

1. Physikalische Eigenschaften des Wassers

1.1 Allgemeines

Wasser ist das am häufigsten vorkommende Molekül der Biosphäre. In fast all seinen physikalischen Eigenschaften ist Wasser entweder einzigartig oder befindet sich zumindest bei einem Extremwert des Eigenschaftsbereichs. Seinen ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften liegt seine einzigartige Chemie zugrunde. Auf diese chemischen und physikalischen Besonderheiten wiederum ist die biologische Bedeutung des Wassers zurückzuführen; Wasser ist das Medium der chemischen Reaktion des Lebens.

Tabelle 1.1 gibt einen ersten Ueberblick über die physikalischen Besonderheiten von Wasser. Auf die meisten der dort erwähnten Eigenschaften werden wir in diesem Kapitel ausführlich zu sprechen kommen. Im Zentrum steht dabei die sehr spezielle Form der sogenannten **Zustandsgleichung** von Wasser, d.h. der Funktion, welche die Dichte als Funktion des Druckes, der Temperatur und der Salinität beschreibt. Ebenfalls wichtig für die Rolle von Wasser in der Umwelt sind seine spezifische und latente Wärme.

1.2 Dichte von reinem Wasser

Die Dichte ist definiert als der Quotient von Masse und Volumen (Dimension $M L^{-3}$). Die Dichte von Wasser ist nicht nur druck- und temperaturabhängig (wie diejenige aller Substanzen), sondern hängt auch von der exakten chemischen und physikalischen Zusammensetzung des Wassers ab. Auch für destilliertes Wasser muss man die genaue Isotopenzusammensetzung (insbesondere die Häufigkeit von 2H (Deuterium) und ^{18}O) kennen und wissen, ob das Wasser gasfrei (bzw. luftfrei) ist. Eine gute Uebersicht findet man in F.J. Millero, A. Gonzales und G.K. Ward, J. Mar. Res. 34, 61-93 (1976). Für Seen relevant ist auch die Arbeit von C.T.A. Chen und F.J. Millero "Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range" (Limnol. Oceanogr. 31, 657-662 (1986), siehe Anhang A1).

Tab. 1.2 gibt eine Uebersicht von Dichte und thermischem Ausdehnungskoeffizient α von Wasser als Funktion der Temperatur. Die grösste Dichte besitzt Wasser bei einer Temperatur von $3.98^\circ C$ ($\rho = 999.972 \text{ kg m}^{-3}$).

Tab. 1.1: Einige ausserordentliche physikalische Eigenschaften von Wasser (nach: The Open University, volume "Seawater": Its Composition, Properties and Behaviour, S. 6)

Eigenschaft	Vergleich mit anderen Substanzen	Implikationen für Geosphäre und Biosphäre
Spezifische Wärme (auf die Masse bezogen)	Grösser als diejenige aller anderen relevanten natürlichen Flüssigkeiten und Festkörper	Schützt die Umwelt vor extremen Temperaturschwankungen. Transport von Wärme in der Hydrosphäre, vor allem im Meer, ist gross und klimarelevant.
Latente Schmelzwärme	Grösser als für alle Substanzen ausser NH ₃ .	Stabilisierung der Umgebungstemperatur beim Schmelzpunkt durch Gefrieren und Auftauen.
Latente Verdampfungswärme	Grösser als für alle Substanzen	Die Verdampfungswärme ist entscheidend für die Regulierung der Umgebungstemperatur. Unterschiede zwischen Tag und Nacht werden verkleinert.
Thermische Ausdehnung	Wasser hat eine Temperatur max. Dichte oberhalb des Gefrierpunktes (Temperatur-Anomalie). Für Meerwasser verschwindet die Anomalie.	Süsswasserseen sind unterhalb 4°C invers geschichtet und können so gefrieren.
Oberflächenspannung	Maximal unter allen Flüssigkeiten	Wichtig für die Physiologie der Zelle, bestimmt die Tropfenbildung.
Lösungsvermögen	Gross	Für viele biologische und chemische Prozesse wichtig.
Wärmeleitfähigkeit	Am grössten unter allen Flüssigkeiten	Relevant für kleine Skalen (z. B. Zelle). Über grosse Distanzen dominiert der Wärmetransport durch Advektion.
Molekuläre Viskosität	Relativ klein im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten.	Fliesst bei gegebenem Druckgradient relativ gut.
Transparenz	Relativ gross	Im sichtbaren Bereich ist die Lichtabsorption relativ klein, nicht so im Infrarot und UV. Dies ermöglicht die Photosynthese auch in grosser Wassertiefe.

Tab. 1.2: Dichte und thermische Ausdehnung von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck^{a)}, berechnet nach Chen und Millero (1986)

T [°C]	Dichte $\rho(T)^b$ [kg·m ⁻³]		Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T,p)$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]			
	p = 0	p = 0	p = 20	p = 50	p = 100	p = 180
0	999.839	-68.00	-60.64	-49.59	-31.18	-1.72
1	999.898	-50.09	-43.03	-32.43	-14.78	13.48
2	999.940	-32.77	-26.00	-15.85	1.08	28.17
3	999.964	-16.01	-9.53	0.20	16.42	42.37
4	999.972	0.22	6.43	15.75	31.27	56.11
5	999.964	15.96	21.90	30.81	45.66	69.42
10	999.700	87.99	92.70	99.76	111.52	130.35
15	999.100	150.89	154.55	160.05	169.21	183.86
20	998.204	206.76	209.58	213.79	220.82	232.07
25	997.045	257.17	259.33	262.55	267.93	276.54

a) Der hydrostatische Druck p [bar] ist an der Wasseroberfläche null

b) Dichte bei einem Luftdruck von 1013 mbar.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α ist definiert durch

$$(1.1) \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad [K^{-1}]$$

Da ρ oberhalb $T_{\rho_{\max}} = 3.98^\circ\text{C}$ mit T abnimmt, ist α dort positiv, für $T < T_{\rho_{\max}}$ negativ und bei der Temperatur maximaler Dichte ($T_{\rho_{\max}}$) null. α und $T_{\rho_{\max}}$ sind druckabhängig (siehe Tab. 1.2 und Kap. 1.7).

Der Verlauf von $\rho(T)$ für reines Wasser bei einem Druck von 1013 mbar (1 atm) kann man durch eine einfache parabolische Gleichung approximieren

$$(1.2) \quad \rho(T) \sim 999.972 - 7 \cdot 10^{-3} (T - 4)^2, \quad T \text{ in } [^\circ\text{C}] \quad [\text{kg m}^{-3}]$$

oder falls es nur auf relative Dichteveränderungen ankommt, noch einfacher durch

$$(1.3) \quad \rho(T) = 1000 - 7 \cdot 10^{-3} (T - 4)^2$$

Für die einfache Approximation, Gl. (1.2) oder (1.3), wird α zur linearen Funktion

