

A VÍZ FIZIKAI KÉMIÁJA

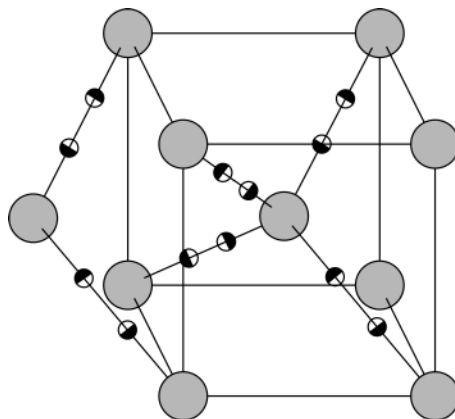
Baranyai András

egyetemi tanár, a kémiai tudomány doktora,
Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar Kémiai Intézet
bajtony@chem.elte.hu

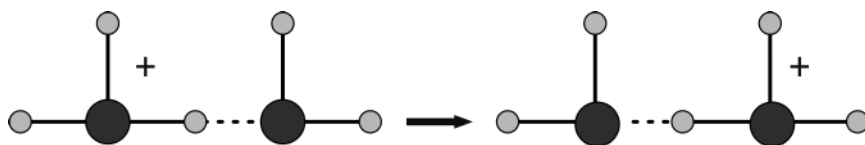
Nincs még egy kémiai anyag, amely annyira jelen lenne hétköznapi életünkben, mint a víz. Ezért nem is gondolunk arra, hogy mennyi különleges tulajdonsága van ennek az egyszerű molekulának, illetve a belőle felépülő gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotú fázisoknak.

A vízmolekula különlegessége néhány viszonylag egyszerű tulajdonságára vezethető vissza. A kovalens kötésben lévő hidrogén kapcsolódni képes nagy elektronegativitású atomokhoz (ilyen például a nitrogén, az oxigén és a fluor atomja). Ez a kölcsönhatás a kovalens kötésnél jóval gyengébb, de a különálló molekulák elektronfelhőjének kölcsönös polarizálhatósága miatt keletkező van der Waals-erőknél jóval erősebb. A vízben található hidrogénkötések erőssége optimális abból a szempontból, hogy nagy kohézióval tartják össze a szilárd- vagy folyadékfázisokat, mégis, szobahőmérsékleten a hidrogénkötések felszakadnak, és újraképződnek. Fontos sajáttság, hogy a molekula elektronszerkezete a tetraédres elrendezést preferálja, azaz, ha lehetséges, minden vízmolekula négy hidrogénkötésben vesz részt, kettőben mint hidrogénion, azaz protondonor, kettőben mint protonakceptor (1. ábra). Ez következik a molekula geometriájából. Gázfázisban a HOH szög $104,52^\circ$, amely alig kisebb a tetraédres elrendeződés szögénél, $109,47^\circ$ -nál.

A víz további kedvező tulajdonsága, hogy a molekula kismértékű disszociációra képes. Szobahőmérsékleten minden tízmilliomodik molekula van disszociált állapotban, azaz felszakadt O-H kötéssel. Így a víz protonok átadásával, illetve elvételével is részt vehet a hidratációban. A protonátadási folyamat több molekulára is kiterjedhet, lehetővé téve a töltésvándorlást a vízben anélkül, hogy a levált proton érdemben elhagyná molekuláris környezetét. Ezért a hidrogén-, illetve a hidroxidionok mozgékonyasága vízben egy nagyságrenddel nagyobb, mint a hasonló méretű, egységnyi töltésű ionoké (2. ábra).



1. ábra • A diagram a jég VII fázis tércentrált köbös szerkezetét mutatja. Jól látszik rajta a tökéletes tetraéder megszerkesztése.



