

SOPRONI EGYETEM
ERDŐMÉRNÖKI KAR
Környezetmérnök Szak

dr. Molnárné Hamvas Livia
egyetemi adjunktus

V Í Z K É M I A

KÉZIRAT

SOPRON, 1997

Lektorok:

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	6
2. A víz kémiai és szerkezeti felépítése.....	8
2.1. A víz kémiai összetétele	8
2.2. A vízmolekula felépítése	9
2.3. A vízmolekulák halmazai	10
2.3.1. A gáz halmazállapot.....	11
2.3.2. A folyadék halmazállapot.....	12
2.3.3. A szilárd halmazállapot.....	12
2.4. A halmazállapotok változásai	13
2.5. A halmazállapot változások szabályai	14
2.6. A víz állapotdiagramja.....	16
2.7. A vízmolekula halmazok szerkezete	17
2.7.1. A jég szerkezete	20
2.7.2. A cseppfolyós víz szerkezete	21
2.8. A folyékony víz szerkezetének elméletei.....	21
2.8.1. Szerkezeti üregek elmélete.....	23
2.8.2. A "vízhydrát" elmélet.....	24
2.8.3. Két-állapot elmélet	24
2.8.4. Asszociációs elmélet	25
2.8.5. "Váltakozó rajok" elméletei	25
2.8.6. Egységes szerkezet elmélete	26
2.8.7. Görbült kötéses molekularajok	27
2.8.8. A pszeudo-makromolekula elmélete.....	27
3. A víz fizikai tulajdonságai.....	28
3.1. Sűrűség	29
3.2. Viskozitás.....	30
3.3. Felületi sajátságok.....	32
3.4. Termikus sajátságok	33
4. A víz és vizes rendszerek kémiája.....	34
4.1. A víz, mint oldószer.....	34
4.1.1. A vizes oldatok koncentrációjának megadása.....	36
4.1.2. Oldhatóság.....	37
4.1.2.1. Gázok oldódása vízben.....	38
4.1.2.2. Folyadékok oldódása vízben.....	39
4.1.2.3. Szilárd anyagok oldódása vízben.....	42
4.1.3. Vizes oldatok sajátságai	45
4.1.3.1. Az oldott anyagok hatása a víz szerkezetére	45
4.1.3.2. A vizes oldatok térfogat változása.....	48
4.1.3.3. Oldott anyagok hatása a víz gőznyomására - Raoult törvény.....	49
4.1.3.4. Az oldott anyag hatása a vizes oldatok halmazállapot változásaira	52
4.1.3.5. Vizes oldatok ozmózisnyomása.....	55
4.1.3.6. Vizes oldatok viszkozitása	57

4.2.	Sav-bázis egyensúlyok vizes oldatban.....	59
4.2.1.	A víz disszociációja - a pH fogalma.....	59
4.2.2.	Savak és bázisok relatív erőssége.....	60
4.2.3.	Vizes oldatok kémhatása.....	63
4.2.4.	Vizes pufferoldatok.....	64
4.2.5.	A pH meghatározása.....	66
4.3.	Komplekképződés vizes oldatokban.....	68
4.3.1.	A komplekképző összetevők csoportosítása.....	70
4.3.2.	A komplexkémiail stabilitási állandók.....	73
4.4.	Reroxi reakciók vizes közegben.....	75
4.4.1.	Elektrokémiai folyamatok vizes oldatokban.....	79
4.5.	Ioncsere folyamatok.....	85
4.5.1.	Ioncserélő műgyanták.....	87
4.5.2.	Ioncserélő anyagok tulajdonságai.....	89
5.	A hidroszféra.....	91
5.1.	A víz körforgása.....	92
5.2.	A természetes vizek kémiai jellemzői.....	93
5.2.1.	Csapadékvíz.....	93
5.2.2.	Folyó vizek.....	94
5.2.3.	Tavak, mesterséges tározók vize.....	95
5.2.4.	Tengervíz.....	96
5.2.5.	Felszín alatti vizek.....	98
5.3.	Kölcsönhatás a környezettel.....	101
5.3.1.	Légköri kölcsönhatások.....	101
5.3.2.	A földkéreg és a vízöv kölcsönhatásai.....	104
5.3.3.	A víz biológiai szerepe.....	109
5.3.4.	Társadalmi hatások.....	112
5.3.4.1.	A hidroszféra szennyező anyagai és hatásuk.....	113
6.	Vízminőség - vízminősítés.....	119
6.1.	Vízminőség.....	119
6.1.1.	Mintavétel.....	119
6.1.1.1.	A mintavételi hely kiválasztása.....	119
6.1.1.2.	A mintavétel fajtái.....	121
6.1.1.3.	Mintavételi felszerelések.....	122
6.1.2.	Vízmenyiségek mérése.....	125
6.1.3.	Vízvizsgálatok típusai.....	126
6.2.	Vízminősítés.....	127
6.2.1.	Felszíni vizek minősítése.....	128
6.2.2.	Felszín alatti vizek minősítése.....	129
6.2.3.	Ivóvíz minősítése és az ihatóság elbírálása.....	131
7.	Vízanalitika.....	132
7.1.	Vízanalitikai módszerek.....	132
7.1.1.	A vélelemzés klasszikus analitikai módszerei.....	132
7.1.2.	A vízvizsgálatok műszeres eljárásai.....	136
7.1.3.	Analitikai gyorsteszték a vélelemzésben.....	138

8. Ivóvíz és ipari vizek	140
8.1. Ipari vízhasználat	140
8.1.1. Hűtővizek	141
8.1.2. Élelmiszeripari vizek.....	141
8.1.3. Technológiai "finomvizek"	142
8.2. Vízelőkészítési, víztisztítási műveletek.....	143
8.2.1. Úszó- és lebegő anyagok eltávolítása.....	143
8.2.1.1. Úszó és durva szennyeződések eltávolítása.....	145
8.2.1.2. Ülepíthető lebegő anyagok eltávolítása	146
8.2.1.3. Finom lebegő anyagok eltávolítása.....	147
8.2.1.4. Mikroorganizmusok eltávolítása	150
8.2.2. Az oldott szennyeződések eltávolítása.....	152
8.2.2.1. Íz- és szagmentesítés.....	154
8.2.2.2. Vas- és mangántalanítás	155
8.2.2.3. A szénsav és a káros gázok eltávolítása	156
8.2.2.4. Lágyítás - sóntalanítás	159
9. Alánlott és felhasznált irodalom.....	167

"Víz!

Se ízed nincs, se színed, se zamatod,
nem lehet meghatározni téged!
Megízlelnék, anélkül, hogy megismernének.
Nem szükséges vagy az életben:
maga az élet vagy"

Saint-Exupéri

1. BEVEZETÉS

A víz Földünk felszínén a leggyakoribb és az egyik legfontosabb vegyület, melyet több különleges fizikai és kémiai sajátosság jellemez.

A Föld felszínének kb. 71%-át víz borítja. A tengereken, tavakon, folyóvizeken, hómezőkön és jéghegyeken kívül nagy mennyiségben fordul elő a levegőben - vízgőz, vízcseppek, jégkristályok alakjában - és a talajban is. Az egyetlen vegyület, amely a Földön természetes körülmények között mindhárom halmazállapotban megtalálható. Földünk vízkészlete gyakorlatilag állandó, becslések szerint kb. $1,64 \cdot 10^9$ km³. Ennek mintegy 97,3 %-a a sós-, vagy tengervíz, és csak 2,7 %-a édesvíz.

Kiváltképp fontos, hogy a víz túlnyomó része földtörténeti értelemben is hosszú idő óta folyadékfázisban van jelen bolygónkon. A folyékony víz döntő szerepet játszott a Föld fejlődésében: az élet létrejöttében és tartós fennmaradásában, az emberi társadalom és kultúra felvirágzásában, valamint az ipari termelésben.

A víz az egyik leghatalmasabb természeti erő, amely a Föld arculatát évmilliárdok óta formázza, alakítja.

Az ember, érdekeinek megfelelően szabályozni kényszerül a természetes vizek folyását, növelni a hasznosítható vízkészleteket, gondoskodni az elhasznált vizek egészségre veszélytelen visszaforgatásáról. Mindehhez azonban ismerni kell ennek az anyagnak a különböző sajátosságait, mozgásának törvényszerűségeit.

Jelentősége miatt számos tudományág külön és kiemelten foglalkozik a vízzel és a természetes vizek tanulmányozásával.

A *víz kémia* a víz - mint alapvegyület - fizikai és kémiai sajátosságainak megismerésén túl, a benne oldott és lebegő anyagok kémiai vizsgálatával, analízisével is foglalkozik. Azonban a *víz kémia* nem szorítkozik a pillanatnyi állapotok egyszerű megállapítására, azaz vízminta analízisekre, hanem igyekszik megismerni magukat a vízben lejátszódó kémiai és fizikai-kémiai folyamatokat, tisztázni e folyamatok okait, azok lefolyását és következményeit.

A föld feletti és föld alatti vizekben található anyagok kémiai jellege és összetétele jellemző a víz származására, tárolódási viszonyaira, a környezetében levő ásvány- és kőzetfajták kemizmusára, és meghatározza felhasználási lehetőségeit. A természetes vizek összetételének vizsgálata tehát nem választható el a víz és környezetének kölcsönhatására vonatkozó vizsgálatoktól, vagyis a *víz kémia* szoros kapcsolatban áll a többi "vizes" tudománnyal:

A *hidrobiológia* kutatási körébe is beletartoznak a vízvizsgálatok, a vizek fizikai-kémiai tulajdonságainak megismerése, és e tényezők szerepének tisztázása a vízi szervezetek életében. A kémiai viszonyok befolyásolják a vízi élővilág összetételét és az ott élő szervezetek életfolyamatait, ugyanakkor a vízi élőlények életfolyamatai lényeges és gyakran igen gyors, legtöbbször reverzibilis változásokat idéznek elő a vizek kémiai viszonyaiban.

A *hidrogeológia* a föld alatti víz elhelyezkedésével, rétegtani és tektonikai helyzetével, utánpótlási lehetőségével és kitermelhetőségével, valamint fizikai, kémiai, hidraulikai sajátágaival, és ezek térbeli - időbeli változásával foglalkozik.

A *vízföldrajz* a víz természeti körforgásával, elsősorban a felszíni vizek vizsgálatával foglalkozik, a fő vízsoportoknak megfelelően tovább tagozódva.

A víz műszaki és tudományos kutatásának tehát sok kapcsolódási pontja van: egymás eredményeit felhasználják és határaik sem vonhatók meg élesen. Jellegzetességeiket elsősorban a közvetlen célok, a sajátos szemléletmódok és az alkalmazott módszerek adják meg.

A *víz kémia* kérdéseinek tisztázását jelentősen nehezíti a vízben oldott anyagok legtöbbször igen kis koncentrációja. Így egészen speciális, nagyon érzékeny vízanalitikai módszerek kidolgozása és alkalmazása vált szükségessé (cseppanalízis, lángfotometria, spektrofotometria, kromatográfia, stb.). E módszerek célszerű megválasztása tette lehetővé a vízben lezajló kémiai és fizikai-kémiai folyamatok egyre részletesebb megismerését, és azok biológiai vonatkozásainak fokozott tisztázását.

2. A VÍZ KÉMIAI ÉS SZERKEZETI FELÉPÍTÉSE

2.1. A VÍZ KÉMIAI ÖSSZETÉTELE

Az ókori bölcselők a természet egyetemes kérdéseire keresték a feleletet, a természet átfogó képét és törvényszerűségeit tették vizsgálat tárgyává. Ők a vizet őselemnek tartották: ebből keletkezik és ebből áll minden a földön.

A görög filozófusok közül THALÉSZ (i.e. 624-547) is csak a vizet tartotta őselemnek, amely a mozgás során átalakul és a ködöt és a földet is képezi.

EMPEKLOSZ (i.e. 490-430) szerint a föld, a víz, a levegő és a tűz egyaránt őselemek, ezek keveredéséből keletkezik minden anyag.

Ezt az elméletet ARISZTOTELÉSZ (i.e. 384-322) fejlesztette tovább: csak egyfajta őanyag van, melyből bizonyos tulajdonságokkal (hideg-meleg, száraz-nedves) együtt jönnek létre az őselemek: a tűz, a levegő, a víz és a föld.

Ezekről a leghézőnapibb, és az emberiség életében legjelentősebb anyagokról még a XVII.-XVIII. században is viszonylag keveset tudtak.

A levegőről az 1770-es években megállapították összetett voltát, sőt azt is, hogy nitrogénből és oxigénből áll. A földről már régen kiderítették, hogy nagyon sok kémiai anyagot rejt magában. A tűzről még nem sikerült eldönteni, hogy anyagból áll, vagy csak jelenségnek kell tekinteni.

A víz összetételéről is sok vita folyt a XVIII.sz. második felében. A laboratóriumokban naponta használták, mégsem tudták miből áll. Hamarabb felderítették sok bonyolultabb anyag összetételét, mint a mindenki által jól ismert vizét. Az oldatos kémiai reakciókban a víz volt az oldószer, de a reakcióban betöltött szerepét nem ismerték.

Tanulmányozásához szükséges volt a gázok alapos ismerete. Összetételének kérdése bonyolult volt a kor ismereteihez képest. A választ végül is szintézise, alkotóiból való előállítás adta meg.