$$(1.4) \quad \alpha(T) \sim 14 \cdot 10^{-6} (T - 4) \quad [K^{-1}]$$

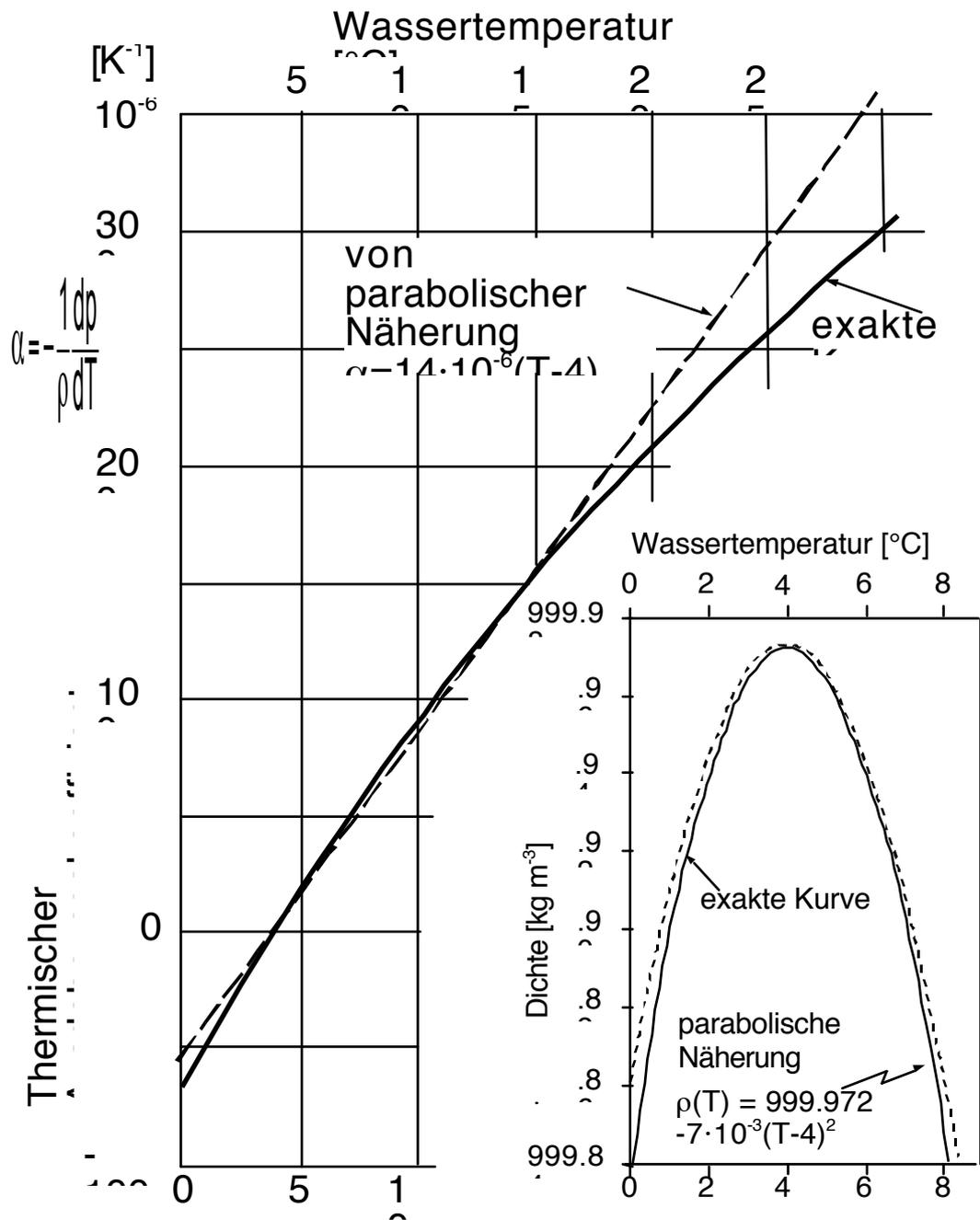


Abb. 1.1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α und Dichte ρ von Wasser: Vergleich der exakten Werte mit der einfachen Approximation, Gl (1.2) und (1.4). Beachte, dass die Dichte von luftfreiem Eis bei 0°C $\rho_{\text{Eis}} = 917 \text{ kg m}^{-3}$ ist.

In Abb. 1.1 werden die Näherungsformeln von $\rho(T)$ und $\alpha(T)$ mit dem exakten Verlauf verglichen.

Kompressibilität

Der Kompressibilitätsmodul K_m (englisch: *tangent bulk modulus*) ist das Inverse der isothermen Kompressibilität γ

$$(1.5) \quad K_m^{-1} = \gamma = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad [\text{bar}^{-1}] \text{ oder } [\text{Pa}^{-1}]$$

Nach Chen and Millero (1986) wird K_m durch das folgende Polynom beschrieben:

$$(1.6) \quad K_m [\text{bar}] = 19'652.17 + 148.113 T - 2.293 T^2 + 1.256 \cdot 10^{-6} T^3 \\ - 418 \cdot 10^{-5} T^4 + (3.2726 - 2.147 \cdot 10^{-4} T + 1.128 \cdot 10^{-4} T^2) p \\ + (53.238 - 0.313 T + 5.728 \cdot 10^{-3} p) S$$

T in [°C], S in [‰], p in [bar].

$v = \rho^{-1}$ ist das spezifische Volumen von Wasser.

Werte von γ sind in Tab. 1.3 zusammengestellt.

Tab. 1.3: Isotherme Kompressibilität γ in [10^{-6} bar^{-1}] für reines Wasser als Funktion von T und p (nach Chen und Millero, 1986).

p (bar)	T(°C)						
	0	5	10	15	20	25	30
0	50.89	49.17	47.81	46.73	45.89	45.25	44.77
10	50.74	49.04	47.68	46.61	45.77	45.13	44.65
20	50.60	48.90	47.55	46.49	45.66	45.02	44.54
30	50.45	48.77	47.43	46.37	45.54	44.90	44.42
40	50.31	48.63	47.30	46.25	45.42	44.79	44.31
50	50.17	48.50	47.18	46.13	45.31	44.67	44.19
60	50.03	48.37	47.05	46.01	45.19	44.56	44.08
80	49.74	48.10	46.80	45.77	44.96	44.33	43.85
100	49.46	47.84	46.55	45.54	44.73	44.11	43.63
140	48.90	47.32	46.07	45.07	44.28	43.66	43.18
180	48.35	46.81	45.58	44.61	43.84	43.22	42.74

Druckeinheiten: 1 Pascal (Pa) = 1 N m⁻²
 1 bar = 10⁶ dyn cm⁻² = 10⁵ Pa
 1 atm = 1.013·10⁵ Pa = 760 Torr (Atmosphären-Normaldruck)

Eine Säule von einem Meter reinem Wasser ($\rho_0 \approx 1000 \text{ kg m}^{-3}$) entspricht einer hydrostatischen Druckdifferenz von

$$\Delta p = 9.81 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0.0981 \text{ bar} = 0.0967 \text{ atm}$$

1.3. Gelöste Substanzen, Dichte und elektrische Leitfähigkeit

Gelöste Salze und Gase verursachen eine Dichteveränderung des Wassers, welche man in erster Näherung durch eine lineare Beziehung der Form

$$(1.7) \quad \rho(T, C) = \rho(T) (1 + \beta_C C)$$

darstellen kann. β_C ist der spezifische Ausdehnungskoeffizient von Wasser bezüglich der Stoffkonzentration C :

$$(1.8) \quad \beta_C = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{T,p} \quad [M^{-1}L^3]$$

β_C kann auch negativ sein (z.B. für gelöste Gase); das bedeutet eine Dichteabnahme mit zunehmender Konzentration C .

Normalerweise enthält Wasser ein komplexes Gemisch an Stoffen. Die Verallgemeinerung von (1.7) lautet:

$$(1.9) \quad \rho(T, C_i) = \rho(T) \left[1 + \sum_i \beta_i C_i \right]$$

$$(1.10) \quad \beta_i = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_i} \right)_{T,p,C_j \neq i} \quad [M^{-1}L^3]$$

β -Werte sind in Tab. 1.4 zusammengestellt. Beachte, dass Schwebstoffe (unter der Annahme, sie hätten eine feste Dichte) bezüglich ihres Einflusses auf ρ wie ein gelöstes Salz behandelt werden können.