2. ábra • A protoncsere-reakció sematikus ábrája

Vizes oldatban azok a molekulák tartózkodnak a felszín közelében, amelyek a víz szerkezetét legjobban megbontják. Érdekes, hogy a hidratált proton kevésbé illeszkedik a víz szerkezetébe, mint a hidroxidion, ezért a folyadék-, illetve jégfázisok felületén nagyobb a hidrogénionok koncentrációja. Ha képesek lennénk egy rétegni vizet lenyalni egy jégkockáról, akkor emiatt olyan savasgot éreznénk, mintha szódavizet innánk.

Meglepő, hogy ezek az egyszerűen leírható tulajdonságok milyen változatos viselkedést biztosítanak: *a víznek jelenleg tizenöt szilárd kristályos és három rendezetlen üveges fázisa ismert.* Az üveges fázisok gyors hűtés vagy összenyomás hatására keletkeznek. A részecskék egymás potenciálterében mozognak, de ha hirtelen elveszük a mozgási energiájukat, vagy összenyomás által megnöveljük a potenciálvölgyek körüli gátakat, akkor a molekulák nem tudnak kimozdulni potenciálüregükből, s így nincs lehetőségük kristályos fázisba rendeződni. A megszilárdult fázis a folyadék *inherens* szerkezetét őrzi meg. Ez minden anyagra végrehajtható, ha elegendően gyors a hőelvonás vagy az összenyomás.¹

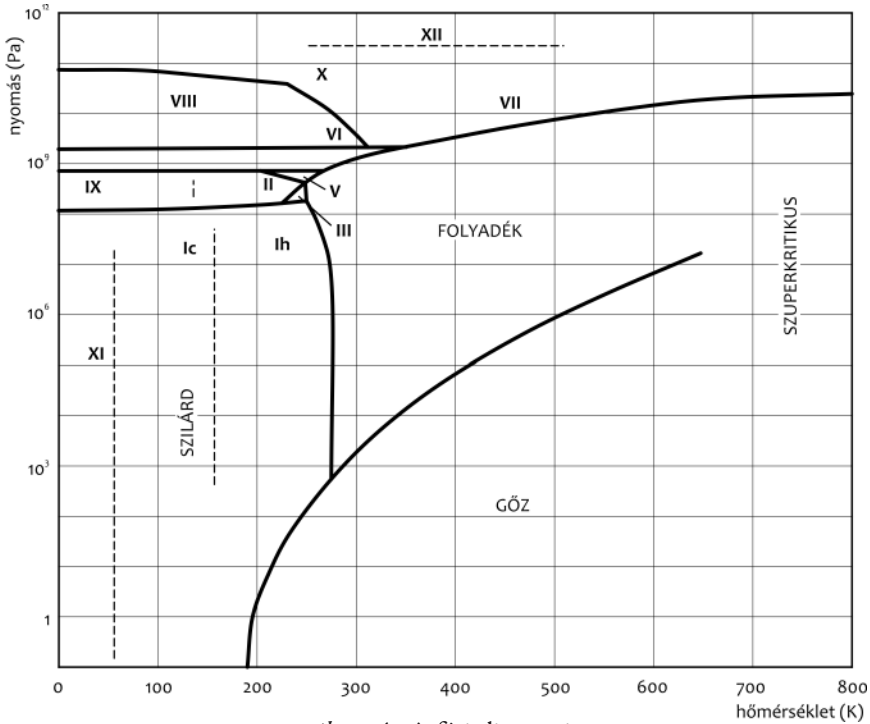
A 3. ábrán a víz fázisdiagramjának nyomás-hőmérséklet vetületét mutatjuk. A nyomás logaritmikus skálán látható. A hőmérséklet-skála az abszolút hőmérsékletet jelenti kelvinben. A vonalak fázisátarókat jelentenek. Folyadék-gőz átmenet csak a *hármasponttól*,

¹ Innen jön az elnevezés is: az olvasztott üveget nagyon lassan kell hűteni, hogy rendezett szerkezetű kvarckristály keletkezzen belőle.

ahol a jég, folyadék és gőz fázis egyszerre jelen van, a *kritikus pontig*, a folyadék-gőz fázishatár végéig figyelhető meg. A kritikus pont felett a vízmolekulák hőmozgása már olyan intenzív, hogy a vonzóerők nem tudják összetartani a folyadékállapotot, a rendszer az ún. *szuperkritikus állapotba* kerül, ami végső soron sűrű, magas hőmérsékletű és nagy nyomás alatt álló gáz.