JAMES WATT, HENRY CAVENDISH, JOSEPH PRIESTLEY és ANTOINE LAVOISIER egyidőben végezték a víz összetételének felderítésére vonatkozó vizsgálataikat.

Az 1766-ban felfedezett hidrogénnel sok kísérletet végeztek. A hidrogén égetése során a láng fölé helyezett porcelán edényen pára képződést figyeltek meg, de a levegőnedvesség lerakódásának tekintették.

1774-ben PRIESTLEY azt vizsgálta, miként hat az oxigén a hidrogénre. Megállapította, hogy a leghevesebb a robbanás, ha a hidrogén és oxigén 2:1 térfogatarányú.

1782-ben WATT felvette, hogy a víz talán összetett anyag: "... ha a vizet vörössízsra, vagy annál magasabb hőmérsékletre hevítjük, az valószínűleg valamilyen levegőfajtává alakul át..."

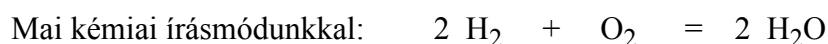
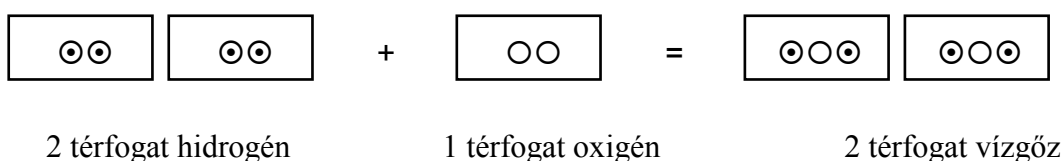
1781-1783 között CAVENDISH már mennyiségileg is mérte a reakcióba lépő hidrogént és a levegőt. Csaknem teljes pontossággal kimutatta, hogy kétszer akkora térfogatú hidrogén alakult át, mint a levegő 1/5 része. Az égéstermékét üvegbúrában kondenzáltatta és megállapította, hogy íztelen, szagtalan és semminemű maradékot nem hagy hátra, tehát tiszta víz. Kísérleteit azonban csak 1784-ben tárta a nyilvánosság elé. LAVOISIER 1783-ban elvégzett azonos kísérletével így történetileg megelőzte. Ő fogalmazta meg, hogy a víz a hidrogén égésterméke.

CAVENDISH és LAVOISIER egyaránt eljutottak odáig, hogy vízképződéskor kétszer akkora térfogatú hidrogénre van szükség, mint oxigénre és a "...keletkező víz súlya megegyezik az eltűnő gáz súlyával..."

1800-ban ANTHONY CARLISLE és WILLIAM NICHOLSON angol fizikusok elektromos áram segítségével végeztek vízbontást és megállapították, hogy a vízből két térfogat hidrogéngáz és egy térfogat oxigén keletkezik.

Ezeket a kísérleti eredményeket azonban csak AVOGADRO 1811-ben megjelentetett térfogati törvénye ismeretében tudták a víz összetételarányának megállapításához hasznosítani. Ezért DALTON 1808-ban kiadott könyvében az akkori ismereteknek megfelelően a víz még egy hidrogén- és egy oxigén-atomból áll. Jele: $\text{O}\odot$.

Döntő volt AVOGADRONAK az a megállapítása is, hogy az elemi gázok kétatomos molekulákat képeznek. Így már magyarázható volt a vízképződés reakciójának térfogataránya:



Az 1930-as években - a 2-es tömegszámú hidrogénizotóp, a deutérium, felfedezését (1931, UREY) követően - derült ki, hogy a kémiailag tiszta víz sem tekinthető teljesen egységes anyagnak, hanem többféle izotópot tartalmazó molekulák elegye.

Alkotóelemei a hidrogén, a deutérium és a trícium, illetve az ^{16}O , ^{17}O és ^{18}O oxigénizotópok lehetnek, így összesen 18 féle vízmolekula képezhető.

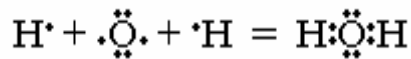
A H_2^{16}O kb. 99,76 %-kal a leggyakoribb, a többi vízmolekula-típus csak 0,24 %-os előfordulású. A lehetséges változatok közül a D_2^{16}O - a *nehésvíz* - tisztán is előállítható, fizikai-kémiai tulajdonságai számottevően eltérnek a H_2O sajátosságaitól.

A különböző természetes vizekben a különböző izotópokat tartalmazó vízmolekulák aránya kissé eltérő. A legtöbb deutériumot a sós-tavak vize tartalmazza, a legkevesebbet az esővíz és a hó.

2.2 A VÍZMOLEKULA FELÉPÍTÉSE

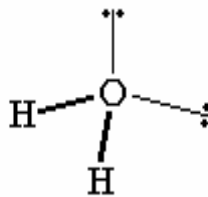
A molekulák szerkezete, alakja szoros kapcsolatban van a kémiai kötések természetével, továbbá a molekulákból felépülő anyagok tulajdonságaival. A molekulák geometriai adatainak (alak, kötésszög, kötэшossz, stb.) ismerete ezért fontos az anyagok viselkedésének értelmezése, rendszerezése szempontjából.

A vízmolekula (H_2O) képződésekor a hidrogén- és az oxigénatomok elektronszerkezete egyaránt módosul. A molekulaképződés során az atomtörzsek változatlanok maradnak. A gömbszimmetrikus atomtörzsek körüli vegyértékelektronok elrendeződése szabja meg a molekula alakját, a kötésszöget:



A vízmolekulában az oxigénatom külső elektronhéján a két kötő elektronpár mellett két nemkötő elektronpár helyezkedik el. Az oxigénatomtörzs körüli négy elektronpár elhelyezkedésének ideális alakja a tetraéderes ($109,5^\circ$) szerkezet lenne. A nemkötő elektronpároknak azonban nagyobb a helyigénye, mint a kötő elektronpároknak, így a tetraéder torzult lesz, a kötésszög csökken.

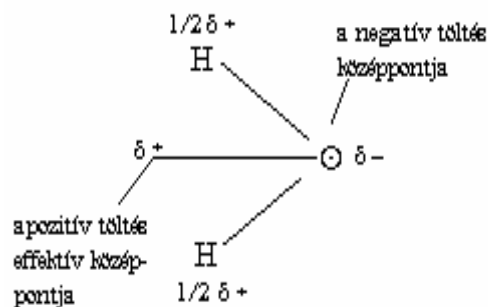
A monomer vízmolekulák szerkezete a vízgőz spektroszkópai és diffrakciós vizsgálatai alapján jól ismert. A három atom egyenlő szárú háromszöget alkot, a kötésszög $104,5^\circ$, az O-H kötéstávolság 96 pm, a H atomok távolsága 151 pm.



1. ábra A vízmolekula térszerkezete

A vízmolekulában a nagyobb elektronegativitású oxigén ($EN=3,5$) nagyobb vonzó hatást gyakorol a kötő elektronpárra, mint a hidrogén ($EN=2,1$). Ezért a kötő elektronpár nagyobb valószínűséggel tartózkodik az oxigén közelében, így a kötés erősen poláris.

Az oxigénatomon a nemkötő elektronpár jelenléte miatt és a kötések polaritása következtében δ^- (0,34) negatív töltés, míg a hidrogéneken δ^+ ($2 \cdot 0,17$) pozitív töltés összpontosul. A parciális töltések centruma nem esik egybe.



2. ábra A vízmolekula polaritása

A vízmolekula nagy dipólusmomentuma [$\mu = 6,17 \cdot 10^{-30}$ Cm (= 1,84 D)] is azt támasztja alá, hogy benne poláris kötések vannak és a molekula nem lineáris.

2.3 A VÍZMOLEKULÁK HALMAZAI

Az anyagi halmazok tulajdonságait elsősorban az alkotó részecskék szerkezete és sajátságai határozzák meg, de figyelembe kell még venni az alkotó részecskék között ható erőket, kölcsönhatásokat. A halmaz a kölcsönhatások következtében más tulajdonságokkal rendelkezik, mint az egyedi részecske.

A kémiai anyagok megjelenési formáját, halmazállapotát, a kölcsönhatásokon kívül bizonyos külső tényezők, az *állapothatározók* (nyomás, térfogat, hőmérséklet), is befolyásolják. Ezekről függően az anyagi rendszerek - az alak- és térfogatváltozást előidéző hatásokkal szembeni viselkedésük alapján - g á z -, f o l y a d é k - é s s z i l á r d h a l m a z - á l l a p o t b a n jelenhetnek meg.

A víznek csak egy gázhalmazállapota és csak egy folyékony állapota lehetséges. Szilárd halmazállapotban azonban több módosulata van, amelyek belső szerkezet és egyéb sajátságok tekintetében különböznek egymástól. Az egyes *polimorf módosulatok* határozott hőmérséklet- és nyomás tartományban állandók, az *átalakulási hőmérsékleten* vannak egymással egyensúlyban.

2.3.1. A g á z h a l m a z á l l a p o t

A víz gáz halmazállapotú megjelenési formája a v í z g ő z . A vízgőz és a gázok általános tulajdonságai között nincs elvi különbség.

A vízgőznek nincs önálló alakja, sem önálló térfogata, a rendelkezésre álló teret teljesen kitölti, illetve korlátlan mértékben képes kitérni. Ebben az állapotban a vízmolekulák állandó, rendezetlen mozgásban vannak, amely egyrészt haladó, másrészt forgó mozgás, ugyanakkor a vízmolekulákat alkotó oxigén és hidrogén atomok rezgő mozgást is végeznek, a mozgás iránya és sebessége állandóan változik.

A "tökéletes" gázállapot - amikor a vízmolekulák egymástól való távolsága a molekulák méretéhez képest igen nagy és a vízmolekulák egymásra kifejett vonzóereje elhanyagolható - azonban a vízmolekulák nagy polaritása és hidrogénhidkötés kialakítási készsége miatt egyáltalán nem, vagy csak nagyon alacsony nyomás és magas hőmérséklet mellett valósulhat meg.

A gázok általános állapotegyenlete, az *egyetemes gáztörvény*, mint számítási modell alkalmazható csupán:

$$p V = n R T$$

ahol p : a gáz nyomása (Pa), V : térfogata (m^3), n : móljainak száma,
 T : hőmérséklete (K), R : az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

A vízgőz közönséges körülmények között a nyomás növelésével nagyon könnyen cseppfolyósítható. Ezen állapothoz közelítve azonban a gőz össztérfogata mellett már egyre kevésbé hanyagolható el a vízmolekulák által betöltött térfogat. Másrészt, ha a molekulák közel vannak egymáshoz, a közöttük ható kölcsönhatások is érvényesülni tudnak. Adott nyomáson ennek hatása kifejezettebb lesz, ha a hőmérséklet alacsony. Ekkor a vízmolekulák sebessége csökken (pl. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 567 m/s), és így hosszabb ideig vannak egymástól olyan távolságban, amelyen belül kölcsönhatásuk érvényesülhet. A látszólagos molekulatömege észrevehetőleg növekszik, a gőzben állandóan keletkező és felbomló dimerek, illetve többmolekulás asszociátumok is létre jönnek.

Erre az állapotra - a saját térfogat és a kölcsönhatások figyelembevételével módosított - *van der Waals* egyenlet kisebb hibával alkalmazható, amely a reális gázokra érvényes összefüggés:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = n R T$$

ahol p , V , T , n és R jelentése ugyanaz, mint az egyetemes gáztörvényben.

A korrigáló tényezőkben az a (a térfogattól és a nyomástól független) és b (1 mól anyag által makroszkópicusan betöltött térfogat) pedig individuális állandók. A *vízgőzre*: $a = 0,553 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Nagy nyomáson és megfelelően alacsony hőmérsékleten bármilyen gázt cseppfolyósítani lehet. Minden anyagra jellemző azonban egy *kritikus hőmérséklet*, amely felett csak gáz halmazállapotú lehet, mert a molekulák kinetikus energiája itt már olyan nagy, hogy az intermolekuláris vonzóerő hozzá képest, még igen nagy nyomáson is, elhanyagolható.

A vízmolekulák közötti jelentős kölcsönhatások - hidrogénhid kötések kialakulásának, illetve az asszociátumok létrejöttének lehetősége - miatt a víz kritikus hőmérséklete $374 \text{ }^\circ\text{C}$ - nagyon magas.

A víz kritikus hőmérsékletéhez ($T_{\text{krit}} = 647,1 \text{ K}$) tartozó *kritikus nyomás* érték, amelyen még cseppfolyósítható a vízgőz: $p_{\text{krit}} = 22,045 \text{ MPa}$.

2.3.2. *A folyadék halmazállapot*

A víz sajátosságai *folyadék* állapotban lényegesen különböznek a vízgőz tulajdonságaitól. A cseppfolyós vízben a molekulák egymástól való átlagos távolsága jelentősen kisebb, mint a vízgőzben. A folyékony vízben a molekulák meglehetősen szorosan töltik ki a teret, közöttük viszonylag nagy vonzóerők hatnak. Ezek az erők elegendőek ahhoz, hogy a vízmolekulákat folyadék halmazállapotban tartsák, ahhoz viszont nem, hogy az alaktartást biztosítsák. A vízmolekulák között taszítóerők is működnek, emiatt az összenyomhatóság kicsi, a víz térfogata állandó.