In der Nähe von $T_{\rho \max}$ (wo α ungefähr null ist) spielt die chemische Zusammensetzung des Wassers oft eine dominante Rolle für die Dichte. Da die Messung von ρ via chemischer Konzentration C_i sehr aufwendig ist, wäre es vorteilhaft, einen chemischen Summenparameter zu benutzen. Für Meerwasser ist dies (die via Leitfähigkeit oder Chlorinität bestimmbare) Salinität S .

Die Salinität wird heute in der Ozeanographie durch eine dimensionslose Zahl definiert:

$$(1.11) \quad S = \frac{\text{Masse aller Salze [in kg] im Salzwasservolumen } V}{\text{Totale Masse des Salzwassers [kg] in } V} \cdot 1000$$

Dies ist äquivalent zur alten Definition von S als die Masse aller Salze [in g] in einem kg Meerwasser, für die früher die Einheit [g/kg] oder auch [%] benützt worden ist. Da die relative chemische Zusammensetzung des Meerwassers ausserordentlich konstant ist, kann man ρ direkt aus S oder auch aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnen (siehe auch Anhang A2).

Tab. 1.4: Einfluss gelöster Stoffe und suspendierter Partikel auf die Dichte von Wasser (β_i nach Gl. 1.10 bzw. 1.12)

Substanz	β_i
$\bar{\text{Ca}}(\text{HCO}_3)_2$	$0.807 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$0.861 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
$\text{Na}(\text{HCO}_3)$	$0.727 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
$\text{K}(\text{HCO}_3)$	$0.669 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	$0.838 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
$\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$	$0.462 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
CO_2	$0.273 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
CH_4	$- 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
Luft	$- 0.090 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
Schwebstoffe mit $\rho_s = 2.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.60 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
mit $\rho_s = 1.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.09 \cdot 10^{-6} \text{ lmg}^{-1}$
Salinität des Meeres	$0.851 \cdot 10^{-3} (\text{‰})^{-1}$
Elektr. Leitfähigkeit (κ_{20}) durch $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$0.705 \cdot 10^{-6} (\mu\text{S}/\text{cm})^{-1}$

Für Süsswasser existiert keine feste chemische Zusammensetzung, welche ein analoges Vorgehen ermöglichte. Für Seen mit durch bestimmte Ionen dominierter Wasserchemie kann man aber eine Approximation benützen, mit welcher der chemische Anteil an ρ aus der elektrischen Leitfähigkeit κ ermittelt wird. Für die Seen und Flüsse der Schweiz dominiert das Ionenpaar Kalzium und Bikarbonat (ev. Karbonat). Dort gilt die Näherung

$$(1.12) \quad \rho(T, C_i) = \rho(T) \cdot (1 + \beta_\kappa \cdot \kappa_{20})$$

κ_{20} : elektrische Leitfähigkeit von Wasser (gemessen in $\mu\text{S}/\text{cm}$) bei 20°C mit

$$(1.13) \quad \beta_\kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{d\kappa_{20}} \right) = 0.705 \cdot 10^{-6} (\mu\text{S}/\text{cm})^{-1}$$

Definition von κ

$$(1.14) \quad (\text{Strom pro Fläche}) = \kappa \cdot (\text{elektrische Feldstärke})$$

$$\text{Einheiten: } [A \cdot m^{-2}] \quad \left[\frac{A}{V} m^{-1} \right] \quad [V \cdot m^{-1}]$$

Die Einheit $A/V = \Omega^{-1}$ wird oft mit Siemens (S) oder in der amerikanischen Literatur mit mhos (mho ist "Ohm" rückwärts gelesen) angegeben. Somit hat κ die Einheit $S \cdot m^{-1}$, in der Literatur meist $\mu S \cdot cm^{-1}$.

κ variiert stark mit der Wassertemperatur. Um κ als Mass der chemischen Zusammensetzung des Wassers zu benutzen, muss κ immer auf die gleiche Temperatur ($T = 20^\circ C$) umgerechnet werden. Empirische Formel (Bührer und Ambühl, 1975), κ_T : Elektrische Leitfähigkeit bei Temperatur T [$^\circ C$]

$$(1.15) \quad \kappa_{20} = \kappa_T (1.72118 - 0.0541369 T + 1.14842 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.222651 \cdot 10^{-5} T^3)$$

Die elektr. Leitfähigkeit von reinem Wasser ist so klein, dass sie gegenüber dem Beitrag der Ionen vernachlässigt werden kann.

1.4 Spezifische Wärme, Umwandlungswärme

Die spezifische Wärme bei konstantem Druck, c_p , beschreibt die Änderung der Temperatur (der "fühlbaren" Wärme) pro Masse und Energiezufuhr. Die Umwandlungswärme (latente Wärme) beschreibt den Energiebedarf (bzw. die Energiefreisetzung) bei einer Phasenumwandlung (fest, flüssig, gasförmig) pro Masse bei konstanter Temperatur.

Die Werte für Wasser (bzw. Eis oder Wasserdampf) werden in Tab. 1.6 mit typischen Werten anderer Substanzen verglichen. Tab. 1.5 gibt einen Ueberblick über verschiedene physikalische Eigenschaften von Wasser zwischen $T = 0^\circ C$ und $100^\circ C$.

Tab. 1.5 Physikalische Eigenschaften von Wasser bei Atmosphärendruck ($p = 1013 \text{ mbar}$)

T [°C]	Dichte ρ [kg m ⁻³]	Therm. Ausd. α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Dampfdruck e_w [mbar]	Spez. Wärme c_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Verdampfungs- wärme [10 ⁶ J kg ⁻¹]	Mol. Diff. für Wärme D_T [10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹]	Kinem. Vis- kosität ν [10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹]
0	999.839	-68.00	6.1	4217.4	2.501	0.134	1.787
5	999.964	15.96	8.7		2.489		1.519
10	999.700	87.99	12.3	4191.9	2.477	0.138	1.307
15	999.100	150.89	17.0		2.465		1.140
20	998.204	206.76	23.3	4181.6	2.454	0.142	1.004
25	997.045	257.17	31.6		2.442		0.893
30	995.671	303	42.3	4178.2	2.430	0.146	0.801
35	994.055	346	56.2		2.415		0.724
40	992.238	385	73.8	4178.3	2.406	0.152	0.658
45	990.233	423	95.8		2.391		0.602
50	988.052	458	123	4180.4	2.382		0.553
60	983.20	523	199	4184.1	2.357	0.158	0.475
70	977.77	584	311	4189.3	2.333		0.413
80	971.80	641	473	4196.1	2.308	0.164	0.365
90	965.31	696	701	4204.8	2.283		0.326
100	958.36	750	1013	4215.7	2.257	0.166	0.294

Tab. 1.6: Spezifische Wärme c_p und Umwandlungswärme von Wasser im Vergleich (siehe auch Tab. 1.5)

Eigenschaft				Wasser	Andere
Substanzen					
Spez. Wärme	$c_p, 25^\circ\text{C}$	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$4.18\cdot 10^3$ a)	Al:	$0.90\cdot 10^3$
				Fe:	$0.44\cdot 10^3$
	Eis, 0°C	$[\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$2.11\cdot 10^3$	H ₂ -Gas:	$14.3 \cdot 10^3$
				He:	$5.18\cdot 10^3$
Verdampfungswärme	25°C	$[\text{J kg}^{-1}]$	$2.44\cdot 10^6$	C O ₂ (0°C):	$2.32\cdot 10^5$
				NH ₃ (0°C):	$1.26\cdot 10^6$
Schmelzwärme	0°C	$[\text{J kg}^{-1}]$	$3.34\cdot 10^5$		

a) Zwischen 0°C und 100°C schwankt c_p von Wasser nur um ungefähr 1%.

