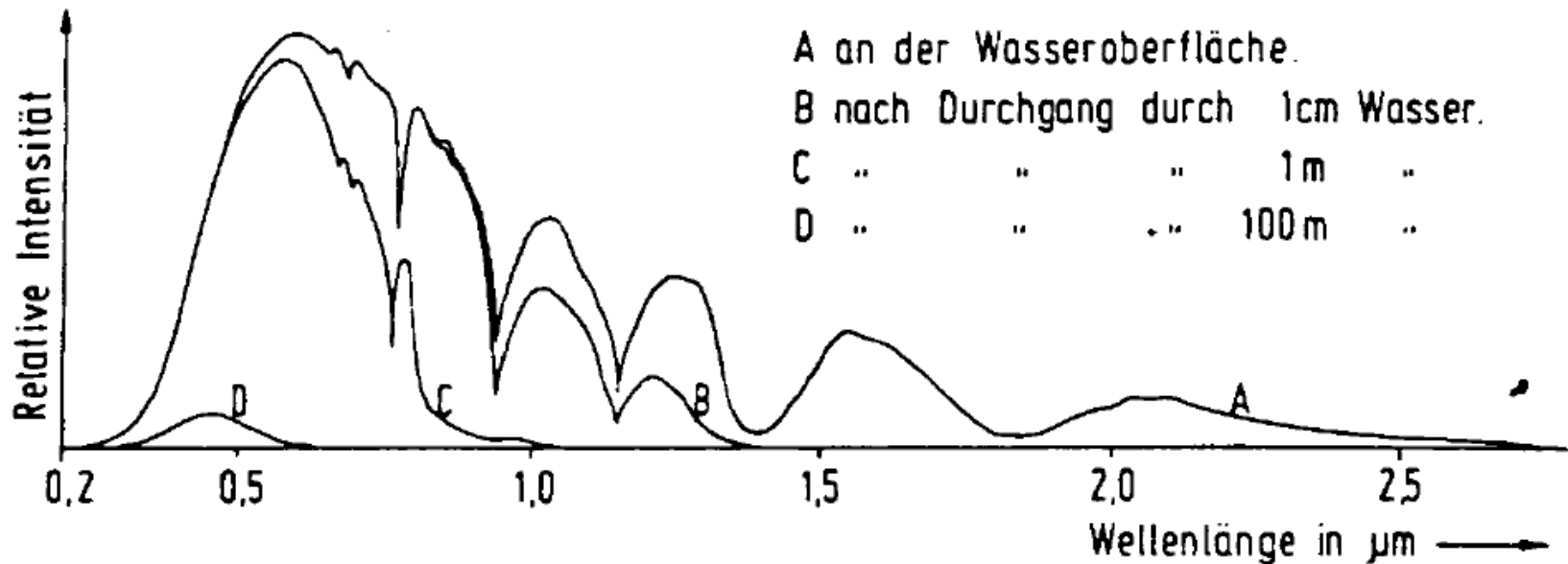
$I(z)$ = Strahlungsdichte für die Wassertiefe z

I_0 = Strahlungsdichte an der Wasseroberfläche ($z = 0$)

a = Absorptionskoeffizient (von Medium abhängig)

z = Wassertiefe

Strahlungsabsorption des Wassers in Seen



von Schmid (1908) aus Baumgartner & Liebscher (1996, S.71)

- schon nach wenigen Zentimeter ist der gesamte langwellige Bereich verschwunden
- kurzwellige Strahlung dringt deutlich tiefer ein