A kristályos fázisokat azonosító római számoknak nincs kapcsolatuk a fázis szerkezetével, mindössze a kísérleti azonosítás sorrendjére utalnak. A szerkezetek azonosítása röntgen- vagy neutronszórás segítségével történt. A nagy nyomás alatt mért kristályos módosulatokat neon- vagy héliumgáz bevezetésével nyomják össze, feltételezve, hogy ezek a nemesgázok nem épülnek be a kristályok rácsaiba. A kristály szimmetriáját az *elemi cella* szerkezete jellemzi. Elemi cella a kristálynak az a legnagyobb szimmetriájú, legkisebb egysége, amelynek a tér három irányába való eltolásával a végtelen kristály reprodukálható. A 4. ábrán látható a hétköznapi, hexagonális jég szerkezete. A szűrkével jelzett négy oxigénatomból és a hozzájuk tartozó hidrogénekből eltolással a teljes kristály létrehozható.

A fázisdiagramon megkeresve a hétköznapi körülményeknek megfelelő állapotot (10⁵ Pa és -300 K), látható, hogy innen a hőmérsékletet csökkentve csak egy jégfázis érhető el, ez az I_h-val jelölt hexagonális szimmetriájú, hétköznapi jég. Azok a csodálatos hópiheformák, amiket meg lehet figyelni,



3. ábra • A víz fázisdiagramja

	Stabil					Metastabil		
Proton rendezetlen	Ih	III	V	VII	–	Ic	IV	XII
Proton rendezett	XI	IX	XIII	XV	II	–	–	XIV

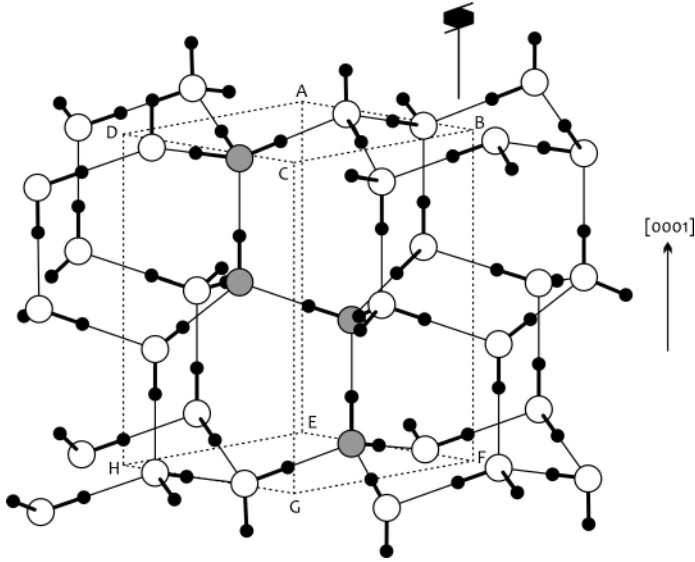
1. táblázat

mind ennek a kristálynak az aktuális körülmények közötti növekedését mutatják.

A jég kristályos fázisai az 1. táblázat szerint lehetnek stabilak vagy metastabilak.² A fázisokban a hidrogénkötés protonjai lehetnek rendezettek vagy rendezetlenek. Ennek a

² Ez azt jelenti, hogy speciális körülmények között keletkezhetnek, és huzamosabb ideig fennmaradhatnak, de az adott nyomáson és hőmérsékleten van olyan fázis, amely termodinamikai értelemben alacsonyabb potenciálon található, vagyis „normális” esetben a stabil fázis keletkezik.