1.5 Wärmeleitfähigkeit und molekulare Diffusion

In flüssigen und gasförmigen Medien können Wärme und Masse auf zwei Arten transportiert werden: (1) Durch molekulare Prozesse und (2) durch makroskopische Bewegungen in der Trägersubstanz (Flüssigkeit, Gas). Der erste Prozess (er tritt auch in festen Körpern auf) beruht auf der molekularen Temperaturbewegung; entsprechend heissen die Transportkoeffizienten "molekulare Wärmeleitfähigkeit" bzw. "molekulare Diffusivität". Diese Koeffizienten sind stoffspezifisch.

Bemerkung: Prozesse der zweiten Art heissen advektiv oder turbulent; sie werden im Kapitel 3 besprochen.

Molekulare Diffusion von Wärme (Wärmeleitfähigkeit)

(1.16) Definition: $F_{\text{th}} = -\gamma \frac{\partial T}{\partial x}$ $[\text{W m}^{-2}] = [\text{J s}^{-1}\text{m}^{-2}]$

F_{th} Fluss thermischer Energie pro Zeit und Fläche $[\text{W m}^{-2}]$

$\frac{\partial T}{\partial x}$ Temperaturgradient $[\text{K m}^{-1}]$

γ Wärmeleitfähigkeit $[\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}]$

Oft wird auch der "Temperaturfluss" zur Beschreibung der Wärmeleitung benützt:

(1.17) Definition: $F_T = -D_T \frac{\partial T}{\partial x}$ [K ms⁻¹]

F_T : "Temperaturfluss" pro Zeit [K ms⁻¹]

D_T : molekularer Diffusionskoeffizient für Wärme [m²s⁻¹]

Zusammenhang: (1.16) und (1.17)

also $F_{th} = c_p \rho F_T$, c_p : spezifische Wärme, für Wasser $4.18 \cdot 10^3$ J·kg⁻¹·K⁻¹
 $\gamma = c_p \rho D_T$, ρ : Dichte, für Wasser 1000 kg·m⁻³

Typische Werte für γ und D_T sind in Tab. 1.7 zusammengestellt.

Tab. 1.7 Zahlen zur Wärmeleitfähigkeit: (vgl. auch Tab. 1.6)

			0°C	10°C	20°C
Wasser	γ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.564	0.578	0.598
	D_T	[10 ⁻⁶ · m ² s ⁻¹]	0.134	0.138	0.142
Eis	D_T		1.20	(sinkt mit zunehmendem Lufteinschluss)	
Eisen	γ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	bei 25°C		
Aluminium				80.3	
Kupfer				237	
				398	

Bemerkung: Man kann die Wärmeleitgleichung (1.16) benützen, um die lokale Temperaturänderung als Folge der Wärmediffusion zu berechnen. Dieser Uebergang entspricht demjenigen vom ersten zum zweiten Fick'schen Gesetz der molekularen Diffusion (vgl. unten):

(1.18)
$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial F_{th}}{\partial x} = \frac{\gamma}{c_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Um die Analogie zwischen Wärmeleitung und Stoffdiffusion (Gl. 1.20) zu verdeutlichen, benützt man daher oft D_T statt γ .

Molekulare Diffusion von Stoffen im Wasser

1. Fick'sches Gesetz

$$(1.19) \quad F_C = -D_c \frac{\partial C}{\partial x}$$

F_C :	Fluss der (gelösten) Substanz	[mol m ⁻² s ⁻¹]
$\frac{\partial C}{\partial x}$:	Konzentrationsgradient der (gelösten) Substanz	[mol m ⁻⁴]
D_c :	Molekularer Diffusionskoeffizient für die Substanz mit Konzentration C (wässrige Lösung)	[m ² s ⁻¹]

2. Fick'sches Gesetz

$$(1.20) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial F_C}{\partial x} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Typische **molekulare Diffusionskoeffizienten** in Wasser bei 20°C; Werte in [10⁻⁸· m²s⁻¹]

Kationen:	H ⁺ : 0.85, Na ⁺ : 0.119, K ⁺ : 0.175, NH ₄ ⁺ : 0.177, Mg ²⁺ : 0.063, Ca ²⁺ : 0.071
Anionen:	OH ⁻ : 0.471, NO ₃ ⁻ : 0.169, HCO ₃ ⁻ : 0.11, CO ₃ ²⁻ : 0.083, SO ₄ ²⁻ : 0.094, HS ⁻ : 0.092
Gase:	Luft: 0.194, O ₂ : 0.202, N ₂ : 0.177, CO ₂ : 0.174, CH ₄ : 0.157, Rn: 0.121

1.6 Viskosität

Flüssigkeiten sind mehr (Öl) oder weniger (Wasser) zäh, d.h. sie besitzen eine innere Reibung, welche dazu führt, dass die Bewegung (der Impuls) eines Flüssigkeitspaketes auf seine Umgebung übertragen wird.

$$(1.21) \quad \text{Definition:} \quad \tau = (-)\mu \frac{\partial u}{\partial z} \quad [\text{N m}^{-2}]$$

τ :	Schubspannung ("shear stress")	[N m ⁻²]
μ :	dynamische Viskosität [N m ⁻² s ¹] =	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]
u :	Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung	[m s ⁻¹]
$\frac{\partial u}{\partial z}$:	Geschwindigkeitsgradient in z-Richtung	[s ⁻¹]

(1.22) Definition: $\nu = \frac{\mu}{\rho}$: Kinematische Viskosität $[m^2s^{-1}]$

Eine Schubspannung wird im allgemeinen als positive Grösse definiert. In Analogie zu den Gleichungen (1.16) und (1.19) müsste man ihr eigentlich auch ein Vorzeichen geben und dann auf der rechten Seite von (1.21) ein Minuszeichen einführen.

Dann wäre (für den eindimensionalen Fall) das Analogon des 2. Fick'schen Gesetzes:

(1.23)
$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial \tau}{\partial z} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

bzw.

(1.24)
$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

Die kinematische Viskosität ist somit jene Grösse, die man mit D_T oder D_C vergleichen kann; sie hat ja **auch die gleiche Dimension**. Werte finden sich in der Tab. 1.8.

Tab. 1.8 Zahlen zur Viskosität von Flüssigkeit: (vgl. auch Tab. 1.5)

			0°C	10°C	20°C	30°C
Wasser	μ	$[10^{-3}kg\ m^{-1}s^{-1}]$	1.79	1.31	1.00	0.80
	ν	$[10^{-6}\cdot m^2s^{-1}]$	1.79	1.31	1.00	0.80
Azeton	μ	$[10^{-3}\cdot kg\ m^{-1}s^{-1}]$	0.40			0.30
Glyzerin			12'100		1'490	630
Glukose			22°C: $9.1 \cdot 10^{15}$		30°C: $6.6 \cdot 10^{13}$	

Bemerkung: Drückt man alle Eigenschaften in den Stoffgrössen aus, welche die Dimension $[L^2T^{-1}]$ besitzen, so gilt für Wasser folgende Grössenrangfolge:

Kinematische Viskosität ν	$\sim 10^{-6} m^2s^{-1}$
Wärmeleitung D_T	$\sim 10^{-7} m^2s^{-1}$
Molekulare Diffusion von Ionen D_C	$\sim 10^{-9} m^2s^{-1}$

1.7 Dichteanomalie und vertikale Stabilität einer Wassersäule

Die Temperatur maximaler Dichte, $T_{\rho\max}$, spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Stabilität einer Wassersäule. Es sei daran erinnert, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient α bei $T_{\rho\max}$ einen Nulldurchgang hat. Für

$T < T_{\rho\max}$ ist $\alpha < 0$, für $T > T_{\rho\max}$ ist $\alpha > 0$.