Strahlungsabsorption durch Wasserdampf

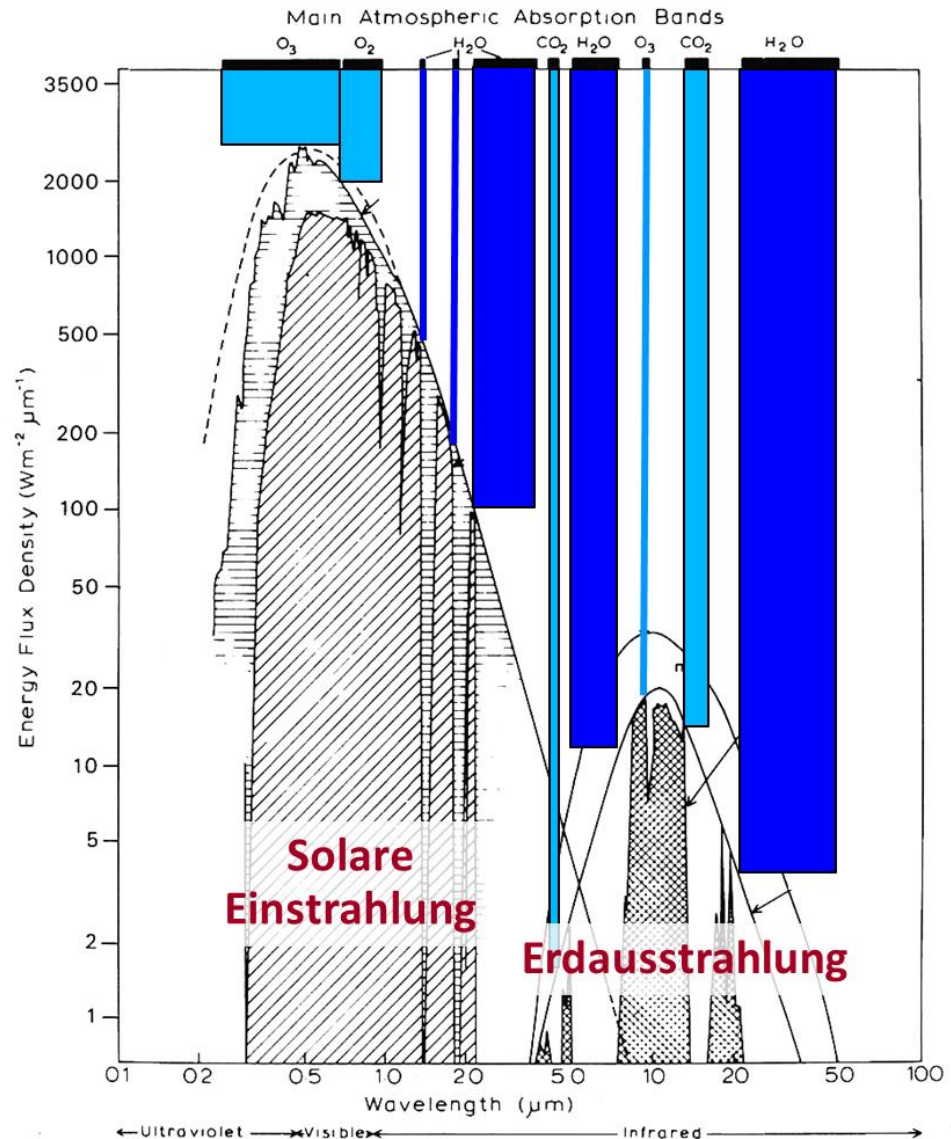
Strahlungsabsorption durch Wasserdampf

Dunkelblau:

Absorptionsbänder
des Wasserdampfes

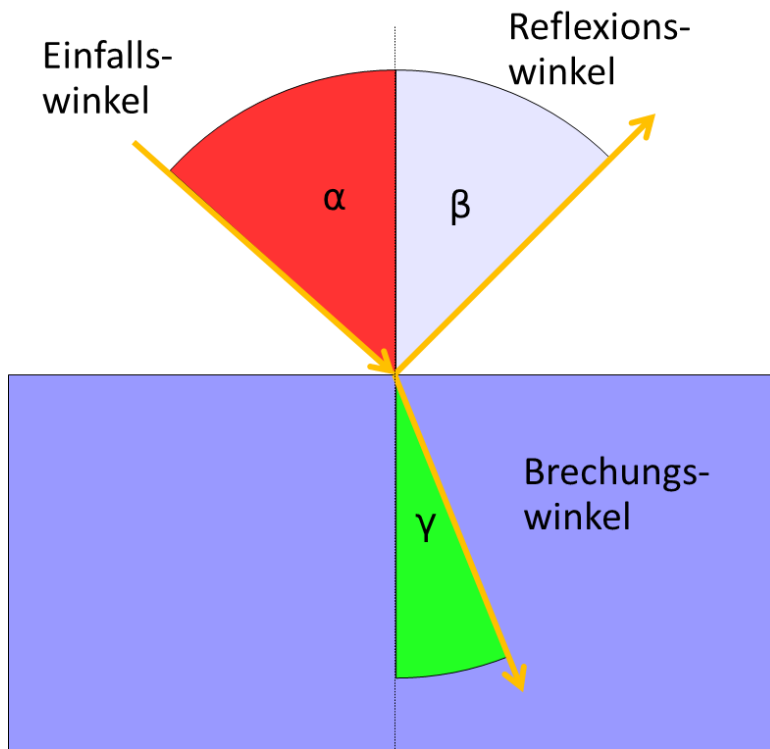
Hellblau:

Absorptionsbänder
von O_3 und CO_2

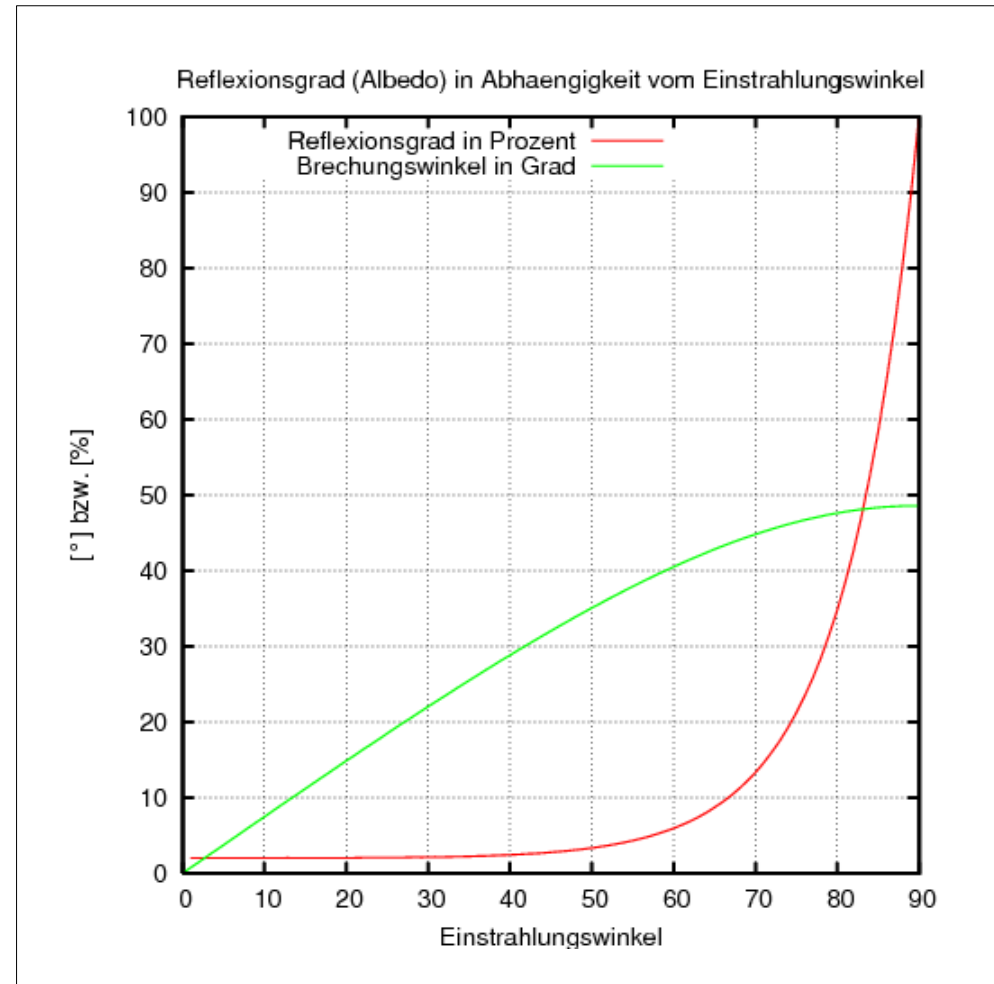


Optische Eigenschaften – Reflexion und Brechung

Albedo von Wasser in Abhängigkeit vom Einfallswinkel



$$Refl = 0.5 \cdot \left(\frac{\sin^2(\alpha - \gamma)}{\sin^2(\alpha + \gamma)} + \frac{\tan^2(\alpha - \gamma)}{\tan^2(\alpha + \gamma)} \right)$$



Optische Eigenschaften – Reflexion



Optische Eigenschaften – Brechung



Wasser als Stoff



<https://www.chemieseiten.de/>

Vielen Dank

Dr. Jan Bliefernicht
Lehrstuhl für Regionales Klima und Hydrologie
Institut für Geographie
Universität Augsburg