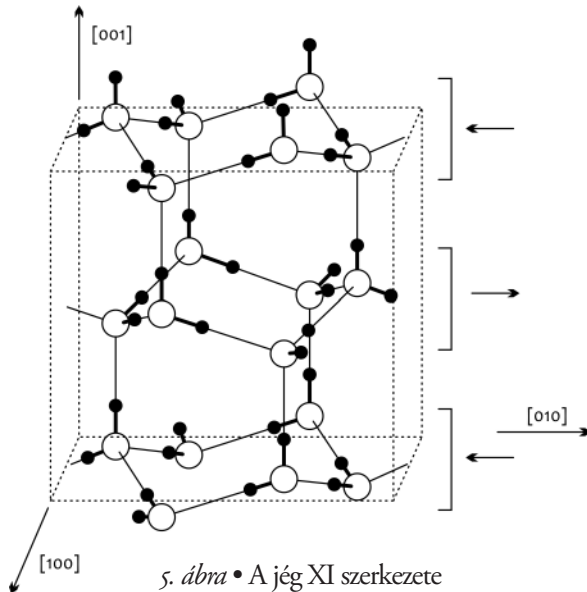
példáját a 4. és az 5. ábra szemlélteti. A 4. ábrán bemutatott Ih jégtől a XI jég annyiban különbözik, hogy az utóbbiban az azonos pozícióban elhelyezkedő hidrogénkötések egy irányba mutatnak. A jég II kivételével a protonrendezett fázisok kálium-hidroxiddal történő fagyasztás során keletkeznek. A lúg hozzáadása a fagyás kezdetén protonhiányt okoz, ami lehetővé teszi a rendeződést. A rendezett fázisok alacsony hőmérsékleten valamivel stabilabbak, mint rendezetlen párjaik.



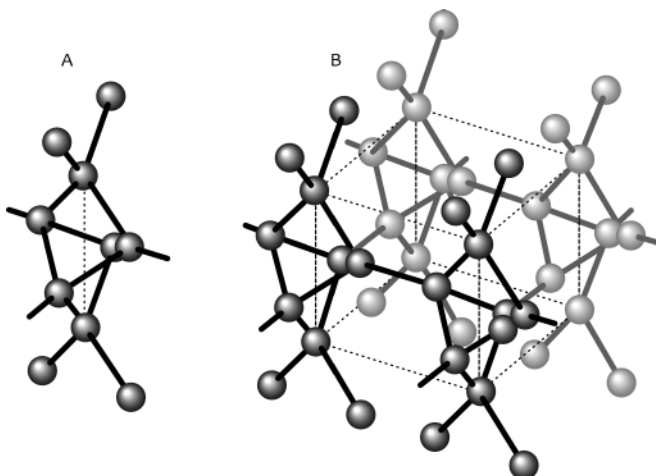
4. ábra • A hétköznapi, hexagonális jég térszerkezete. A szürkével jelölt oxigének határozzák meg az elemi cella négy molekuláját.

A táblázatban egy oszlopban vannak azok a szerkezetek, amelyek lényegében azonosak, csak a protonok rendezettségében különböznek. A táblázatból hiányzik a jég X, amely

500–600 ezer atmoszféra nyomáson keletkezik a jég VII fázisból, megtartva annak szimmetriáját. A jég X-ben már nincsenek intakt molekulák, oxigén- és hidrogénionok kristályrácsáról lehet csak beszélni.



5. ábra • A jég XI szerkezete



6. ábra • A jég VI térszerkezetének értelmezése.

A gömbök az oxigénatomokat jelölik. A hidrogének nincsenek bejelölve.

A hexagonális jég alacsony sűrűségű, nem túl kemény szerkezet, ezért a nyomás növelése újabb fázisok létrejöttéhez vezet (3. ábra). A tetraéderez elrendeződés megőrzése azonban kulcsfontosságú, hiszen ez biztosítja a legnagyobb kötési energiát. A keletkező fázisok egyre sűrűbbek, de próbálják megőrizni a tetraéderez elrendeződést. A hexagonális jég sűrűsége $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on $0,917\text{ g/cm}^3$, a jég X pedig $2,8\text{ g/cm}^3$ fölötti sűrűségeket stabil. Ennek az eredménye, hogy egészen különleges szerkezeteket képeznek.