Wie aus Tab. 1.2 ersichtlich, verschiebt sich $T_{\rho\max}$ mit wachsendem Druck zu tieferen Temperaturen.

Es gilt:

$$(1.25) \quad T_{\rho\max}(p) = 3.98^\circ\text{C} - 1.99 \cdot 10^{-2}p, \quad p \text{ in [bar]}$$

Das bedeutet, dass für Süßwasser $T_{\rho\max}$ pro 100 Tiefenzunahme um rund 0.2°C sinkt. An der tiefsten Stelle des Baikalsees von ca. 1600m ist somit $T_{\rho\max} = 0.8^\circ\text{C}$. In diesem See spielt dieses Phänomen tatsächlich eine wichtige Rolle.

Auch die Salinität S hat einen Einfluss auf die Dichteanomalie des Wassers: $T_{\rho\max}$ sinkt mit zunehmendem S :

$$(1.26) \quad T_{\rho\max} = 3.98^\circ\text{C} - 0.213 S$$

Gleichzeitig sinkt auch der Schmelzpunkt T_S :

$$(1.27) \quad T_S = -0.054 S$$

Wie Abb. 1.2 zeigt, sinkt bei einer Salinität von $S = 24.8\text{‰}$ $T_{\rho\max}$ unter T_S , so dass das Wasser gefriert, bevor es $T_{\rho\max}$ erreicht:

Typisches Meerwasser ($S \sim 35\text{‰}$) hat keine Dichteanomalie.

Mit der vollständigen Gleichung $\rho(T, S, p)$ kann man nun, so würde man zunächst denken, eine einfache Methode entwickeln, um die vertikale Stabilität einer Wassersäule zu analysieren, indem man die Dichte ρ als Funktion der Tiefe z berechnet.

Stabile Verhältnisse hätte man dann, wenn $\rho(z)$ mit der Tiefe zunimmt.

Tatsächlich ist die Sache aber komplizierter. Ob Wasser stabil geschichtet ist, muss man dadurch feststellen, indem man zwei Wasserpakete verschiedener Tiefe in einer gemeinsamen Tiefe (z. B. an der Wasseroberfläche) bezüglich ihrer Dichte vergleicht. Hat in der Vergleichstiefe jenes Wasserpaket, das aus der grösseren Tiefe stammt, eine grössere Dichte, ist die Wassersäule stabil. Daraus sieht man, dass die Dichtezunahme aufgrund der Kompressibilität des Wassers keine Rolle spielt für die Stabilität, hingegen ein anderes Phänomen:

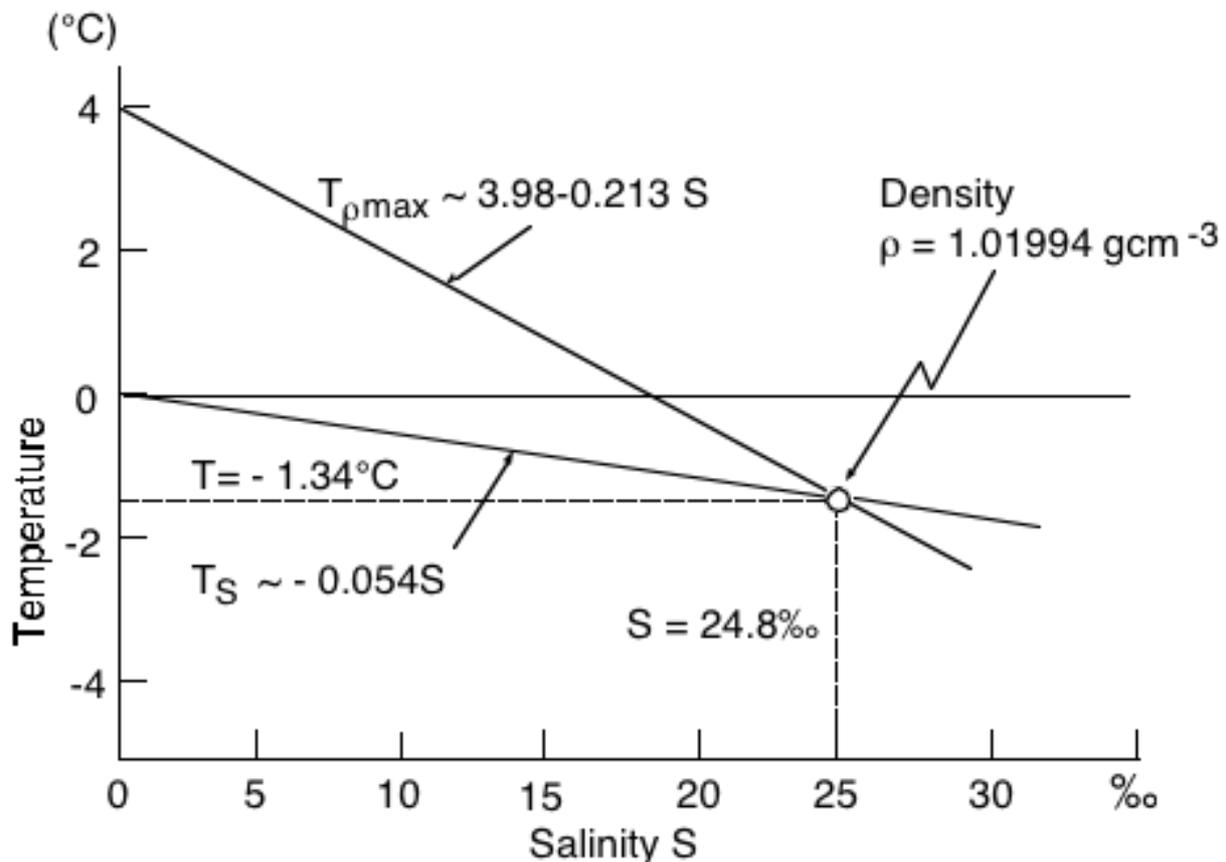


Abb. 1.2: Die Veränderung der Temperatur maximaler Dichte, $T_{\rho\max}$, und der Schmelztemperatur, T_S , für Wasser wachsender Salinität S (siehe bei 1.26 und 1.27)

Wird Wasser aus der Tiefe z an die Oberfläche geholt, dehnt es sich wegen des abnehmenden hydrostatischen Druckes aus (Kompressibilität) und leistet damit Arbeit gegen den äusseren Druck p . Als Folge davon kühlt sich das Wasser ab. Falls kein Wärmeaustausch stattfindet (adiabatischer Prozess), ist die mit dem Druck verknüpfte *in situ* Temperaturveränderung gegeben durch die Relation (Lord Kelvin, 1875) :

$$(1.28) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\text{ad}} = \frac{T^* \alpha}{\rho c_p} \quad [\text{K Pa}^{-1}]$$

Dabei bedeuten:

- | | | |
|--------------|-----------------------------------|---|
| T^* : | absolute Temperatur | $T^* \sim 278 \text{ K}$ |
| α : | thermischer Expansionskoeffizient | $\alpha \sim 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($T \sim 5^\circ\text{C}$; $S \sim 35\text{‰}$) |
| ρc_p : | Spezifische Wärme bei konst. p | $\rho c_p = 4.0 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ (Meerwasser) |