A folyékony vízben a molekulák sokkal kisebb helyváltoztatásra képesek, mint a gőzben, és nem annyira haladó, inkább forgó és rezgő mozgásokat végeznek.

A vízmolekulák közötti jelentős erők következménye az, hogy a folyékony vízben nem teljes a rendezetlenség, hanem a molekulák kisebb-nagyobb körzetekre kiterjedően szabályos elrendeződésűek a dipólusmomentum orientáló hatása és az intermolekuláris hidrogénhid kötések kialakulása következtében.

A folyadék molekulák közötti intermolekuláris vonzás egyik következménye a belső sűrűlódás, a *viszkózitás* (η), amely a folyadéknak a folyás ellen kifejtett ellenállása, és amely a hőmérséklet emelkedésével csökken. A változás mértéke az anyagi minőségtől függ. A víz esetében, jelentős a hőfokfüggés (kb. 2% $^\circ\text{C}$ -onként), mivel a hőmérséklet emelkedésével a folyadék szerkezete is változik, a hidrogénhidak fokozatosan felbomlanak. A rendezettség csökkenése növeli a molekulák mozgékonyágát.

A folyadékok másik, ugyancsak az intermolekuláris erőkkel kapcsolatos jellemzője, a felület csökkentésére irányuló erő mértéke, a *felületi feszültség* (δ). A tiszta folyadékok felületi feszültsége csökken a hőmérséklet emelkedésével. A kritikus hőmérsékleten eltűnik a fázishatár a folyadék és telített gőze között, a felületi feszültség nulla lesz. A hőmérsékletfüggésből következtetések vonhatók le a folyadék molekuláris állapotára. A T

hőmérsékleten mért felületi feszültség (δ), a folyadék móltérfogata (V) és a kritikus hőmérséklet (T_k) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\delta \cdot V^{\frac{2}{3}} = k \cdot (T_k - 6 - T)$$

ahol k az *Eötvös féle állandó* (értéke 2,1 - nem asszociált folyadékokra).

A víz nem követi ezt a szabályt - k értéke jóval kisebb: 0,9-1,2 (hőmérséklettel is változik) -, ami azt mutatja, hogy a móltérfogata (móltömege) cseppfolyós állapotban látszólag megnövekszik, asszociáció következik be. Változó nagyságú rendezett körzetek alakulnak ki, amelyek folytonosan keletkeznek és felbomlanak.

2.3.3. A szilárd halmazállapot

Szilárd halmazállapotban, a jégben, a vízmolekulákat olyan erős kölcsönhatások tartják össze, amelyek ellenállnak az alak- és térfogat változtató erőknek. A vonzó és taszító erők egymással egyensúlyt tartanak. Hatásukra a jégben a vízmolekulák a tér minden irányában szabályos rend szerint összekapcsolódva, kristályrácsot alkotva helyezkednek el.

A jégnek több polimorf módosulata ismert, amelyek kristályszerkezete eltér egymástól, de ezek a szilárd fázisok csupán 200 MPa körüli, és annál nagyobb nyomáson léteznek, így természeti körülmények között kevésbé jelentősek.

2.4. A HALMAZÁLLAPOTOK VÁLTOZÁSAI

Az alábbi átalakulási folyamatok mehetnek végbe a különböző víz halmazállapotok között:



Ezek során a víz változatlanul megy át egyik *fázisból* a másikba, anélkül, hogy kémiai reakció következne be, csupán szerkezeti átalakulás történik.

A halmazállapot változási folyamatok meghatározott - a vízre, mint kémiai anyagra jellemző - hőmérsékleti és nyomásviszonyok fennállása esetén, azok hatására mennek végbe.

A jéget állandó nyomáson melegítve meghatározott hőmérsékleten, az *olvadásponton*, megolvad. Az *olvadás* oka a hőmozgás. A jégkristályban a vízmolekulák egyensúlyi helyzetük körül rezgő mozgást végeznek. A hőmérséklet emelésével a rezgések kilengése egyre fokozódik, míg a szomszédos vízmolekulák egymásnak ütköznek, a rácsszerkezet összeomlik,

a jég megolvad, a szilárd és a folyékony víz között egyensúly alakul ki. Az olvadás során a vízmolekulák átlagos távolsága megváltozik, *térfogatcsökkenés* következik be.

Az olvadás hőmérséklete kis mértékben függ a külső nyomástól. A (*normál*) *olvadáspont* az a hőmérséklet, amelyen a szilárd és folyékony fázis egyensúlyban van 101325 Pa nyomáson. A víz esetében ez a hőmérséklet 0,00 °C (273,15 K).

Az olvadással ellentétes folyamat a *fagyás*. A *fagyáspont* elvileg azonos az olvadásponttal, mindkettő a szilárd és a folyékony fázis egyensúlyi hőmérséklete az adott nyomáson. Lényeges különbség van azonban a két folyamat között: A jég az olvadásponton minden esetben megolvad, túlhevítés nem lehetséges, a folyékony víz ellenben nem okvetlenül fagy meg a fagyásponton, vagyis *túlhűthető*. A kristályosodáshoz ugyanis az szükséges, hogy a folyadékban rendezetlen hőmozgást végző vízmolekulák a jégkristályban uralkodó rend szerint helyezkedjenek el, *kristálygócokat* hozzanak létre, amelyek tovább növekedve a fagyást okozzák. A kristálygócok kialakulása azonban nem mindig történik meg a fagyásponton, a folyékony víz túlhűthető.

A fagyáskor keletkező jég textúrája (*makro*-, ill. *mikrokristályos* jég) attól függ, hogy milyen viszonyban áll egymással a kristálygócok képződésének és tovább növekedésének sebessége.

A folyékony vízben a molekulák forgó- és rezgő mozgásokat végeznek. Mozgási energiájuk az adott körülményeknek megfelelő, átlagos érték körül a Maxwell-Boltzmann eloszlás szerint ingadozik az egészen kicsi és nagy értékek között. Az elég nagy energiájú vízmolekulák a vonzó erőket legyőzhetik és a víz felszínéről a gőztérbe léphetnek. Ez a *párolgás* folyamata. A *szublimáció* ezzel azonos átalakulási folyamat a szilárd fázis és a gőztér között.

Nyílt térben a párolgás, illetve a szublimáció addig tart, amíg a víz, illetve a jég teljes egészében gőzzé nem alakul. Zárt térben viszont egyensúly alakul ki a párolgási-szublimációs és a *kondenzációs* folyamat között, vagyis adott idő alatt ugyanannyi vízmolekula párolog, illetve szublimál el, mint amennyi lecsapódik: a két folyamat sebessége egyenlővé válik, a folyékony víz, illetve jég és a gőzfázis között látszólag nem lesz molekula-átmenet. Ebben az állapotban, az adott hőmérsékleten a gőz *telített*. A telített gőz nyomását *gőznyomásnak*, vagy *tenzió*nak nevezzük.

Alacsony hőmérsékleten a folyékony víz csak a felületén párolog. Amint azonban a hőmérséklet emelésével a gőznyomása nagyobbá válik a folyadékra nehezedő külső (légköri) nyomásnál, a víz belsejében is keletkezhetnek gőzbuborékok, *forrásba* jön. A *forráspont* az a hőmérséklet, amelyen a folyadék gőznyomása a külső légnyomással egyenlő. A forráspont tehát a külső nyomástól függően *változik*. Azt a hőmérsékletet, amelyen a folyadék gőznyomása eléri az 101325 Pa nyomást a (*normál*) *forráspontjának* nevezzük. A víz esetében ez 100,00 °C (373,15 K).

2.5. A HALMAZÁLLAPOT VÁLTOZÁSOK SZABÁLYAI

Általában adott hőmérsékleten és nyomáson csak egy vízhalmazállapot lehet stabilis, csupán a különböző vízfázisok átalakulásának egyensúlyi hőmérsékletén és nyomásán lehet két, vagy mind a három halmazállapot egyidejűen stabilis.

Az egy, vagy több különböző halmazállapotú összetevőkből álló tiszta víz csupán egyetlen kémiai komponensből álló, heterogén rendszernek tekinthető, amelynek fázis-egyensúlyi folyamataira a *Gibbs-féle fázisszabály* ad - a komponensek, fázisok és változók száma között fennálló - algebrai összefüggést:

$$F + S_z = K + 2$$

ahol F : a fázisok - az egymással egyensúlyban lévő szilárd-, folyékony- és gáz állapotú tartományok - száma,

S_z : a szabadságfokok, vagy változók - az önkényesen megváltoztatható körülmények - száma,

K : a komponensek - a kémiailag önálló anyagok - száma
(tiszta víz esetén $K = 1$).

Maximálisan tehát ebben a rendszerben három fázis lehet egymással egyensúlyban, ekkor azonban a szabadsági fokok száma nulla, vagyis ez csak egyetlen hőmérsékleten és nyomáson állhat fenn (*invariáns rendszer*). Két fázis egyensúlya esetén - egy szabadsági fok mellett - *monovariáns* a rendszer, ekkor az egyik paramétert önkényesen változtathatjuk, de a másik értéke ehhez igazodik. Egyetlen fázis jelenléte esetén pedig már két változó mozgása biztosított (*bivariáns rendszer*), viszonylag tág határok között változtatható a nyomás, vagy a hőmérséklet anélkül, hogy új halmazállapot megjelenjen.

A halmazállapotok termodinamikai egyensúlyára vonatkozó összefüggés az általánosan érvényes *Clapeyron-Clausius egyenlet*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

A gőznyomás a folyadék és a gőze közötti egyensúlyra jellemző adat. Ez szabja meg, hogy adott folyadékmennyiség, adott hőmérsékleten és térfogatban milyen arányban oszlik meg a cseppfolyós és a gáz fázis között.

Ha megváltozik a hőmérséklet, akkor a gőznyomással együtt megváltozik a megoszlás is. A gőznyomás függése a hőmérséklettől a *Clapeyron-Clausius egyenlet* alapján számítható ki.

A gyakorlatban csak véges (és nem végtelen kicsi) változásokat tudunk vizsgálni, ezért integrálni kell az egyenletet. Ehhez ismerni kell, miként változik a párolgáshő, valamint a folyadék és gőz térfogata a hőmérséklettel. Ez igen körülményessé teszi az általános érvényű integrálást, mert a ΔH , V_f és V_g szigorúan véve bonyolultan függenek a hőmérséklettől. Gyakorlatilag sok esetben kielégítő pontossággal megoldható az egyenlet egyszerűsítő feltevések bevezetésével.

Ha nem nagyon magas a hőmérséklet, akkor a folyadék móltérfogata (V_f) elhanyagolható kicsi a telített gőzéhez (V_g) képest, azaz jó közelítéssel $\Delta V = V_g$. Ha ezen kívül a telített gőz nyomása elég kicsi ahhoz, hogy érvényes legyen rá a tökéletes gázok törvénye, akkor egyszerűen kifejezhető a móltérfogat hőmérsékletfüggése: $\Delta V = \frac{RT}{p}$, ily módon $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2}$,

illetve $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, amely a matematika szabályai szerint $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT}$ alakban is felírható.

A *Clapeyron-Clausius* egyenletnek a $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ alakja már egyszerűen integrálható, ha a gőznyomás változását csak olyan (nem nagyon széles) hőmérséklet intervallumban vizsgáljuk, amelyben a párolgáshő függetlennek tekinthető a hőmérséklettől:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C', \text{ ahol } C' \text{ integrációs állandó.}$$

Ha az integrálást T_1 és T_2 hőmérsékletek között végezzük el és a természetes logaritmusról a tizes alapúra térünk át ($\ln p = 2,303 \lg p$), a

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{LV}H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{LV}H}{2,303 R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

összefüggést kapjuk, ahol R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),
 $\Delta_{LV}H$ a víz párolgási entalpiája ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A folyadék - gőz egyensúlyra felírt *Clapeyron-Clausius* egyenlet lehetővé teszi a különböző nyomásértékekhez tartozó forráspontok hőmérsékletének meghatározását, vagy a különböző egyensúlyi hőmérsékletekhez tartozó nyomások kiszámítását. A megfelelő átalakulási entalpiák és a megfelelő nyomás, illetve hőmérséklet értékek behelyettesítésével az olvadásra, párolgásra, illetve szublimációra, vagy a polimorf módosulatok átalakulási egyensúlyára egyaránt alkalmazható az egyenlet.

A víz olvadáspontjának a külső nyomástól (p) való függésére kapunk összefüggést, ha T helyére az olvadáspontot (T_o) helyettesítjük:

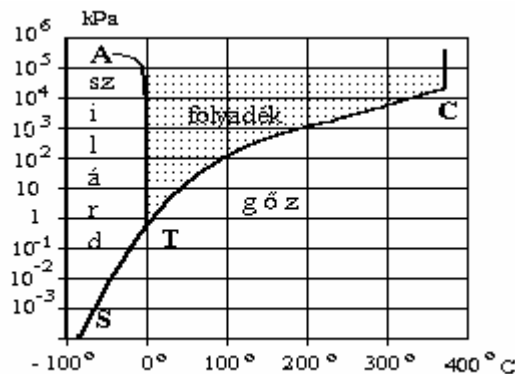
$$\frac{dT_o}{dp} = \frac{T_o \Delta V}{\Delta_{SL}H}$$

ahol $\Delta V = V_L - V_S$ a víznek az olvadással járó térfogatváltozása,
 $\Delta_{SL}H$: a víz olvadáshője - $6,00 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Mivel $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a jég moláris térfogata (V_S) kb. 9 %-kal nagyobb, mint a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -os vízé (V_L), ezért a jég olvadásgörbéje negatív meredekségű lesz, vagyis az olvadáspont a nyomás növekedésével csökken.