A hexagonális jég 4. ábrán bemutatott szerkezetét felülről elképzelve szabályos hatszögeket kapunk. A kapcsolat a jég II és az Ih jég között úgy képzelhető el, hogy kiválasztjuk a hexagonális Ih gyűrűket, az eredeti síkból fel-, illetve letoljuk a szomszédosakat, elfordítjuk őket 30° -kal, és összekapcsoljuk a hidrogénkötéseket. Ez a szerkezet $1,16\text{ g/cm}^3$ körüli sűrűséget ad. A további szerkezetek egyre bonyolultabban magyarázhatók el. A jég III esetében öt tagból áll a gyűrű, a jég IV esetében tizennégy, a jég V esetében

pedig már huszonnyolc molekulát tartalmaz az elemi cella. A jég V módosulatban már nem is ekvivalens a vízmolekulák helyzete, a hidrogénkötések szögei is változnak. A jég VI forma 6. ábrán látható vetületének sajátja, hogy a hidrogénkötések már nem tetraéderez ($109,47^{\circ}$), hanem 60° -os szöget zárnak be. Az Ih esetében egy vízmolekulát mint egy tetraéder középpontját tekinthetjük, amelyből a tetraéder négy csúcsa felé működtek a hidrogénkötések. A jég VI esetében a molekulák csak a tetraéderek csúcsán vannak. Ez az utolsó fázis, ahol még nincsenek ún. kontakt párok, azaz olyan vízmolekula-szomszédok, amelyeknél az oxigén–oxigén távolság azonos a hidrogénkötésben lévő és nem lévő szomszédokra is.

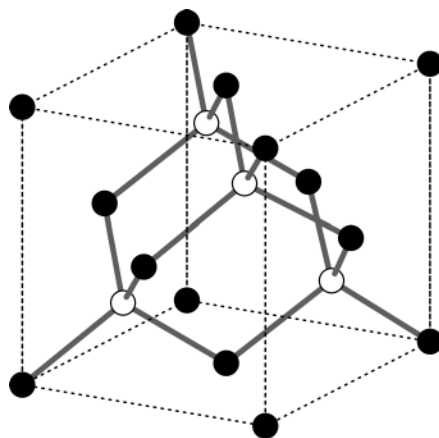
A jég VII nagyon nagy nyomásokon stabil. Itt már az anyag sűrű ($1,4\text{--}2,8\text{ g/cm}^3$), és ahogyan az 1. ábra mutatja, a kocka közepén elhelyezkedő vízmolekula szabályos tetraéderez hidrogénkötésekkel kapcsolódik négy szomszédjához. Van azonban további négy, kölcsönhatási szempontból előnytelen

kontakt molekula is.³ Ha összehasonlítjuk a jég VII szerkezetét a szintén köbös szimmetriájú Ic módosulatával (7. ábra), akkor látható, hogy utóbbiban az üres gömbként jelölt oxigénatomok a nyolc kis kockából csak minden másodikban fordulnak elő, és ugyanaz a kapcsolódási viszonyuk, mint a hexagonális jégé. Nem véletlenül, az Ic módosulat az Ih metastabil párja, a sűrűségük is közel azonos.

A jég kristályos módosulatainak sokfélesége is jól mutatja a víz rendkívül változatos viselkedését. Ez a rendkívüliség azonban a víz szinte minden tulajdonságában jelen van. Ha egy „rendesen” viselkedő analóggal, a metánnal vetjük össze, akkor több mint hatvan tulajdonságáról mondhatjuk el, hogy anomális. A „normális” viselkedésű anyagokban ugyanis a tulajdonságok a hőmérséklet vagy a nyomás függvényében monoton csökkennek, vagy nőnek, szemben a víz számos szélsőértéket (maximumot vagy minimumot) mutató viselkedésével. Közismert a két legszembetűnőbb sűrűséganomália: a víz 4 °C-on a legsűrűbb, és a fagyáskor keletkező kristályos fázis, a hexagonális jég sűrűsége jóval kisebb, mint a vízé. (Ezért tud kitelelni a tavak élővilága.)