Diese Temperaturerhöhung pro Druckeinheit unter adiabatischen Bedingungen (engl.: **adiabatic lapse rate**) beträgt für die angegebenen Zahlen:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\text{ad}} \approx 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

Meistens wird nicht die Temperaturerhöhung pro Druckeinheit, sondern der adiabatische Temperaturgradient angegeben. Für die Umrechnung wird die hydrostatische Annahme getroffen:

$$\begin{aligned} dp &= -g \rho dz && (z \text{ positiv nach oben}) \\ (1.29) \quad \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{ad}} &= -g \rho \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\text{ad}} = \frac{\alpha g T^*}{c_p} \equiv -\Gamma(T, S, p) \end{aligned}$$

mit dem entsprechenden typischen Wert von:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{\text{ad}} \approx -0.11 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^{-1} \quad \text{oder } 0.11 \text{ K pro km Tiefe}$$

In Seen dagegen ist α bei tiefen Temperaturen sehr gering (z.B. $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für $T = 5^\circ\text{C}$); entsprechend wird der Gradient unbedeutend. Dies gilt nicht für tiefe tropische Seen, wo die Temperatur auch im Tiefenwasser $>20^\circ\text{C}$ ist und somit α gross wird. Entsprechend ist dort die adiabatische Korrektur notwendig, wie das Beispiel des Malawisees zeigt (Abb. 1.3).

Potentielle Temperatur (Θ)

Die Bedeutung des adiabatischen Gradienten besteht also darin, dass sich die *in situ* Temperatur T ändert, falls sich das Wasserpaket vertikal verschiebt. In einer homogenen Wassermasse nimmt also die *in situ* Temperatur nach unten zu. Dieser Umstand ist störend, wenn die Temperatur als Erhaltungsgrösse bei der Verfolgung von Wassermassen verwendet werden soll (z.B. bei Bilanzierung). Es lässt sich eine **potentielle** Grösse definieren, bei der diese Druckabhängigkeit weggemittelt wird, und die somit eine **druckunabhängig Erhaltungsgrösse** darstellt. Es wird deshalb die folgende Definition getroffen:

Potentielle Temperatur $\Theta(z, z_0)$ = Temperatur des aus der Tiefe z stammenden Wasserpaketes, nachdem dieses adiabatisch (isentropisch) in die Tiefe z_0 gebracht worden ist.

Oft wird als Referenztiefe die Wasseroberfläche gewählt ($z_0 = 0$); aber gerade in der Ozeanographie wird zur Charakterisierung des Tiefenwassers oft auch $z_0 = 4000 \text{ m}$ als Referenztiefe verwendet, um die Integration über die *lapse rate* nicht über zu grosse vertikale Distanzen durchführen zu müssen.

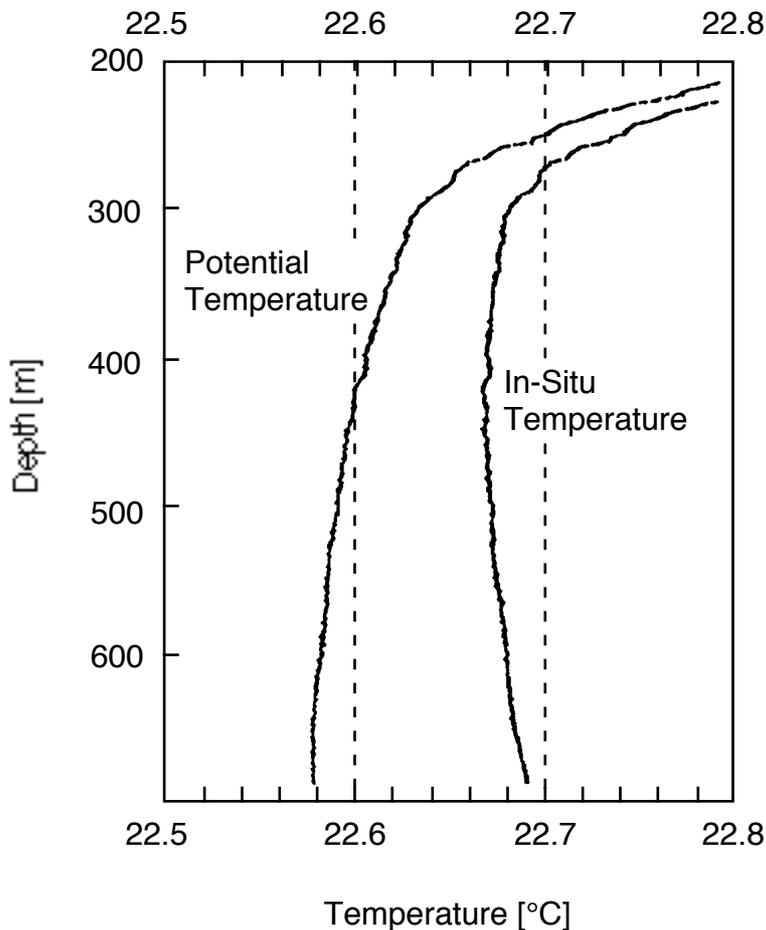


Abb. 1.3 *In situ* Temperatur und potentielle Temperatur im Malawisee (aus "Combined Effects of Dissolved Solids and Temperature on the Density Stratification of Lake Malawi" A.Wüest et al, 1996, in "The Limnology, Climatology and Paleoclimatology of the East African Lakes", p183-202)

In Formeln ausgedrückt:

$$(1.30) \quad \Theta(z, z_0) = T(z) - \int_z^{z_0} \Gamma[\Theta(z, z'), S(z), p(z')] dz',$$

wobei die potentielle Temperatur eine Funktion von Temperatur, Druck und Salinität in der Ursprungstiefe z und des Druckes in der Referenztiefe z_0 ist. Die vertikale Koordinate z ist positiv nach oben gewählt.

Die auf die Temperatur bezogene *lapse rate* Γ hängt ebenfalls von der (lokalen) Temperatur, vom Druck und von der Salinität ab (siehe Gl. 1.29), da α und c_p ihrerseits von diesen Größen abhängen. Daher verändert sich Γ während der Integration; nur die Salinität des Wasserpaketes bleibt konstant, daher das Argument $S(z)$ im Integranden von Gl. (1.30).

Hinweis: In der Ozeanographie genügt es in vielen Fällen, den Integranden von Gl. (1.30) durch $\Gamma[T(z), S(z), p(z)]$ zu ersetzen, weil die Temperaturveränderungen im Wasserpaket während des Transportes zwischen der Tiefe z und z_0 klein bleiben und somit auch α und c_p nur schwach variieren. Auch in Süßgewässern variiert T nicht stark, aber weil T oft in der Nähe der Temperatur maximaler Dichte liegt, kann Γ während der Integration sogar das Vorzeichen wechseln, nämlich dann, wenn die Temperatur im transportierten Wasserpaket das lokale $T_{\rho_{\max}}$ erreicht. Das ist auch der Grund, wieso das Konzept der lokalen Dichte streng genommen zu Widersprüchen führt. Man kann nämlich zeigen, dass in gewissen zwei- oder dreidimensionalen Temperaturfeldern die potentielle Dichte vom Weg abhängig ist, entlang dem man ein Wasserpaket von der Tiefe z in die Tiefe z_0 transportiert. Ferner eignet sich streng genommen der vertikale Gradient der potentiellen Dichte (siehe unten) nicht für eine Evaluation der Stabilität der Wassersäule (siehe Peeters et al., 1996. *Description of stability and neutrally buoyant transport in freshwater lakes. Limnol. Oceanogr.* **41**, 1711-1724)).