2.6. A VÍZ ÁLLAPOTDIAGRAMJA

A víznek az állapotátározóktól függő viselkedését, a különböző fázisok egyensúlyi viszonyait az állapotdiagram grafikusán szemlélteti.



3. ábra Az állapotdiagram

A diagramról leolvasható, hogy a víz csak meghatározott hőmérsékleti és nyomásviszonyok között létezhet folyékony halmazállapotban.

Ennek alsó határértékét - $+0,0098$ °C hőmérséklet és 611 Pa nyomás - a **T** *hármaspont* mutatja, ahol a folyadékfázis és a gőzfázis a hexagonális jég(I)módosulattal van egyensúlyban. A rendszer tehát ezen a ponton *invariáns*.

A hármaspont nem azonos a víz közönséges fagyáspontjával, mert a *fagyáspont* definíciószerűen az a hőmérséklet, amelyen $0,1$ MPa nyomáson van a jég és a folyékony víz egymással egyensúlyban. Természeti körülmények között tehát, ahol az olvadó jégre a légkör nyomása nehezedik, nem lehet a jég, a víz és a gőz egymással egyensúlyban.

A jég olvadáspont görbéje (**TA**) és a víz forráspontgörbéje (**TC**) által határolt területen a víz folyékony halmazállapotban van, itt a szabadságfokok száma: $Sz=2$. Viszonylag tág határok között változtathatjuk a hőmérsékletet és a nyomást, anélkül, hogy második fázis lépne fel (*bivariáns rendszer*).

Ha a folyékony víz hőmérsékletét állandó nyomáson fokozatosan csökkentjük, elérkezünk a víz fagyáspontjához az adott nyomáson. Itt új fázis jelenik meg: a jég. Ezen a hőmérsékleten és nyomáson a jég és a folyékony víz egymással egyensúlyban van. A rendszer kétfázisú, a szabadságfokok száma: 1 . Bizonyos határok között szabadon választhatjuk meg a hőmérséklet értékét, de a nyomást már nem szabhatjuk meg önkényesen, ha azt kívánjuk, hogy rendszerünk továbbra is kétfázisú maradjon, mert minden hőmérsékletre csak egyetlen nyomás tartozik, amelyen a jég és a folyékony víz egyensúlyban lehet (*monovariáns rendszer*).

A **TA** olvadáspont görbe hajlása megfelel a *Clapeyron-Clausius* egyenlet alapján számolt értékeknek, vagyis a *jég olvadáspontja* a nyomás növekedtével lassan csökken, mintegy 13 MPa nyomásnál éri el a -1 °C-ot. Néhányszor tíz MPa felett a csökkenés felgyorsul, és 107 MPa-on már -20 °C.

Természeti körülmények között ez azt jelenti, hogy a grönlandi és az antarktisi jég a $3000 - 4000$ m-es jégvastagság alján, ahol a nyomás néhányszor tíz MPa, az alacsony hőmérséklet ellenére olvadáshoz közeli állapot lehetséges.

Ha a folyékony víz felett a nyomást csökkentjük azonos hőmérsékleten, eljutunk a folyékony víz és a vízgőz szintén *monovariáns* egyensúlyi állapotához, amely állapot a gőznyomásgörbe (**TC**) mentén áll fenn.

A gőznyomás (forráspont) görbe a kritikus hőmérsékleten (**C**) végződik, amely fölött nincs különbség a folyadék és a gőz között, tehát nem is lehet kétfázisú a rendszer.

A víz forráspontjának a nyomástól való függése a természeti folyamatok körében is fontossággal bír. A nyomás kismértékű megnövekedése is olyan forráspontemelkedést okoz, amely sajátos természeti jelenségek kiváltója lehet (pl. a gejzírek működése). A magassággal csökkenő légköri nyomás viszont a Föld számos területén a víz forráspontjában és párolgási viszonyaiban olyan változásokat eredményez, amelyek nem csak természeti jelenségeket befolyásolnak, de a gazdasági életnek is számolnia kell velük. A tengerszinti nyomás kb. 5500 m-en (az emberi települések felső határa) a felére csökken, ahol a víz forráspontja már csak 82 °C.

A **T** hármaspontból indul ki ezeken kívül még a jég szublimációs görbéje (**TS**) is, amely a jég - vízgőz kétfázisú rendszer összetartozó hőmérséklet és nyomásértékeit köti össze. Ha adott hőmérsékleten a görbe által megszabottnál nagyobb nyomást alkalmazunk, a vízgőz teljesen jéggé alakul, ha pedig kisebbnek választjuk a nyomást, a jég teljesen elpárolog, és vízgőzzé alakul. Mindkét esetben eltűnik az egyik fázis és a rendszer egyfázisúvá válik.

Az állapotdiagram görbéi (**TA**, **TC**, **TS**) tehát megadják azokat a hőmérsékleteket és nyomásokat, amelyeken két-két fázis van egymással egyensúlyban, a görbék közötti mezők viszont azokat a hőmérséklet- és nyomásértékeket tüntetik fel, amelyeken csak egyetlen fázis

lehetséges. A görbék metszéspontja a hármaspontot (**T**) jelöli meg, amelyen három fázis (jég, folyékony víz, vízgőz) van egymással egyensúlyban.

Ha nincs egyensúly, akkor több fázis is lehetséges: a **TC** görbe pontozott folytatása a **T** ponton túl pl. a *túlhűtött* víz tenziógörbéje. E görbe valamely pontjának helyén egyensúly esetén csak egy fázis (a jég) lehet jelen. Túlhűtött víz esetén azonban (amely nincs egyensúlyban) két fázist is (a túlhűtött vizet és telített gőzét) találunk. Ha azonban ezt az instabil rendszert jéggel hozzuk érintkezésbe, azonnal jéggé alakul.

Hangsúlyozni kell tehát, hogy az állapotdiagram csak egyensúlyban lévő rendszerekre vonatkozik, minthogy a fázisszabály is csak egyensúlyban lévő rendszerek lehetséges fázisainak számát adja meg.

A természetben számos olyan rendszert találunk, amelyekben a szokásos megfigyelési idő alatt nem megy végbe észrevehető változás, s amelyek mégis egyensúlyban, hanem *metastabilis állapotúak*.

2.7. A VÍZMOLEKULA HALMAZOK SZERKEZETE

A víz, mint kémiai anyag nem tekinthető egyszerűen sok molekulának. A nagyszámú részecske közötti kölcsönhatások révén új tulajdonságok lépnek fel. Amikor tehát a víz tulajdonságait vizsgáljuk, mindig igen nagyszámú részecskéből álló halmaznak a sajátjaival foglalkozunk. Ilyenkor nem elégséges az egyes vízmolekulának a szerkezetét és sajátosságait ismerni, figyelembe kell venni a halmaz szerkezetét is, amelyet a vízmolekulák közötti kölcsönhatások határoznak meg.

A vízmolekulák közötti kölcsönhatások közül jelentős a dipólusos vízmolekulák között fellépő *orientációs hatás*. Ekkor ellentétes pólusaik közötti vonzó- és azonos pólusaik közötti taszító hatás következtében - megfelelő közelség esetén - a vízmolekulák egymáshoz képest irányítottan igyekeznek elhelyezkedni. A molekulák között bizonyos rendezettség alakul ki.

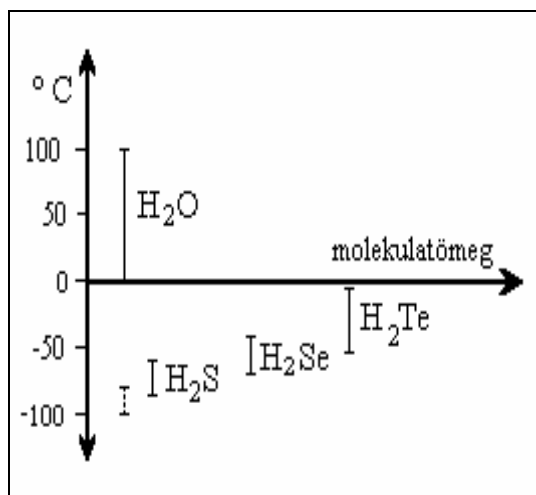
Ilyen jellegű vonzóerőkkel számolhatunk számos más vegyület esetén is. A tapasztalat szerint az azonos szerkezetű, de különböző méretű és tömegű molekulák között az összetartó erők annál tekintélyesebbek, minél nagyobbak a molekulaméretük és tömegeik.

A víz sajátosságait összevetve más, hasonló molekulaszervezetű anyagok adataival, a várt értékektől a víz jelentős eltérést mutat.

Hasonlítsuk össze pl. a víz olvadás- és forráspont-adatait a kénhidrogén (H_2S), a szelénhidrogén (H_2Se), valamint a tellúr-hidrogén (H_2Te) megfelelő értékeivel, hiszen ezen anyagok molekulaszervezete a H_2O -hoz hasonló.

A kén, a szelén és a tellúr atomok mérete az oxigénatoméhoz képest egyre nagyobb, legkülső elektrónhéjukon viszont valamennyien 6 elektront tartalmaznak. A hidrogénnel alkotott molekulájuk a vízhez hasonlóan dipólus jellegű. Tömegük és méretük a H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te sorozatban rendre nő.

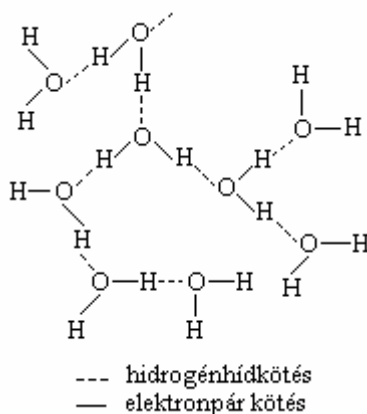
Ha összehasonlítjuk ezen vegyületek folyadék halmazállapotát jellemző hőmérséklet-tartományokat: a H_2S (- 60,7 -től -85,6 °C-ig), H_2Se (-41,5 -től - 65,0 °C-ig) és H_2Te (- 2,2 - től -49 °C-ig) adatai a várakozásnak megfelelően változnak, azonban ez alapján a víz a - 80 - -100 °C tartományban kellene, hogy cseppfolyós legyen.



4. ábra A vízéhez hasonló molekulaszervezetű vegyületek olvadás- és forráspontértékei a molekulatömeg függvényében

A valóságban a vártnál lényegesen magasabb a H₂O olvadás- és forráspontja, vagyis a jégben és a cseppfolyós vízben a molekulák közötti összetartó erők nem vezethetők vissza csupán a vízmolekulák dipólus sajátságára. Vagyis a vízmolekulák között az összetartó erők jóval nagyobbak, mint amekkorák csupán a molekulák polaritásából származhatnak.

Ezt az eltérést a vízmolekula azon fontos sajátsága okozza, hogy *i n t e r m o l e k u - l á r i s* hidrogénhíd kötés kialakítására képes. Ekkor tulajdonképpen a molekulák között a kémiai kötés egy speciális fajtája jön létre: "... egy vízmolekula szabad elektronpárja képes lehet egy másik vízmolekulában elektronpárral kötött hidrogénre olyan erőt kifejteni, amellyel a két molekulát összekapcsolja..." - ahogy ezt 1920-ban LATIMER és RODEBUSH megfogalmazta.



5. ábra A hidrogénhidak a vízmolekulák között

Az aszimmetrikus, közelítőleg lineáris O-H...O hidak határozzák meg és stabilizálják a jég és a folyékony víz szerkezetét, ezáltal jelentősen módosulnak az egyes vízmolekulák geometriai adatai is: amelyekben a hidrogénhíd kötésnek megfelelő O...H távolság 174 - 206 pm - lényegesen nagyobb, mint a kovalens kötés O-H távolsága (94 - 102 pm), - ami a hidrogénhíd kötés kisebb energiájára is utal. A H-O-H kötőszög is módosul (104,5 → 109°), közeledik az ideális tetraéderes elrendeződés értékéhez.

A víznek számos olyan különleges sajátsága van, amelyben lényegesen eltér a több-atomos gömbszimmetrikus molekulákból álló, egyszerű szerkezetű "normális" folyadékoktól.

A kiterjedt hidrogénhíd kötés hálózat kialakulása a víz számos tulajdonságában jelentős eltérést eredményez a várt értékektől: legismertebb az olvadáskor bekövetkező szokatlan sűrűsénövekedés, valamint az ezt követő további sűrűsénövekedés 4°C-ig.

A víz kalorikus adatai is a legtöbb folyadéktól eltérő sajátosságot mutatnak.

A folyékony víz *moláris hőkapacitása* ($c_{\text{víz p}} \sim 75,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) kb. kétszerese a jégének ($c_{\text{jég p}} = 36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), holott az olvadás általában alig változtatja meg a hőkapacitás értékét.

A jég *olvadási entrópiája* aránylag kicsi ($\Delta_{SL}S = 22,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ami a molekulák olvadás után is megmaradó nagyfokú rendezettségére utal.

Az anomálishan magas olvadásponton és forrásponton kívül *igen nagy* a víz *párolgási entalpiája* ($\Delta_{LV}H = 44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), ami arra mutat, hogy még a forrásponton is erős a molekulák közötti kohézió - amit a gőzzé alakuláskor le kell győzni.