A további anomáliákra csak néhány példát említünk. Az XH_2 illetve YH_4 típusú molekulák egy atmoszférán mért olvadás- és forráspontja, valamint a kritikus hőmérsékletük a molekula atomi tömegének növekedésével általában emelkedik (például a szénoszlop esetében). Eltérő azonban a víz viselkedése. A vízre mind a három hőmérséklet drasztikusan nagyobb, mint amekkorát a molekulatömege alapján várhatnánk.

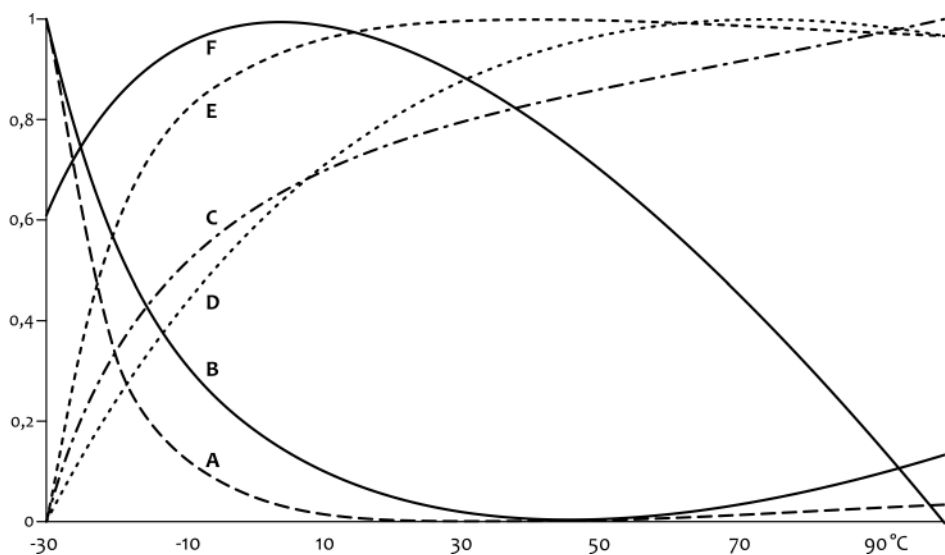
³ A félig befestett kis gömbpárok arra utalnak, hogy egy rendezetlen fázis esetén a mérés alapján a proton 50%-os valószínűséggel kapcsolódhat mindkét hidrogénkötésben lévő molekulához.



7. ábra • A jég Ic módosulatának a szerkezete olyan, mintha az oxigéneket egy gyémántrács pozícióiba helyeztük volna. A kockán belüli oxigéneket üres gömbbel jelöltük. A hidrogéneket nem mutatjuk.

A 8. ábrán egy sor tulajdonságot ábrázoltunk a hőmérséklet függvényében, kiterjesztve a skálát a víz túlhűtött tartományára is.⁴ A függőleges tengelyen nincs se mérőszám, se mértékegység, mivel különböző mennyiségeket vetünk össze, és csak a relatív változásokra vagyunk kíváncsiak. Úgy transzformáltuk a tulajdonságok számértékeit, hogy -30° és 100 °C között a legmagasabb érték 1, a legalacsonyabb pedig 0 legyen. A vékony, folytonos vonal (F-jelű görbe) jelzi a víz sűrűségének változását. Jól megfigyelhető a 4 °C-nál tapasztalt maximum. Valójában 0 és 100 °C között a víz sűrűségének változása mérsékelt, az ebben az ábrázolásban egynek látszó különbség mindössze ~4%, ami igen előnyös a mindennapi életben (például hőcserélők, főzés). Az A-val jelölt szaggatott görbe jelzi

⁴ A folyadékok túlhűthetők, ha megakadályozzuk a kristálygócok keletkezését, amelyen a kiválás elkezdődne. Ekkor a folyadék metastabil állapotban van.