Potentielle Dichte ρ_θ = Dichte, die ein Wasserpaket hätte, wenn dieses *isentropisch* (ohne Wärme- und Salzaustausch) in die Referenztiefe z_0 gebracht würde.

Hinweis: Wird die Referenztiefe nicht an der Wasseroberfläche gewählt, wird zur Berechnung der potentiellen Dichte der Effekt der Kompressibilität weggelassen, d.h. es wird angenommen, der hydrostatische Druck sei null.

Auftriebs- bzw. Abtriebskräfte gewährleisten die vertikale Stabilität der Wassersäule. Sogenannte inverse Dichteschichtungen, d.h. Situationen, wo ein Wasserpaket grösserer Dichte sich oberhalb eines Paketes kleinerer Dichte befindet, sind nicht langlebig; sie werden durch lokale Mischungsprozesse schnell eliminiert.

Eine vertikale Wassersäule ist dann stabil, falls ein Wasserpaket, das isentropisch (adiabatisch) vertikal aus seiner Gleichgewichtslage verschoben wird, immer eine rücktreibende Kraft erfährt. Diese Aussage ist gleichbedeutend zur Forderung, dass die isentropische Dichteänderung pro Tiefe grösser ist als diejenige der Wassersäule:

$$(1.31) \quad \left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{\text{isen}} - \frac{d\rho}{dz} > 0$$

Man kann zeigen, dass diese Bedingung identisch ist mit

$$(1.32) \quad \frac{1}{\rho} \left[\left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{\text{isen}} - \frac{d\rho}{dz} \right] = \alpha \left(\frac{d\rho}{dz} + \Gamma \right) - \beta \frac{dS}{dz} > 0 \quad (\Gamma \text{ aus Gl. 1.29})$$

wobei der Effekt eines allfälligen Salinitätsgradienten mitberücksichtigt worden ist. Gl. (1.32) liefert somit eine elegante Methode, die Stabilität einer Wassersäule zu analysieren. In vielen Fällen ist überdies die *lapse rate* deutlich kleiner als der lokale Temperaturgradient, so dass man Γ vernachlässigen kann.

Um die Bedeutung von Gl. (1.32) besser zu erfassen, stellen wir uns ein Wasserpaket vor (Masse m , Volumen $v = m/\rho$, Dichte ρ), das aus seiner Gleichgewichtslage um den

infinitesimalen Betrag ζ vertikal ausgelenkt wird. Nach dem Gesetz von Archimedes erfährt dieses eine rücktreibende Kraft

$$K = -g\nu \left[\left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{\text{isen}} - \frac{d\rho}{dz} \right] \zeta$$

(g: Erdbeschleunigung). Diese verursacht die Beschleunigung

$$(1.33) \quad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = \frac{K}{m} = -\frac{g}{\rho} \left[\left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{\text{isen}} - \frac{d\rho}{dz} \right] \zeta = -N^2\zeta$$

mit

$$(1.34) \quad N^2 = \frac{g}{\rho} \left[\left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{\text{isen}} - \frac{d\rho}{dz} \right] = g \left[\alpha \left(\frac{dT}{dz} + \Gamma \right) - \beta \frac{dS}{dz} \right] = g \left[\alpha \left(\frac{d\Theta}{dz} \right) - \beta \frac{dS}{dz} \right]$$

N (Dimension T⁻¹) ist die **Stabilitätsfrequenz**, oft auch nach ihren Erfindern **Brunt-Väisälä Frequenz** genannt. Kann die adiabatische *lapse rate* vernachlässigt werden, vereinfacht sich Gl. (1.34) zu

$$(1.34a) \quad N^2 = \frac{g}{\rho} \frac{d\rho}{dz} = g \left[\alpha \left(\frac{dT}{dz} \right) - \beta \frac{dS}{dz} \right]$$

N beschreibt die Kreisfrequenz, mit der ein Wasserpaket (falls es keinen Austausch mit seiner Umgebung hat) um seine Gleichgewichtstiefe oszilliert.

Die Stabilität einer Wassersäule kann somit folgendermassen formuliert werden:

$$(1.35) \quad N^2 = \begin{cases} > 0 & \text{stabil} \\ = 0 & \text{labil} \\ < 0 & \text{instabil} \end{cases}$$

Die zwei Beiträge in Gl. (1.34) implizieren, dass sich die Stabilität aus dem Temperatur- und dem Salinitätsgradienten zusammensetzt. Im Allgemeinen können weitere Inhaltsstoffe zur Stabilität beitragen wie beispielsweise nichtionale Stoffe (Gase, Kieselsäure), welche in der zur Salinitätsmessung meist verwendeten elektrischen Leitfähigkeit nicht erscheinen, oder suspendierte Partikel. In Seen unserer Klimazone ist die Stabilität in der oberen Thermokline durch die Temperatur, hingegen über dem Sediment und im tiefen Hypolimnion meist durch Salze bestimmt. Im mittleren Hypolimnionbereich spielen oft beide Faktoren eine Rolle.

Im Meer lassen sich die Einflussbereiche weniger klar charakterisieren. In Tab. 1.9 werden drei Beispiele für die Berechnung der Stabilität gegeben.

Tabelle 1.9: Numerische Beispiele für die Stabilitätsfrequenz in Seen

Fall 1: *In der Thermokline*

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 1 \text{ K m}^{-1} \quad T = 12^\circ\text{C} \quad \frac{\partial k_{20}}{\partial z} = 0$$

Es folgt: $\alpha = 1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_{\text{stab}} \sim -\alpha \rho \frac{\partial T}{\partial z} = -0.11 \text{ kg m}^{-4}$
 $N^2 = 1.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-2}$, $N = 0.033 \text{ s}^{-1}$ (Periode = $2\pi/N = 190 \text{ s}$)

Fall 2: *Hypolimnion, thermisch stabilisiert*

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0.01 \text{ K m}^{-1} \quad T = 4.5^\circ\text{C} \quad \frac{\partial k_{20}}{\partial z} = 0$$

Es folgt: $\alpha = 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_{\text{stab}} \sim -\alpha \rho \frac{\partial T}{\partial z} = -7 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-4}$
 $N^2 = 6.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$, $N = 8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Periode $\sim 2.1 \text{ h}$)

Fall 2: *Hypolimnion, chemisch stabilisiert*

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \text{ K m}^{-1} \quad \frac{\partial k_{20}}{\partial z} = 0.1 (\mu\text{S / cm}^{-1})^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Es folgt: $\alpha = 0.705 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_{\text{stab}} \sim -\alpha \rho \frac{\partial k_{20}}{\partial z} = -7.05 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-4}$
 $N^2 = 6.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$, $N = 8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Periode $\sim 2.1 \text{ h}$)

Gemäss Gl. (1.34a) können Stabilität bzw. Instabilität einer Wassersäule durch verschiedene Kombination von Temperatur- und Salzgradienten bestimmt sein. Eine besondere Situation ergibt sich dann, wenn die Beiträge der Temperatur bzw. der Salinität zum Dichtegradienten unterschiedliches Vorzeichen aufweisen. Zwei Fälle können unterschieden werden:

- (1) Temperatur stabilisierend ($\alpha \partial \theta / \partial z > 0$), Salinität destabilisierend ($\beta \partial S / \partial z > 0$)
- (2) Temperatur destabilisierend ($\alpha \partial \theta / \partial z < 0$), Salinität stabilisierend ($\beta \partial S / \partial z < 0$)

Wenn der stabilisierende Einfluss grösser ist, als der destabilisierende, ist insgesamt die Wassersäule stabil, aber wegen der unterschiedlichen molekularen Diffusivität von Wärme und Salz tritt ein neues Phänomen auf, die **Doppeldiffusion**. Die Konfiguration (1), bei welcher die Temperatur stabilisierend wirkt, heisst **Finger-Regime**, weil sich Salzzungen („Finger“) vertikal in die benachbarten Wasserschichten hineinschieben.