Nagy a víz *párolgási entrópiája* is ($\Delta_{LV}S = 118,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ami annak a jele, hogy a párolgás alkalmával jelentékenyen nő a rendezetlenség, vagyis a vízben még a forráspontján is számottevő mértékben rendezettek a molekulák.

További különlegessége a víznek, hogy *hőkiterjedési együtthatója* mindössze negyede más folyadékoknak ($\gamma = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) és szemben az általános tapasztalattal, hogy a nyomás növelése csökkenti a hőkiterjedési együtthatót, a víz esetében a 0-45°C tartományban a nyomással együtt növekszik.

Ugyanebben a hőmérséklettartományban a víz *kompresszibilitása* csökken a hőmérséklet növekedtével (ez is ellentétes a folyadékok általános viselkedésével) és 47°C-on éles minimuma van, ami fölött már a megszokott növekedés tapasztalható. Viszont az alacsony hőfoktartományban, a túlhűtött folyadékfázisban, különösen nagy értékeket mutat.

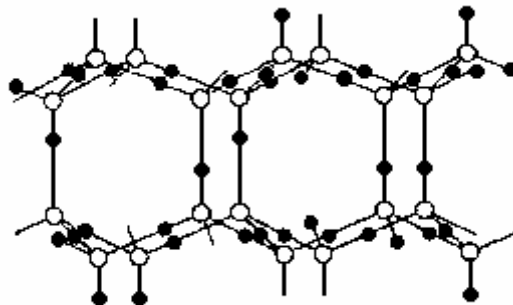
A statikus mellett, a folyékony víz dinamikus tulajdonságai is szolgálnak néhány érdekességgel.

Szokatlan, hogy a víz *dinamikus viszkozitása* a 27 °C alatti hőmérséklettartományban a nyomás növelésével csökken. A víz *öndiffúziójának sebessége* is anomálishan változik (növekszik) a nyomás növelésekor.

Ezen tulajdonságok anomális változása azt jelzi, hogy a hőmérséklet- és nyomásnövekedés az eredeti vízszerkezet összeomlását idézi elő.

2.7.1. A jég szerkezete

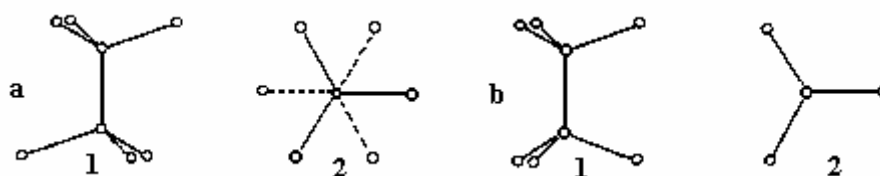
A jég közönséges körülmények között állandó módosulatának (az un. jég-I-nek) kristályszerkezete röntgendiffrakciós mérések alapján jól ismert. A jég-I hexagonális rendszerben kristályosodik. Rácsa hasonló a SiO₂ tridimit módosulatáéhoz, benne minden vízmolekulának négy közvetlen szomszédja van.



6. ábra A jég szerkezete

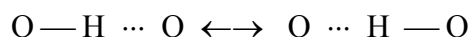
A jég szerkezete meglehetősen laza, a vízmolekulák rétegesen helyezkednek el. Minden molekula ugyanabban a rétegben levő három-, és a szomszéd rétegben levő egy másik molekulához kapcsolódik. Az oxigénatomok távolsága a legközelebbi négy szomszédjuktól 276 pm. Az így kialakult térkitöltés szabja meg a jég sűrűségét.

A jég kristályrácsában két H₂O molekulából álló pár hat közvetlen szomszédja kétféleképpen helyezkedhet el. A legtöbb molekulapárt *centrális szimmetriával* elhelyezkedő szomszédok veszik körül (az összes kötések kb. 3/4-e), némely molekulapárnak azonban *tükörszimmetrikus* a környezete (kb. a kötések 1/4-e).



7. ábra A H₂O molekulák a) centrál- és b) tükörszimmetrikus elhelyezkedése 1 oldalnézetben, 2 felülnézetben

A jégben a H₂O molekulák viszonylag elkülönült egységek, de a hidrogénkötések révén mégis egymáshoz kapcsolódnak. Következésképpen minden oxigénatomot négy hidrogénatom vesz körül: kettőhöz vegyérték kötés révén kötődik (96-102 pm), kettőhöz hidrogénkötés által (174-180 pm). Két szomszédos vízmolekula oxigén atomjainak távolsága állandó, 276 pm, azonban a közöttük lévő proton nincs rögzítve az oxigének között, hanem időbeli átlagban oszlik el két lehető helyzete között:



A jég kristályszerkezete tehát nem tömör, hanem áttört, "aszúros", benne számos szabályszerű üreg van, amelyet hat vízmolekula vesz körül, az üreg középpontjától 294 pm távolságra, és további hat vízmolekula pedig 347 pm távolságra. Másrészt minden vízmolekula körül, középpontjától 347 pm távolságra 6 üreg van. Az üregek összefüggő csatornákat képeznek. A csatornákat 6 vízmolekulából alkotott gyűrűk veszik körül. Ezek nem egy síkban vannak, hanem váltakozva a csatorna tengelyére merőleges sík alatt és felett helyezkednek el. A kristályrács üregei nagyobbak, mint a vízmolekulák, következésképpen ezen üregekben elférne 1-1 monomer vízmolekula anélkül, hogy a kristályrács rendjét megzavarná.

2.7.2. A cseppfolyós víz szerkezete

A folyékony víz szerkezetének leírása még ma is hiányos, és nem kielégítően értelmezett, noha nyilvánvaló, hogy kovalens- és hidrogénhidkötések váltakozó felléptének meghatározó szerepet kell tulajdonítani.

A vízmolekulák nem gömbszimmetrikus alakja, elektromos dipólus jellege, a környezetére kifejtett erőknek minőségileg többféle (dipólus-dipólus, hidrogénhidkötés) hatása és iránytól való függése rendkívül bonyolultá teszik a víz szerkezetét.

A cseppfolyós víz, illetve a vizes oldatok szerkezetére vonatkozó korai kutatások már rámutattak arra, hogy - a jéghez hasonlóan - a folyékony vízben sem helyezkednek el a H₂O molekulák szorosan egymáshoz illeszkedve.

A molekulák mérete sem olvadás-, sem kondenzáció alkalmával nem változik meg számottevően - a monomer molekulák sugara a cseppfolyós vízben is 140 pm.

Ha e molekulák szorosan illeszkednének egymáshoz, akkor a cseppfolyós víz sűrűsége $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ volna. Mivel a víz sűrűsége sokkal kisebb ennél ($1,0 \text{ g cm}^{-3}$), a vízben a molekulák között jelentékeny hézagok kell lenni. A hézagok azáltal keletkeznek, hogy a monomer vízmolekulák az oxigén irányított vegyértéke folytán határozott alakúak, és a cseppfolyós vízben is határozott irányú hidrogénhid kötések révén kapcsolódnak egymáshoz. E kapcsolódások orientációja a H_2O részecskéket viszonylag távol tartja egymástól, és megakadályozza szoros illeszkedésüket.

Olvadáskor a jégnek - a hibahelyektől eltekintve - az egész kristályra kiterjedő, hosszú távon is érvényesülő molekuláris rendezettsége felbomlik. Mégsem lehet a cseppfolyós vizet egyszerűen olyan jégnek tekinteni, amelyben sokkal több a vakancia (a szabály szerinti üregek mellett sok, hibahelynek minősülő lyuk is van). A vakanciák számának pusztán növekedése, illetve a rendezettség csökkenése ugyanis általában térfogat-növekedést von maga után, a jégnek olvadása viszont térfogat csökkenéssel (sűrűség növekedéssel) jár. Ez arra mutat, hogy a cseppfolyós víz szerkezete - még nagy mértékben aszúros -, de tömöttebb a jégénél.

Meglepő, hogy a jég olvadásakor bekövetkező sűrűség növekedést a rácsszerkezet fellazulása kíséri, mint azt a megnövekedett O - O távolságok (276 pm a jégben, 284 pm a vízben) is igazolják.

Ez csak úgy magyarázható, ha feltételezzük, hogy a koordinációs szám (vagyis a közvetlen szomszédok száma) oly mértékben megnövekedik, ami a folyadékokra egyáltalán nem jellemző.

2.8. A FOLYÉKONY VÍZ SZERKEZETÉNEK ELMÉLETEI

A folyadékok molekuláris elméletei - hasonlóan a gázok és a szilárd testek elméleteihez - arra törekszenek, hogy az adott állapotban levő anyagi rendszernek kielégítő közelítéssel írják le a szerkezetét, magyarázzák meg, hogy a szerkezet minként függ össze a rendszert alkotó molekulák szerkezetével, valamint egyéb sajátságaival, továbbá kvantitatív összefüggést állapítsanak meg a makroszkópikus sajátságok és a molekulák individuális sajátságai között.

Ezt a célt sikerült meglehetősen jól megközelíteni a gázokra vonatkozóan, amelyek molekulái rendezetlenül és az idő túlnyomó részében egymástól függetlenül mozognak; továbbá a kristályos szilárd testekre vonatkozóan, amelyek részecskéi - kevés kivétellel - szigorú rendben helyezkednek el.

A folyadékokban azonban e körülmények egyike sem egyszerűsíti a viszonyokat, aminek következtében a folyadékok elméletei sokkal bonyolultabbak, és eredményeik sokkal kevésbé kielégítőek, mint a gázoké, illetve kristályoké.

A legegyszerűbb szerkezetű folyadékokra vonatkozó tapasztalatok is arra mutattak, hogy a folyadékokban nem teljes a rendezetlenség, hanem a molekulák kisebb-nagyobb körzetekre kiterjedően, bizonyos mértékig rendezettek. A többatomos molekulákból álló folyadékokban nagyobb mértékű a rendezettség, különösen, ha a molekuláknak permanens dipólusmomentuma is van, továbbá ha intermolekuláris kapcsolatok (főleg hidrogénhid kötések) is létrejöhetnek.

A molekulák elhelyezkedésének leírására egy megfelelően kiválasztott kristály-rácsból indulhatunk ki. A folyadékok szerkezete némileg emlékeztet a kristályokéra, azonban csak kis körzetekre és a molekulák pillanatnyi helyzetére vonatkozóan.

Szilárd halmazállapotban a rácsszerű rend tartós, s ideális esetben kiterjed az egész kristályra. A reális kristályokban ezt a rendet a termikus mozgáson kívül helyenként

különböző *rácshibák* is megzavarják. Ezek azonban ritkák és általában nem bontják meg az egész kristályra kiterjedő rácsszerkezet fő vonásait.

Folyadékokban ezzel szemben a részecskék többé-kevésbé rácyszerű elrendeződése a pillanatnyi helyzetet tekintve is csak a molekuláris méretek dimenziójában levő kis körzetekre terjed ki, s az időben ezek a körzetek is szakadatlanul változnak.

A *folyadékok rácselmélete* abból indul ki, hogy a molekulák egyensúlyi helyzetük körül rezegnek. Az egyensúlyi helyzetek azonban nincsenek rögzítve, hanem gyakran előfordul, hogy a molekula környezetében fluktuáció folytán üres hely keletkezik, s a molekula átugrik e lyukba. Az ilyen átugrási folyamatok gyakoriságára utal pl. az, hogy a folyadékokban a viszkozitás sokkal kisebb, a diffúzió és az ionmozgékonyosság viszont sokkal nagyobb, mint a szilárd kristályokban. A molekulák gyakori helyváltoztatása folytán a rácsszerűen rendezett körzetek minduntalan felbomlanak és helyettük másutt újak képződnek. Statisztikus átlagban tehát határozott rövid távú rendezettség uralkodik, de az individuális, konkrét rendezett körzetek szakadatlanul átalakulnak, illetve kicserélődnek.

A folyadékelméletek másik csoportját az *eloszlási függvény elméletek* alkotják, amelyek a molekulák kölcsönhatásából származó erőkben indulnak ki, és azt igyekeznek megállapítani, hogy miként alakítják ki ezen erők a szerkezetet. Az állapot leírásában ezen elméletek azt vizsgálják, hogy mekkora a valószínűsége a molekulák különböző állapotai olyan eloszlásának, amely az egyes lehető konfigurációkat létrehozza.

Semleges, nempoláris molekulák között csak a *diszperziós erők* működnek. Az erő a távolsággal rohamosan csökken, legfeljebb 1-2 molekulányi kiterjedésben fejti ki hatását. Elektromosan aszimmetrikus molekulák esetén a diszperziós erőkhöz a *dipólus-dipólus kölcsönhatás* is hozzájárul, ami nemcsak további vonzóerőt idéz elő, hanem a molekulákat többé-kevésbé rendezetten orientálja is. Az orientáló hatást - a növekvő hőmérséklettel fokozódóan - zavarja a termikus mozgás.

Ha a folyadék molekulái között *hidrogénhid kötések* (vagy más intermolekuláris kapcsolatok) is kialakulnak, akkor ez további járulékot szolgáltat a molekulák közötti vonzóerőhöz. Ezen hatások érvényesülése esetén a vonzóerő nem csak a molekulák középpontjának egymástól való távolságától függ, hanem a molekulák orientációjától is.