8. ábra • A víz néhány tulajdonságának relatív diagramja

az izobár hőkapacitás függését.⁵ Ennek a mennyiségnek minimuma van 40 °C körül. A vastag, folytonos vonal (B görbe) az izoterm kompresszibilitás (összenyomhatóság) relatív viselkedését mutatja. A görbének minimuma van 50 °C közelében. A C-vel jelölt szaggatott görbe a hőtágulást ábrázolja, ami ebben az ábrázolásban telítési görbe szerint viselkedik. A vastag pontozott vonal (D görbe) a hangsebesség maximumát jelzi 70–80 °C környékén. A vastag szaggatott vonal (E görbe) a viszkozitásnak a nyomással való változását mutatja.⁶ Ez a görbe telítési jellegű.

A fentiekén túlmenően lényeges, hogy a víznek nagy a *hőkapacitása*, ami stabilizálja a testhőmérsékletet, továbbá nagy a dielektromos állandója, ami erőteljesen árnyékolja a

szervezetben lévő sok-sok ion hosszú távú kölcsönhatását. Enélkül a töltések közötti távolra ható erő mindenképpen a lokális és érzékeny molekuláris történések gátja lenne.

E néhány példából is látható, hogy a víz számos tulajdonsága különleges karaktert kölcsönöz ennek az anyagnak. A legújabb elmélet szerint a víz üveges fázisainak a tanulmányozása értelmezhetővé teszi ezeket a szélsőértékeket. A feltevés szerint a víznek *túlhűtött állapotban* van egy további kritikus pontja, ahol két folyadékfázis van egyensúlyban. Mivel a feltevés szerinti körülmények között (–(90–50) °C és 2000–3400 atm) a víz nem állítható elő, a 0,94 g/cm³ sűrűségű és az 1,17 g/cm³ sűrűségű üveges fázisok keletkezési helyében látják a bizonyítékot. Az üvegek ugyanis a túlhűtött víz inherens szerkezetét mutatják, tehát a második kritikus pont helye az üvegek keletkezési tartományából megállapítható. Az elméletnek nemcsak az az érdekessége, hogy a második kritikus pontig húzott görbék mintegy értelmeznék

⁵ A hőkapacitás azt méri, hogy egységnyi hőmérséklet-emelkedéshez mennyi hőt kell közölni a rendszerrel.

⁶ Viskozitás a folyadékok vagy gázok ellenállása nyírófeszültséggel szemben. Nem keverendő össze a sűrűséggel. A méz például nem nagyon sűrű, folyása mégis nagyon viszkozus a vízhez képest.

a sok, most speciálisnak tűnő viselkedést, hanem maga az a feltételezés is, hogy egyetlen kémiai anyagnak folyadékállapotban van folyadék–folyadék egyensúlya. A kémia eddig ilyen példával még nem találkozott, egy adott hőmérsékleten és nyomáson minden egykomponensű folyadék egyetlen fázist alkot.

Bár a vízről nagyon sok kísérleti információval rendelkezünk, még mindig vannak megválaszolatlan kérdések. A víz szerkezetéről készült neutron-, illetve röntgenszórás kísérletek alapján csak O-O, O-H és H-H pártávolság statisztikák ismeretesek elég nagy bizonytalansággal. Nem ismert a molekulák folyadékfázison belüli dipóluselozlása és polarizálhatósága.

Nélkülözhetetlenek azok az elméleti módszerek, amelyek kísérleteket tudnak kiváltani. A kvantumkémiai programok – egy ilyen kis

molekulára – már nagy pontossággal számítják a molekula gáz állapotú energiaszintjeinek értékeit kísérletileg hozzáférhetetlen hőmérséklet-tartományokban is. A klasszikus mechanikán és elektrosztatikán alapuló modellezési eljárások egyre pontosabban írják le a vizes molekulák halmazainak viselkedését. Megfelelő paraméterezéssel a polarizálható molekulák a híg gőztől a nagynyomású jégfázisokig adnak igen jó közelítéseket. A modellezés nemcsak a víz tulajdonságainak megértése szempontjából fontos, de lehetővé teszi, hogy a molekula viselkedésének jóslása változatos körülmények (biomolekulák, ásványok) között is megbízható legyen. Így bonyolult rendszerek viselkedése is érthető lesz.