Solche Situation treten dort auf, wo sich kaltes, wenig salines Wasser unter wärmeres und salineres Wasser schiebt, z.B. in Fjorden, bei Zuflüssen oder als Folge starker Verdunstung (Salinität nimmt an der Wasseroberfläche zu). Die Konfiguration (2), bei welcher die Salinität stabilisiert, heisst **diffusives Regime**. Solche Situationen können durch den geothermischen Wärmefluss am Seegrund, durch die Eintritt von warmen Quellen oder durch schmelzendes Eis hervorgerufen werden. Mehr über die Doppeldiffusion findet man in *D.M. Imboden & A. Wüest, Mixing Mechanisms in Lakes, In: A. Lerman, D. M. Imboden, J. Gat [Eds.], Physics and Chemistry of Lakes, Springer, 1995, Chapter 4, (S. 83-138).*

Anhang A1: Dichte von Wasser mit kleiner Salinität

(C.T.A. Chen and F.J. Millero, Limnol. Oceanogr. **31**, 657-662 (1986))

$$(A1.1) \quad \rho(T, S, p) = \rho^{\circ}(T, S, p) \left[1 - \frac{p}{K_m} \right]^{-1}$$

$$(A1.2) \quad \rho^{\circ}(T, S) = 0.9998395 + 6.7914 \times 10^{-5} T - 9.0894 \times 10^{-6} T^2 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3}] \\ + 1.0171 \times 10^{-7} T^3 - 1.2846 \times 10^{-9} T^4 + 1.1592 \times 10^{-11} T^5 \\ - 5.0125 \times 10^{-14} T^6 + \rho^1(T, S)$$

$\rho^{\circ}(T, S)$ [g cm⁻³): Dichte von reinem Wasser bei mittlerem Atmosphärendruck (1.013 bar, entspricht Meereshöhe)

p : [bar]: Hydrostatischer Druck im Wasser (abzüglich des Luftdruckes, d.h. $p = 0$ an der Wasseroberfläche)

T : [°C]: Wassertemperatur

$\rho^1(T, S)$ [g cm⁻³): Einfluss der Salinität auf die Dichte, vgl. Abschnitt 1.3.

$K_m(T, p, S)$ [bar]: Kompressibilitätsmodul (vgl. Gl. 1.5 und 1.6)

Für $S = 0$ hat $\rho^{\circ}(T, S)$ ein Maximum ($T_{\rho_{\max}}$: Temperatur maximaler Dichte):

$$(A1.3) \quad T_{\rho_{\max}}(S = 0, p = 0) = 3.9839^{\circ}\text{C}$$

$$\rho^{\circ}(T_{\rho_{\max}}, S = 0) = 0.9999720 \text{ g cm}^{-3}$$

Anhang A2: Internationale Zustandsgleichung für Meerwasser (Unesco-Formel)

1980 wurden alle experimentellen Daten über die Abhängigkeit der Dichte als Funktion von Temperatur, Salinität und Druck zusammengetragen und in einem UNESCO-Report veröffentlicht. Demgemäss wird die Dichte durch die Funktion

$$(A2.1) \quad \rho(S, T, p) = \frac{\rho(S, T, p=0)}{1 - \frac{p}{K_S(S, T, p)}}$$

empirisch beschrieben, wobei der **Zähler** $\rho(S, T, p=0)$ die Dichte des Wassers an der Oberfläche ($p=0$) bedeutet.

Die Beziehung ist von der gleichen Form wie Gl. (A1.1) - tatsächlich ist letztere ein auf kleine Salinitäten beschränkter Spezialfall von Gl. (A2.1) -, nur dass K_S den mittleren Kompressibilitätsmodul bedeutet (*secant bulk modulus*), welcher definiert ist durch

$$(A2.2) \quad K_S = -v \frac{p}{\Delta v}$$

(vgl. Gl. 1.5; v = spezifisches Volumen von Wasser)

Sowohl $\rho(S, T, p=0)$ als auch $K_S(S, T, p)$ werden als Potenzreihen von Salinität, Temperatur und Druck approximiert:

$$(A2.3) \quad \rho(S, T, p=0) = A + B \cdot S + C \cdot S^{3/2} + D \cdot S^2$$

$$(A2.4) \quad K_S(S, T, p) = E + F \cdot S + G \cdot S^{3/2} + (H + I \cdot S + J \cdot S^{3/2})p + (M + N \cdot S)p^2$$

Die Koeffizienten A ... N sind Polynome von maximal fünftem Grad in T der Form

$$(A2.5) \quad A(T) = \sum_{n=0}^5 \lambda_n \cdot T^n$$

Die entsprechenden Koeffizienten λ_i sind in Tab. A2.1 zusammengestellt.

Aus all diesen Formeln lassen sich die isotherme Kompressibilität (K_T), der thermische Ausdehnungskoeffizient (α) und der Koeffizient der halinen Kontraktion (β_S) als Funktion von S, T und p berechnen.

Tab. A2.1: Koeffizienten λ_n (Gl. A2.5) für die in (A2.3) und (A2.4) definierten Größen A ... N (aus: J.R. Apel, Principles of Ocean Physics, S. 145).

	A	B	C
T⁰	+999.842594	+8.24493 ·10 ⁻¹	-5.72466 ·10 ⁻³
T¹	+6.793952 ·10 ⁻²	-4.0899 ·10 ⁻³	+1.0227 ·10 ⁻⁴
T²	-9.095290 ·10 ⁻³	+7.6438 ·10 ⁻⁵	-1.6546 ·10 ⁻⁶
T³	+1.001685 ·10 ⁻⁴	-8.2467 ·10 ⁻⁷	
T⁴	-1.120083 ·10 ⁻⁶	+5.3875 ·10 ⁻⁹	
T⁵	+6.536332 ·10 ⁻⁹		
	D	E	F
T⁰	+4.8314 ·10 ⁻⁴	+19652.21	+54.6746
T¹		+148.4206	-0.603459
T²		-2.327105	+1.09987 ·10 ⁻²
T³		+1.360477 ·10 ⁻²	-6.1670 ·10 ⁻⁵
T⁴		-5.155288 ·10 ⁻⁵	
	G	H	I
T⁰	+7.944 ·10 ⁻²	+3.239908	+2.2838 ·10 ⁻³
T¹	+1.6483 ·10 ⁻²	+1.43713 ·10 ⁻³	-1.0981 ·10 ⁻⁵
T²	-5.3009 ·10 ⁻⁴	+1.16092 ·10 ⁻⁴	-1.6078 ·10 ⁻⁶
T³		-5.77905 ·10 ⁻⁷	
	J	M	N
T⁰	+1.91075 ·10 ⁻⁴	+8.50935 ·10 ⁻⁵	-9.9348 ·10 ⁻⁷
T¹		-6.12293 ·10 ⁻⁶	+2.0816 ·10 ⁻⁸
T²		+5.2787 ·10 ⁻⁸	+9.1697 ·10 ⁻¹⁰

(Adapted from Fofonoff, N.P., J. Geophys. Res. (1985))