A folyadék molekulák kölcsönös vonzása folytán többé-kevésbé laza kapcsolat alakul ki közöttük, amit *asszociációnak* is szokás nevezni. Ez azonban nem egyértelmű fogalom, mert az intermolekuláris kapcsolatok sokféle lehetnek. A folyadékokban bekövetkező molekuláris asszociációk két fő típusba sorolhatók: némely esetben több molekulából álló aggregátumok (komplexek) keletkeznek, amelyek kinetikai egységként mozognak. Más esetekben viszont az asszociáció csupán azt jelenti, hogy az intermolekuláris erők korrelációban vannak a molekulák helyzetével, de azok mozgására kicsi a hatásuk.

A folyékony víz szerkezetének felderítésére irányuló vizsgálatok igen széleskörűek és mélyrehatóak, azonban ezideig nem vezettek kielégítő eredményre.

A víz szerkezetére többféle modellt javasoltak, amelyek bizonyos sajátságokat többé-kevésbé jól magyaráztak, másokkal ellenben nincsenek összhangban. Egyike a legnagyobb nehézségeknek e vonatkozásban az, hogy nem sikerült olyan kísérleti bizonyítékokat találni, amelyek egyértelműen megkövetelnék valamelyik modell elfogadását, és az összes többi javasolt, illetve elképzelhető modell elvetését. Több olyan modellt találtak, amely összhangban van a kísérleti adatok egy csoportjával, de nem bizonyítható, hogy a tapasztalati tények e csoportjának értelmezésére csak az adott modell az egyedül lehetséges. Sőt még olyan modellt sem sikerült kidolgozni, amely a vízre és vizes oldatokra vonatkozó minden ismert sajátság egyöntetű magyarázatára alkalmas lenne.

2.8.1. Szerkezeti üregek elmélete

A víz számos anomális sajátsága kvalitatíve jól magyarázható a szerkezeti üregekbe kerülő vízmolekulák feltételezése alapján.

SZAMOLJOV elmélete (1957) szerint a jég kristályrácsában levő - a H_2O molekulák méreténél nagyobb - szabályszerű üregek az olvadás után egy-egy vízmolekulával betöltődnek.

Az üregekben a potenciális energiának lokális minimuma van, így az üregekbe jutott vízmolekulák egy ideig ott időznek, de ezzel nem zavarják meg a környezet szerkezetét. A szabályos üregek ily módon történő betöltődése idézi elő a sűrűségnek az olvadást kísérő megnövekedését..

Az üregekbe kerülő (de a szomszédjaival hidrogénhid kötés által össze nem kapcsolt) monomer vízmolekulák száma a hőmérséklet emelkedésével növekszik. Ezáltal nő az egyes vízmolekulák koordinációs száma, és a víz sűrűsége is mindaddig, amíg a hőmérséklet emelkedés hatására a molekulák rezgőmozgásának helyigénye már a tömörülés ellen nem hat.

Az olvadásponton a molekulák rövid távon hasonló kölcsönös helyzetben vannak, mint a jégkristályban. Olvadás után a szerkezeti üregek egy részét szabad H_2O molekulák töltik be, ami $4\text{ }^\circ\text{C}$ -ig a sűrűség növekedését vonja maga után.

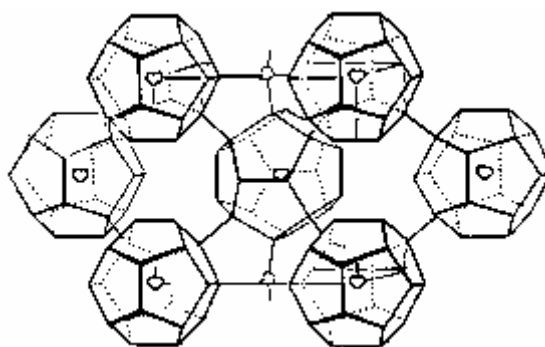
Melegítéskor egyrészt erősödik a translációs mozgás, egyre több üregbe jut H_2O -molekula, növekszik a sűrűség ($4\text{ }^\circ\text{C}$ -ig); másrészt erősödik a molekulák rezgése egyensúlyi helyzetük körül, növekszik helyigényük, csökken a sűrűség ($4\text{ }^\circ\text{C}$ felett). Ezzel párhuzamosan a hőmérséklet emelkedésével mindinkább csökkennek a rendezett körzetek.

A nyomás növelése is elősegíti a szerkezeti üregek betöltődését, ami a víz anomális hőtágulási koefficiens-változására és a viszkozitásnak nyomástól függő változására ad magyarázatot.

SZAMOLJOV elmélete szerint a víz anomális sajátságai nem a molekulák szokásos értelemben vett asszociációjával függenek össze, hanem a víz sajátságos szerkezetével, a nagyfokú rendezettséggel, amit a hidrogénhid-kötések nagy energiája idéz elő.

2.8.2. A "vízhidrát" elmélet

A gázhidrátok szerkezetéből kiindulva PAULING (1959-60) arra a következtetésre jutott, hogy a tiszta víz is olyanféle szerkezetű, mint a gázhidrátok, melyeknek kristályaiban a vízmolekulák valamilyen poliéder csúcsain foglalnak helyet, amelyeket öt-, illetve hat-szögű lapok határolnak. Ezekben a hidrogénhid kötéssel összekapcsolt vízmolekulák között viszonylag nagy üregek alakulnak ki, amelyekben a gázmolekulák foglalhatnak helyet anélkül, hogy megzavarnák a rácsszerkezetet. A vízben azonban a gázmolekulák helyén kötetlen vízmolekulák vannak.



8. ábra A gázhidrátok szerkezete

A cseppfolyós víz szerkezetét tekintve tehát "vízhidrát", amelyben a labilis vázat alkotó körzetek rendezetlenül helyezkednek el, s üregekben (a "kalitkákban") monomer vízmolekulák vannak.

Ha a vízmolekulák úgy kapcsolódnak, hogy minden egyes molekula közelítőleg négy szomszédos vízmolekulából álló tetraéder középpontjában helyezkedik el, különböző méretű üregek képződhetnek, melyek közül legegyszerűbb a szabályos ötszögekkel határolt *pentagondodekaéder*. Ez a víz szerkezetének egy $H_{40}O_{20}$ összetételű egységét foglalja magába, amelyben a csúcson oxigénatomok találhatóak, az éleken pedig egy $O - H \cdots O$ hidrogénhidkötés kapcsolat alakul ki. A huszonegyedik vízmolekula hidrogénhid kötés nélkül a dodekaéder közepén, az ott kialakult kalitkában van.

A pentagondodekaéderek nagyon különböző helyzetben lehetnek: pl. kapcsolódhatnak hidrogénhid kötéssel egymáshoz, vagy lehet közös az egyik ötszöglapjuk, illetve hidrogénhid kötésű vízmolekula láncok is összeköthetik őket. Mindezekon kívül lehetnek a folyékony vízben hidrogénhid-kötés nélküli, szabad monomer vízmolekulák is.

A PAULING-féle modell ellen felhozható, hogy hosszabb távú rendezettséget feltételez, mint ami összhangban lenne a folyékony állapottal.

2.8.3. *Két-állapot elmélet*

Kétféle állapotú vízmolekula elegyének tekinti a cseppfolyós vizet MARCHI és EYRING (1964), hangsúlyozva, hogy a vízmolekulák szakadatlanul kicserélődnek egymással. Hosszú idő átlagában tehát valamennyi vízmolekulának azonosak a sajátságai, de minden időpontban különböző állapotú vízmolekulák jelen, s a víz szerkezetéről készült "pillanatfelvétel" különböző kötésű molekulák "elegyének" tünteti fel a vizet.

A folyadékszerkezet egyik "komponensét" a tetraéderes szimmetriájú, hidrogénhid-kötésű molekulák alkotják, amelyeknek térbeli szerkezete ugyanolyan, mint a jégé. Ebben a jégszerű elrendeződésben a molekulák szomszédaihoz hidrogénhid-kötéssel kapcsolódnak, nem foroghatnak, jégszerű, szabályos kölcsönös helyzetben vannak. A jégszerű elrendeződésben a molekulák tetraéderes kapcsolódásuk folytán terjedelmesebb, voluminózusabb illeszkedésűek, s olyan szerkezeti üregeket képeznek, amelyekben elfér egy monomer molekula.

A másik komponens a szabadon forgó monomer vízmolekulák alkotják. Ezeknek szorosabb az illeszkedése és nagyobb az entrópiája, mint a jégszerű komponensé.

2.8.4. *Asszociációs elmélet*

A cseppfolyós víz különleges sajátságait több kutató a monomer vízmolekulák $(H_2O)_n$ formában történő asszociációjával igyekezett értelmezni. A határozott számú monomer H_2O -molekulának sztöchiometriai összetételű asszociátummá való egyesülését írja le EUCKEN (1948) elmélete.

Eszerint a cseppfolyós vízben a vízmolekulák olyan aggregátumai maradnak meg asszociátumként, amelyeknek móltérfogata nagyobb, mint a normális vízé, s egyben azonos a jég móltérfogatával. Az ilyen "jégmolekulák" nyolc H_2O -molekulából állnak.

Ez azonban nem tükrözi kellő hűséggel a víz szerkezetét és nem alkalmas a sajátságok kielégítő magyarázatára. A jég azsúros, üreges szerkezetében ugyanis olyan körzetek is részt vesznek, amelyeket a $(H_2O)_8$ részleg nem foglal magában. A víz-molekulák többé-kevésbé

zárt asszociátumokká egyesülésének feltételezése ellentétben áll a vízmolekulák térbeli szerkezetére vonatkozó tapasztalatokkal.

A vízmolekulák szerkezete folytán ugyanis a hidrogénhíd-kötések térbeli hálózata alakul ki. A molekulák közül nem választhatók ki zárt egységbe tartozó csoportok. A vízben csak a jég szerkezetének megfelelő térbeli hálózat alakulhat ki, amely nem terjed ki egységesen az egész folyadékra, hanem csak kis körzetekre. Ezek a körzetek azonban nem zártak, nagyságuk folytonosan változó.

A térbeli hálózat vízmolekulái alkotta rendszer és a nem kötött, közel egyensúlyi helyzetű molekulák, továbbá a szerkezeti üregekben levő molekulák között egyensúly áll fenn. Ez összhangban van a víz szerkezetének röntgenográfiai vizsgálatából adódó képpel.

2.8.5. "Váltakozó rajok" elméletei

FRANK és WEN (1957) elmélete szerint a vízben a monomer molekulák mellett váltakozó: kialakuló és megszűnő molekularajok vannak jelen, amelyeknek állandó kialakulása és monomerekké történő bomlása a hidrogénhíd-kötések létrejötte és fel-szakadása sorozatában következik be.

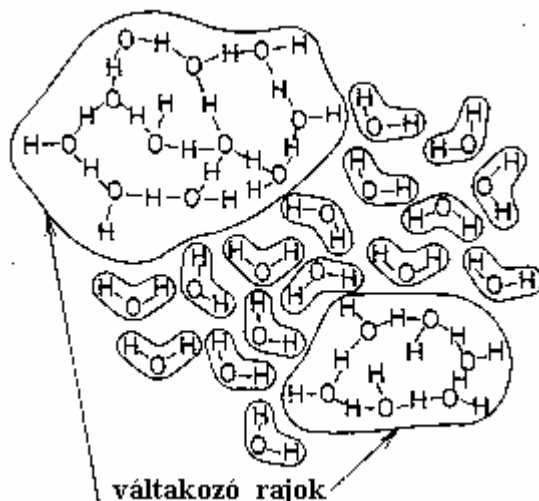
A hidrogénhíd-kötés létesülése növeli további hidrogénhíd-kötések általi kapcsolódás valószínűségét, vagyis elősegíti a molekularaj növekedését. Ha viszont a rajból - hidrogénhíd-kötés elszakadása folytán - vízmolekula leválik: ez elősegíti a további bomlást, molekulák, vagy molekula csoportok leszakadását a rajból. Ezáltal a jéghez hasonló szerkezetű rajok jönnek létre, amelyek hol növekednek, hol meg csökkennek, illetve elbomlanak, vagyis váltakoznak, "vibrálnak". (Flickering clusters)

A víz szerkezete eszerint nagymértékben dinamikus jellegű.

FRANK (1963) elmélete nem tér ki a molekulák konkrét elrendeződésére, csak azt feltételezi, hogy a legtöbb hidrogénhíd-kötés kialakítására alkalmas módon helyezkednek el a molekulák anélkül, hogy a kötések linearitása túlságosan eltorzulna.

Eszerint a nyalábokban a lehető legtöbb a négykötésű molekula, és nagyon kevés a kétkötésű, láncszerűen kapcsolódó.

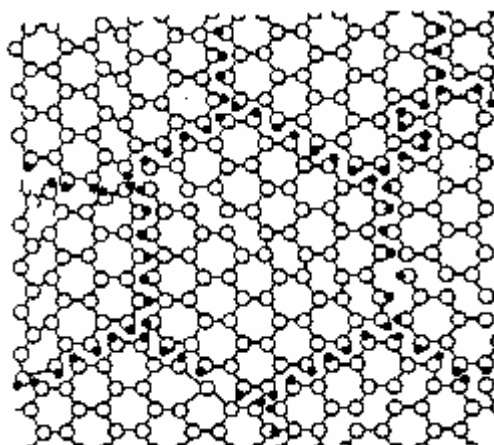
NÉMETHY és SCHEGARA (1962) statisztikus termodinamikai számításai szerint 20°C-on a molekularajok átlag néhány molekula átmérőjűek, s mintegy 55-60 molekulát tartalmaznak. Számításaik szerint az összes molekula 70%-a van rajokban kötve, a rajokat hidrogénhíd-kötés nélküli molekulák választják el egymástól.