Kulcsszavak: *víz, jég, fázisdiagram, anomális viselkedés, második kritikus pont*



A NEHÉZVÍZ

Sükösd Csaba

a fizikai tudomány kandidátusa, egyetemi docens,
BME Nukleáris Technikai Intézet Nukleáris Technika Tanszék
sukosd@reak.bme.hu

A mindössze 80 éve felfedezett nehézvíz a tudományos és műszaki élet sok területén forradalmi változásokat okozott, és bármilyen kis hányadban fordul is elő a természetes vizekben, mégis nagyban hozzájárul világunk alakításához.

Felfedezése

A nehézvíz története szorosan összekapcsolódik a nehézhidrogén – deutérium – felfedezésével. A történet száz éve, 1911-ben kezdődött, amikor *Ernest Rutherford* munkatársa, *Frederic Soddy* bevezette az izotóp kifejezést azoknak az elemeknek a jelölésére, amelyeknek azonosak a kémiai sajátosságaik, de különböző a tömegszámuk. Akkoriban vetődött föl, hogy a víz – mint mindenütt könnyen hozzáférhető anyag – megfelelő lenne szabványosításra, ezért 1913-ban *Arthur Lamb* és *Richard Lee* olyan módszert dolgoztak ki, amellyel a víz sűrűségét nagy (200 ppb, 200 milliárdod rész) pontossággal meg tudták határozni (Lamb – Lee, 1913). A különböző helyekről származó vízminták sűrűsége azonban a mérési hibánál jóval nagyobb – akár 800 ppb –, szignifikáns eltérést is mutatott. A víz sűrűségét standardként használó koncepciót végül fel kellett adni. Ugyanakkor észrevétlenül elmentek a nehézvíz – és a nehézhidrogén – felfedezése mellett, mert nem keresték tovább a sűrűségeltérések igazi okát.

A következő években mind több elem izotópját fedezték fel tömegspektroszkópiai módszerekkel. Az atomi tömegegységnek az oxigén atomtömegének 1/16 részét választották. 1929-ben azonban *William Giauque* és *Herrick Johnston* felfedezte az oxigén ^{17}O és ^{18}O izotópját. 1931-ben *Raymond T. Birge* és *Donald H. Menzel* rámutattak, hogy az ^{17}O és ^{18}O jelenléte miatt a tömegspektroszkópiai és a kémiai módszerekkel történt hidrogéntömeg-méréseknek ellentmondásban kellene lenniük (Birge – Menzel, 1931). A kémiai méréseknél ugyanis a természetes oxigén tömegét vették 16 egységnek, míg a tömegspektroszkópiai méréseknél az ^{16}O izotópét. Ugyanakkor a hidrogén kémiai módszerekkel meghatározott tömege $1,00777 \pm 0,00002$ volt, ami megdöbbenően közel esett Francis Aston tömegspektroszkópiai értékéhez ($1,00778 \pm 0,00015$). Ez a jó egyezés csak úgy magyarázható, ha az oxigén nehezebb izotópjainak a jelenlétét a hidrogén nehezebb izotópjainak jelenléte kompenzálja. Számításaik szerint a ^2H előfordulási gyakoriságának a könnyű, ^1H izotóphoz 1:4500 körül kell lennie ahhoz, hogy ez az egyetlen nehezebb izotóp kompenzálni tudja a nehezebb oxigénizotópok okozta eltérést. Ugyanebben az évben *Harold Urey* már táblázatban foglalta össze az ismert és a „hiányzó” izotópokat. A táblázatbeli hézagok alapján következtetett a ^2H , ^3H és