9. ábra Molekularajok

Ezen elméletek követelménye, hogy a váltakozó rajokban a molekulákat nagyarányú hidrogénhíd-kötések tartják össze, sokféle szerkezeti hálózat által valósulhat meg. Ezek között gyakran jöhet létre a jégszerű elrendeződés is, mert ebben a térfogategységre vonatkoztatva viszonylag sok a hidrogénhíd-kötés.

LUCK (1967) elmélete szerint nincsenek szabad vízmolekulák a folyadékban, csupán jégszerű rajok vannak. Az elszakadt hidrogénhíd-kötések és a szabad hidroxil-csoportok nem rendezetlenül ("szabadon") helyezkednek el, hanem a jégrács "hasadási felületén". Ezáltal olyanféle szerkezet keletkezik, melynek pillanatnyi képe a 10. ábrán látható. E rajok kb. 10^{-11} s periódussal vibrálnak, vagyis záródnak a rajok felületén, és nyílnak meg máshol.



10. ábra A folyékony víz klaszter-modellje

2.8.6. *Egységes szerkezet elmélete*

A cseppfolyós víz szerkezetére vonatkozó elméletek kritikai áttekintéséből kiindulva ORENTLICHER és VOGELHUT (1966) - termodinamikai, dielektromos, spektroszkópiai és transzport sajátosságok figyelembevételével - arra a következtetésre jutott, hogy azon elméletek, amelyek különböző szerkezetű körzetek, rajok, stb. egyidejű jelenlétét feltételezik - nem eléggé híven írják le a víz tulajdonságait.

Olyan modellből indulnak ki, amelyben a folyékony víz egészét minden idő-pillanatban egyetlen egységes szerkezet fogja át. Szerintük a folyékony víz szerkezete nagyon labilis, könnyen perturbálódik. Az egész folyadékot átfogó szerkezetben az egyes molekulák 0 - 4 hidrogénhíd-kötéssel kapcsolódnak szomszédaihoz.

Elméletük az összefüggések megfogalmazására, kvantitatív formulálásának elősegítésére szolgál, nem a folyadékszerkezet geometriai leírására.

2.8.7. *Görbült kötéses molekulajok*

A legkorszerűbb vízelméletek egyikét HAJDU (1975) dolgozta ki. Szerinte a víz szerkezete tetragonális szimmetriával bíró, rácyszerkezetű rajok szorosan illeszkedő hal-

mazaként értelmezhető és írható le. A folyékony víz tetragonális rácsszerkezete a jég rácsából származtatható összenyomással, vagy nyújtással.

Az elmélet szerint a clusterok időben alakjukat és nagyságukat szüntelenül változtatják és határfelületeik nagyjából egybeesnek a tetragonális rács rácssíkjával (vagyis a vízmolekulák hatos gyűrűinek síkjával). A clusterok egymáshoz képest elcsúsztatott felületen érintkeznek. Itt az átlagos távolság kisebb, mint a raj belsejében. Olvadáskor tehát új határfelületek jönnek létre a jégrács részbeni összeomlásával, és így a víz nagyobb sűrűségű lesz folyadék halmazállapotban.

HAJDU modellje egyesíti magában az "intersticiális" és a "torzult kötéses" vízmodellek racionális elemeit és talán az eddigi legjobb modellt szolgáltatja, amellyel egyaránt jól lehet értelmezni a $\rho_{\text{víz}} > \rho_{\text{jég}}$ jelenséget, az infravörös és Raman-spektroszkópiai kísérleti eredményeket, a víz nagy relatív permittivitását, fajlagos hőkapacitását, stb. és kiszámítható belőle a rajok átlagos mérete, a molekulatávolságok és a koordinációs szám.

2.8.8. *A pszeudo-makromolekula elmélete*

GUTMANN, PLATTNER és RESCH (1977) szerint a folyékony víz három atomból, mint építőkövekből álló összetett és magas szervezettségű "pszeudo-makromolekulá"-nak tekinthető, amelyet térbelileg és energetikailag egyaránt flexibilis hidrogénhid-kötések tartanak össze. Rámutattak, hogy "tiszta folyékony víz"-ről beszélni teljesen hipotetikus, hiszen a tiszta víz is az egyensúlynak megfelelő mennyiségben tartalmazza a hidratált hidroxónium- és hidratált hidroxid-ionokat, valamint a levegő oldott gázait. Ezek a körülmények egyetlen vizsgálati módszernél sem hagyhatók figyelmen kívül.

Elméletük szerint a "v í z -pszeudo-makromolekula"

- nagy mobilitású,
- tartalmazza a hidratált H^+ és OH^- ionokat, és olyan mozgékony üregeket is, amelyek a levegő molekuláival telítettek, vagy üresek is lehetnek,
- összességében sok vonatkozásban hasonló sajátágú, mint a váltakozó rajok modellje.

3. A VÍZ FIZIKAI TULAJDONSÁGAI

A tiszta víz színtelen és szagtalan folyadék, íze alig van. Vastag rétegben kék színű. A természetes vizek színe a bennük lebegő anyagok, a Nap sugárzása és az égbolt színe folytán különböző árnyalatokat ölthet.

A víz fizikailag több tekintetben anomálishan viselkedik. Főbb jellemzőit az I. táblázatban foglaltuk össze.

I. táblázat A víz fizikai állandói

molekulatömeg	M			18,015	
sűrűség	d	jég	0 °C	917,0	kg m ⁻³
		víz	4 °C	1000,00	kg m ⁻³
		gőz	100 °C	0,5896	kg m ⁻³
törésmutató	n _D	jég	0 °C	1,3091	
		extra ord.		1,3105	
		víz	20 °C	1,33298	
dielektromos állandó	ε		25 °C	78,54	
dinamikus viszkozitás	η		25 °C	893,7 · 10 ⁻⁶	Pa s
felületi feszültség	γ		20 °C	72,8 · 10 ⁻³	N m ⁻¹
fajl. elektromos vezetőképesség	κ		18 °C	3,84 · 10 ⁻⁸	Ω ⁻¹ cm ⁻¹
olvadáspont			101325 Pa	0,00	°C
forráspont			101325 Pa	100,00	°C
molális fagyáspont csökkenés				1,86	K mol ⁻¹
molális forráspont emelkedés				0,517	K mol ⁻¹
moláris olvadási entalpia	Δ _{SL} H			6,01	kJ mol ⁻¹
		(olvadáshő)		333,85	kJ kg ⁻¹
moláris párolgási entalpia	Δ _{LV} H			44,1	kJ mol ⁻¹
		(párolgáshő)		2449,76	kJ kg ⁻¹
moláris olvadási entrópia	Δ _{SL} S			22,0	J mol ⁻¹ K ⁻¹
moláris párolgási entrópia	Δ _{LV} S			118,2	J mol ⁻¹ K ⁻¹
moláris hőkapacitás	C _p	jég	0 °C	36,7	J mol ⁻¹ K ⁻¹
		víz	15 °C	75,3	J mol ⁻¹ K ⁻¹
		gőz	100 °C	34,84	J mol ⁻¹ K ⁻¹
fajlagos hőkapacitás (fajhő)		jég	0 °C	2038,7	J kg ⁻¹
		víz	15 °C	4182,9	J kg ⁻¹
		gőz	100 °C	1935,4	J kg ⁻¹
hőkiterjedési együttható	γ	jég	- 20 - -1 °C	1,125 · 10 ⁻⁴	K ⁻¹

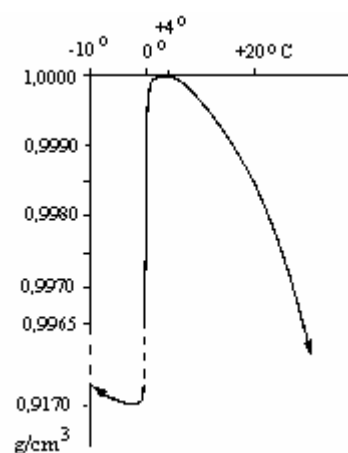
	víz	20 °C	$2,07 \cdot 10^{-4}$	K^{-1}	
hővezetési tényező	λ	jég	0 °C	$2,21$	$J m^{-1} K^{-1} s^{-1}$
	víz	20 °C	0,5873	$J m^{-1} K^{-1} s^{-1}$	
	gőz		180,04	$J m^{-1} K^{-1} s^{-1}$	
hősugárzási tényező	c		3,72	$J m^{-2} K^{-1} s^{-1}$	
kritikus hőmérséklet	T_{kr}		374,15	°C	
kritikus nyomás	p_{kr}		22,065	MPa	
kritikus sűrűség	ρ_{kr}		326,2	$kg m^{-3}$	

3.1. SŰRŰSÉG

A víznek legkülönlegesebb sajátsága, hogy sűrűsége az anyagok nagy többségétől eltérően nem növekszik folyamatosan a hőmérséklet csökkenésével. A maximális sűrűséget 4°C-nál éri el ($1,000 g cm^{-3}$), és a további hőmérsékletcsökkenés már sűrűség csökkenést okoz.

II. táblázat A víz hőmérséklete és sűrűsége közötti összefüggés

hőmérséklet	sűrűség
°C	kg/m^3
0 jég	916,80
0 víz	999,87
2	999,97
4	1000,00
6	999,97
8	999,88
10	999,73
20	998,23
30	995,68
40	992,25



11. ábra A sűrűség hőmérséklet függése

A víznek ez a viselkedése rendkívül fontos a természetes vizek és a vízi élet szempontjából.

A külső hőmérséklet csökkenése a vízfelület lehülését eredményezi. Ennek nagyobb a sűrűsége, mint az alsó melegebb rétegeké, ezért a hideg víz alásüllyed, a melegebb pedig a felszínre emelkedik. Ily módon áramlás indul meg, amelynek következtében a víz egész tömege nagyjából egyenletesen hűl le. Amint a víz hőmérséklete eléri a +4 °C-ot, a további lehülésnél már a sűrűség csökken. Ez a víz már nem süllyed alá, a felszínen marad. További hőmérséklet csökkenés hatására pedig megfagy, és a jég is a felületen marad, mivel annak is kisebb a sűrűsége a 0°C-os vízénél. A jégréteg csak lassan vastagszik, ahogy a kis hő-

vezetőképessége engedi. A felszínen úszó jégréteg jó hőszigetelő lévén elég jól védi az alatta levő vízrétegeket a további lehűléstől és a fenéig való befagyástól, aminek a vízi élőlények áttelelése szempontjából nagy jelentősége van.

A víz sűrűségcsökkenése 4°C felett gyorsabb, mint 4°C alatt és a magasabb hőmérsékletek felé egyre gyorsul. Pl. a 24°C-ról 25°C-ra melegedő víz sűrűség csökkenése 30-szor nagyobb, mint ha 4°C-ról 5°C-ra változik a hőmérséklete. Ezért a felmelegedő vizekben a magasabb hőmérsékletű tömegek igen stabilan foglalják el a felszíni rétegeket. Ennek következtében a trópusi tavakban a *rétegződés* állandósul, míg a mérsékelt égövben évente kétszer (a téli és a nyári stagnálást követően) a rétegek között cirkuláció indul meg, ami a mélységi víz keveredését okozza. Ezzel az oldott gázok és ásványi anyagok transzportját kedvezően befolyásolja.

A víz fagyásakor bekövetkező jelentős sűrűség csökkenésnek, illetve térfogat növekedésnek (kb. 9%) a *közetek mállását előidéző folyamatokban* van nagy jelentősége. A közetek repedéseibe hatoló víz ugyanis megfagyáskor kiterjed és szétfeszíti, tovább repeszt, mállasztja azokat.

A fagy okozta aprózódás olyan területeken jellemző, ahol gyakori a napi fagy-változékonyság, azaz a magas hegyekben. Eredményeként durva, szögletes kavicsok, murva és homok jönnek létre. Leghatékonyabb a közetrepesztés, ha egy nap kb. 12-14 óra hosszúig van fagyponthoz alatti hőmérséklet. Ez elegendő idő ahhoz, hogy először vastag jégréteg képződjön a repedések felszínéhez közeli részeiben, így a közetben mélyebben lévő víz már zárt terekben fagy meg, repesztő hatása nagyobb lesz. A közetben levő összes víz megfagyásához alacsony hőmérsékletre van szükség, mivel a belső kapillárisokban csak -10 °C-on fagy meg a víz.

Sűrűség növekedésével járó folyamatok játszódnak le a hóhatár feletti *hórég szerkezetének átalakulásakor* is, ahol a lehulló hó rétegről rétegre rakódik. A fagyás és olvadás ismétlődése ugyanis megváltoztatja a hókristályok alakját, szerkezetét, helyzetét.

A friss hó sűrűsége mindössze 0,1-0,2 g cm⁻³, amelyből néhány nap, vagy néhány hónap alatt szemcsés hó képződik, melynek sűrűsége már eléri a 0,3 g cm⁻³-t. Az olvadás és a további újrafagyás ismétlődésével a szemcsék mind nagyobbak lesznek, a levegő mind jobban kiszorul közülük, és az egész tömeg szemcsés szerkezetű csonthóvá (*firnné*) alakul, sűrűsége megközelíti a 0,5 g cm⁻³-t.

A kialakult firnre újabb havazások takarója borul. Az egykor a felszínen levő réteg mind mélyebbre kerül. Ezzel már nyomásnak is ki van téve, ami az olvadáspont kisebb mértékű süllyedésével, további olvadással, újrafagyással, és a firnszemcsék növekedésével jár együtt. A szemcsék közül a levegő mind jobban kipréselődik, színe tejfehér lesz, víz-át-nem-eresztővé válik, és ha sűrűsége eléri a 0,85 g cm⁻³-t, már *gleccserjé*gről beszélünk.

A sűrűség tovább növekedhet 0,89-0,9 g cm⁻³-re. A levegő szinte teljesen kiszorul belőle és a színe zöldeskék lesz. A gleccserjég 2-3 mm-től ököl nagyságig terjedő jég szemcsékből áll, amelyek teljesen szabálytalanok, és egymáshoz kapcsolódnak. Szerkezeti sajátossága folytán a gleccserjég 0°C körüli hőmérsékleten kis mértékig hajlíthatóvá válik.

3.2. VISZKOZITÁS

A *viszkózitás* (η) - belső súrlódás - azon ellenállás megnyilvánulása, amelyet a folyadékok (valamint gázok, illetve szilárd testek) a külső erő által előidézett folyással (illetve deformációval) szemben tanúsítanak. Kvantitatív mértéke az a nyíróerő, amelynek hatására - lamináris áramlás esetén - a folyadék belsejében egymástól 1 cm távolságra levő két,

egyenként 1 cm² területű réteg egymáshoz képest 1 cm s⁻¹ sebességgel mozdul el. (= 10⁻³ N s m⁻² = 10⁻³ Pa s)

A viszkozitás reciproka a *fluiditás*: $\varphi = 1 / \eta$

Egyszerű szerkezetű (nem makromolekuláris) folyadékokban a η független a sebesség gradienstől. A viszkozitás - a termikus mozgáson kívül - a folyadékban levő molekulák nagyságától, alakjától, valamint kölcsönös helyzetétől és kölcsön-hatásukból származó erőktől függ.

A viszkózus folyás alkalmával a molekulák pillanatnyi egyensúlyi helyzetükből a nyíróerő irányában a szomszédos helyzetekbe mennek át. Hasonló az *öndiffúzió* elemi folyamata is. Nem tekintve a hajtóerőt, mindkettőt tulajdonképpen a molekulák mozgékonyasága szabja meg. A fő különbség csupán az, hogy az öndiffúzió során a molekulák elmozdulásának az iránya rendezetlen ("termikus bolyongás"), a viszkózus folyással járó elmozdulás viszont rendezett.

A hőmérséklet emelkedésével a viszkozitás csökken, többnyire jó közelítéssel exponenciálisan, az Arrhenius féle összefüggésnek megfelelően:

$$\eta = A \exp \left[\frac{E_v}{R T} \right]$$

ahol A a hőmérséklettől közelítőleg független állandó,

E_v pedig a viszkózus folyás aktiválási energiája. Ez a folyadék lokális fellazításához szükséges energia, amelynek révén az adott molekula szomszédságában olyan üres hely (lyuk) keletkezik, amelybe átmehet a molekula, továbbá ezen átmenethez szükséges energia.

Az aktiválási energia ennek megfelelően függ a hőmérséklettől és a nyomástól.

A víznek a nem asszociáló folyadékokhoz képest nagy a viszkozitása és a hőmérséklettől az alábbi adatok szerint változik:

III. táblázat A viszkozitás változása a hőmérséklettel

hőmérséklet °C	viszkozitás · 10 ⁻⁶ Pa s	hőmérséklet °C	viszkozitás · 10 ⁻⁶ Pa s
0	1792,1	25	893,7
5	1518,8	30	800,7
10	1307,7	40	656,0
15	1140,4	50	549,4
20	1005,0		

A hideg víz viszkózusabb, mint a meleg. A viszkozitás 0°C-on kb. kétszer nagyobb, mint 25°C-on. A változás elég jelentős ahhoz, hogy a sarki tengerek viszkózus vizében az élőlények nehezebben mozogjanak, mint a meleg trópusi tájakon. (Az eltérő sűrűség miatt a lebegés tekintetében viszont fordított a helyzet.)

A víz viszkozitása - a többi folyadéktól eltérően - nem egy irányban változik a nyomás növekedtével, hanem kezdetben csökken, majd minimumon átmenve, a nagy nyomásokon növekszik. Ez azzal magyarázható, hogy a hidrosztatikus nyomás roncsolja a vízben a rövid távú rácyszerű szerkezetet, csökkenti a vízmolekulák kapcsolódását a szomszédaihoz, és ezáltal növeli a mozgékonyaságukat.

A víz viszkozitásának rendellenes változását, vagyis, hogy a 2-20°C tartományban a nyomás növelésével kezdetben csökken, majd kb. 100 MPa nyomásnál minimumon átmenve újból növekszik - többféle okra vezetik vissza.

HORNE és JOHNSON (1966) szerint a nyomás növelése a rajok széttörését idézi elő. Ezzel növekszik a monomer vízmolekulák aránya, amelyek mozgékonyabbak, mint a rajok: ez a viszkozitás csökkenése irányában hat. Ugyanakkor tömörebbé válik a víz szerkezete (a víz szerkezeti rajainak sűrűsége kisebb, mint a monomer vízé) - ami a viszkozitás növekedése irányában hat.

NYEVOLINA, SZAMOLJOV és SZEIFER (1969) magyarázata szerint a víz szerkezetének a nyomás általi elroncsolódása okozza ezt az anomális viselkedést: a nyomás növekedésével a víz tetraédres vázának a szerkezeti üregei növekvő mértékben töltődnek be monomer vízmolekulákkal, ami a hidrogénhid kötések egy részének elszakadásával jár.

A különböző oldott anyagok is megváltoztatják a víz viszkozitását, hiszen megváltoztatják a belső szerkezetet, a molekulák rendezettségét. A vízben oldott anyagok koncentrációjuktól és minőségüktől függő mértékben az oldott anyag - oldószer kölcsönhatás által változtatják meg a víz szerkezetét. Ennek következtében nem várható, hogy egyszerű törvények legyenek érvényesek az oldatok viszkozitásának változására.

3.3. FELÜLETI SAJÁTSÁGOK

A folyékony víz felületén levő molekulák, amelyek a gőztérrel is érintkeznek, határfelületet, vagy határréteget képeznek. Energiájuk eltér a cseppfolyós vízben, vagy a gőztérben levő molekulákétól.

A cseppfolyós víz belsejében a molekulákra minden oldalról statisztikusan azonos számban elhelyezkedő szomszédos molekulák által minden irányból egyenlő nagyságú erő hat. A felületi rétegben elhelyezkedő molekula esetében azonban csak egyik oldalról vonzzák szomszédai. Ezek a folyadék belseje felé igyekeznek húzni, és ezáltal a felületet csökkenteni.

Ennek a felületcsökkentő erőnek a mértéke a *felületi feszültség*, definíciószerűen: az a m²-enkénti munka (energia), amely a felület megnöveléséhez szükséges (= J m⁻² = N m⁻¹ = kg s⁻²).

A víz nagy felületi feszültségével (~73*10⁻³ N m⁻¹) magyarázható, hogy a víz szabad felülete mindig a lehető legkisebbre igyekszik zsugorodni. A víz apró cseppjei ezért gömb alakúak. Ez jól megfigyelhető, ha nagyon kis mennyiségű vizet juttatunk nem nedvesedő felületre. Ekkor megtartja gömb alakját, esetleg lencse alakban terül szét. Az összes mértani test közül a gömbnek van a legkisebb felülete egységnyi térfogatra vonatkoztatva, ezért a gömb felületi energiája kisebb, mint bármely más alaké.

Nedvesedő felületen viszont teljesen szétterül a víz - elegendő mennyiség esetén egyenletes rétegben bevonja azt. A nedvesítés a folyadék felületét növelni igyekszik, míg a felületi feszültség a csökkentés irányában hat. Ennek következtében a kapilláris csőben felemelkedik a folyadék szintje. Attól függően, hogy a vízmolekulák egymásra kifejtett vonzása mekkora a molekuláknak a kapilláris falára kifejtett vonzásához képest - olyan magasságig (h), amelynél a folyadékoszlop súlya (m·g = r²πhρ·g) éppen kiegyenlíti a kapilláris anyagának a vízmolekulákra ható vonzását (2rπ · γ):

$$2r\pi \cdot \gamma = r^2\pi h\rho \cdot g$$

$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g$$

ahol γ: a felületi feszültség,

r: a kapilláris sugara,
h: a folyadék oszlop magassága,
 ρ : a folyadék sűrűsége,
g: a nehézségi gyorsulás.

Az emelkedés magassága tehát fordítottan arányos a kapilláris cső belső sugarával.

A felületi feszültség a víznek különböző ásvány- és talaj-szemcsékhez történő tapadását (film víz), a kapillárisban való "felkúszása" pedig a közhézagok kitöltését (kapilláris víz) teszi lehetővé. Ezek a sajátságok a talaj nedvesség háztartásában játszanak fontos szerepet.

3.4. TERMIKUS SAJÁTSÁGOK

Amikor a szilárd állapotú anyagi rendszert folyadék halmazállapotba - vagyis rendezetlenebb állapotba - juttatjuk, energiát kell befektetnünk.

Ha sok vízmolekula jégkristályt képez, bonyolult, de meghatározott szerkezetű anyagi rendszer alakul ki. Ahhoz, hogy a benne uralkodó rendet megszüntessük, a víz-molekulák között ható erőket legyőzzük, energiát kell befektetnünk. Ez az energiamennyiség az *olvadáshő* (olvadási entalpia: $\Delta_{SL}H$). A jég esetében ez: $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$, illetve $333,85 \text{ kJ kg}^{-1}$. Ekkora energia szükséges tehát ahhoz, hogy 1 mólnyi, vagy 1 kg jeget az olvadáspont hőmérsékletén, vagyis $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, folyékony vízzé alakítsunk. Ugyanilyen mennyiségű víz megfagyásakor ezzel azonos mennyiségű energia szabadul fel, a *fagyáshő*.

Ahhoz, hogy a cseppfolyós vízben győzzük le a molekulák közötti összetartó erőket, ugyancsak energiát kell befektetnünk. Adott mennyiségű folyadéknak azonos hőmérsékletű gőzzé alakításához szükséges energia mennyiség a *párolgáshő* (párolgási entalpia: $\Delta_{LV}H$). A víz párolgáshője $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, illetve $2449,76 \text{ kJ kg}^{-1}$. Másrészt viszont ugyanekkora energia szabadul fel, a *kondenzációs hő*, ha 1 mólnyi, vagy 1 kg vízgőz $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten cseppfolyósodik.

Jelentős energia mennyiség szükséges ahhoz is, hogy a víz 1 kg-jának hőmérsékletét $1 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal növeljük. Ez a *fajlagos hőkapacitás* (*fajhő*).

Értéke meglepő módon lényegesen eltér a víz szilárd ($2038,7 \text{ J kg}^{-1}$), illetve folyadék halmazállapotában ($4182,9 \text{ J kg}^{-1}$).

A vízre nem csak az jellemző, hogy nagy mennyiségű hőt tud felvenni, hanem az is, hogy csak lassan adja le, nagy a hőtároló képessége. A víz tehát kitűnő hőtároló közeg, a külső hőközlést pufferolni, tárolni képes.

Ezek a sajátságok a természetben igen fontosak, mint pl. a nagy, természetes víztömegek klíma mérséklő és kiegyenlítő szerepe.

A víz párolgáshőjének szabályozó hatására vezethető vissza a tengerparti vidékek enyhe, szélsőségektől mentes éghajlata. Melegebb légáramlat, vagy erősebb napsugárzás hatására ugyanis a víz felülete felmelegszik, és gyorsabban kezd párologni. Ez a folyamat viszont a környezetéből hőt von el, és megakadályozza a levegő túlságos felmelegedését. 1 gramm víz elpárolgása kerekén 1 m^3 levegőt hűt le $1 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal, illetve 1 g víz lecsapódása viszont 1 m^3 levegőt melegít fel $1 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal. Ez a hőszabályozó hatás azonban csak nagy vízfelületek közelében érvényesül, mert itt elég nagy a párolgás és lecsapódás.

A víz nagy fajhőjéből következik, hogy a vízfelület és a szárazföld nem azonos mértékben melegszik fel. Ennek következtében a parton - ha csendes az időjárás - szabályos napi légcsere alakul ki. A víz és a part feletti hőmérséklet különbség hatására nappal a víz felől, éjszaka viszont a part felől figyelhető meg légáramlás, esetleg szél.

A víz különleges termikus adottságainak a különböző ipari technológiákban is jelentős szerepük van. A *hűtővizek* pl. az ipari vízfelhasználás 80-95%-át képviselik, amikor a víz a hőcserélő folyamatban nagy mennyiségű energiák átvételét és tárolását teszi lehetővé. A *gőztechnológiákban* pedig a kondenzáció során felszabaduló energiák hasznosítása válik lehetővé.