



## Stockholm, 2023. december 10.

A díszlet elképesztően szép, a sok száz szigettel tarkított tengeröböl mentén a gazdag északi főváros, Stockholm, impozáns hatalmas épületeivel. December elején Nobel-láz van, mindenütt Nobel, Nobel, Nobel. Pontosabban NoBel, NoBel, NoBel. Tizedike van, a díjak átadásának napja. A dinamitgyáros 10-én szenderült örök nyugalomra a mediterrán San Remóban, ilyenkor a várost mindenütt San Remó-i virágok tömegei díszítik. A díjátadási ceremóniát a *Konserthusethen* tartják, reggel a *laureates*, a díjazottak már főpróbán gyakorolták, hogyan kell fejet hajtani a király és családja előtt. A díszelőadások már 7-én (és 8-án) elhangzottak a Karolinska Intézet lenyűgöző *Aula Medicájában*. A díjazottaknak azóta sincs megállás, reggel BBC-interjú, majd középiskolásokat kell lelkesíteni, majd VIP-k kívánnak kezet rázni, beszédet mondani. Fogadás itt, beszédek, bankett ott, beszédek, nagykövetségen találkozó a magyar és nemzetközi diplomáciai testületek tagjaival, aktív és inaktív miniszterrel, beszédek, beszédek, aztán rohanás tovább, beszélni és beszédet hallgatni. Nem téma, hogy a Nobel-díjas kimerült-e, fáj-e a lába vagy a gyomra, a gépezet teljes fordulatszámmal működik.

A díjátadás is óramű pontossággal zajlik, hiszen nézi az egész világ. Mindenhol nagy biztonsági készültség, talán a gázai háború is ok lehet, csak meghívóval és igazolvánnyal lehet belépni, de előtte utcányi sorban kell állni a kásás hóban belépésre várakoz-

va, míg a fehér sapkás, kék-sárga szalagos rendezők kislabizálják a meghívottak neveit. Szerencsére megenyhült a skandináv tél, a fedetlen vállakat sem fenyegeti feltétlenül tüdőgyulladás. Tíz díjazott, öt laudáció. Az irodalmi díjat kapó Jan Fosse méltatása nem angolul hangzik el, ő ui. *nynorsk* nyelven ír, illik skandinávul bemutatni. Tíz díjátadás, tíz-tíz meghajlás a király felé, a pódiumon feszítő kiválóságok felé, majd a közönség felé. A hallgatóság is jól idomított, csak az utóbbi után dübörög fel a taps. Krausz Ferenc mellett a fizikus hölgynek, Anne L’Huillier-nek is szorítunk, hiszen gyakori vendég Szegeden, az ELI-ben. Kis jóindulattal magyar Nobel-díjas. Karikó Katalin mosolyog, Drew Weissman póker arccal üli végig a ceremóniát. Ha belegondolunk, mennyire anakronisztikus és időtlen, ahogy a 21. század szellemi elitje hajladozik a középkort megtestesítő (egyébként rokonszenves) király előtt.

Az estét vacsorás fogadás zárja a városháza ódon falai között, ahová annyi vendéget zsúfoltak, ahány ülve elfért. A légtüti vírusok a kezüket dörzsölik, itt a lakoma. Gyönyörű virágok San Remóból, zene, beszédek, félórás vonulások a Kiválasztottak Terméből és vissza. Eltelik a három óra. A díjakat ma még vissza kellett adni, majd holnap megkapják – a három replikával együtt. Éljenek a Nobel-díjasok, éljen a király!

Duda Ernő

Milen Mátyás

## A víz két pKa értéke: 14,0 és 15,7

2017-ben két amerikai vegyész, Todd P. Silverstein és Stephen T. Heller hívta fel a figyelmet arra, hogy a víz pKa értéke kétféleképpen szerepel a kémiai szakirodalomban, beleértve a tankönyveket is [1]. A szerves kémiában a víz pKa értékét standard körülmények között gyakran 15,7-nek tüntetik fel, ellentétben a fizikai kémiában használt 14,0-val. A legismertebb magyar nyelvű

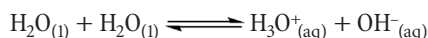
és külföldi tankönyvekben valóban ez a két adat jelenik meg, ahogy az **1. táblázat**ban láthatjuk időrendi felsorolásban.

Bár a legtöbb esetben a víz pKa értékét csak feltüntetik, néhol a kiszámításával is találkozhatunk. Például Atkins a következő egyszerű levezetést írta le a könyvében.

A víz autoprotolízisét a következő oldalon lévő egyenlet szemlélteti:

1. táblázat. A víz pKa értéke különböző tankönyvekben

pKa(H <sub>2</sub> O)	Tankönyv/Jegyzet	Év	Oldal
15,7	Nyilasi J.: Általános kémia. Gondolat Kiadó	1980	273
15,7	Furka Á.: Szerves kémia. Tankönyvkiadó	1988	belső borító
14,0	P. W. Atkins: Fizikai Kémia I. Tankönyvkiadó	1992	227
14	Isaacs, N. S.: Physical Organic Chemistry. Wiley	1995	237
15,7	Ruff E.; Csizmadia G. I.: Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata. Nemzeti Tankönyvkiadó	2000	325
14,0	Gergely P.; Elődi E.; Vereb G.: Általános és bioszervetlen kémia. Semmelweis Kiadó	2005	137
15,7	Smith M. B.; March, J.: Advanced Organic Chemistry. Wiley	2007	362
15,7	Clayden J.; Greeves N.; Warren S.: Organic Chemistry. University Press	2012	169
15,7	Antus S.; Mátyus P.: Szerves kémia I. Nemzedékek Tudása Tankönyvkiadó	2014	43/44
15,7	Okuyama T.; Maskill H.: Organic Chemistry a mechanistic approach. Oxford University Press	2014	115
15,7	Huszthy P.; Tóth T.; Móczár I.; Kupai J.; Kormos A.: Szerves kémia I. Elektronikus jegyzet	2017	40
15,7	Schore N.; Vollhardt P.: Organic Chemistry. W. H. Freeman and Company	2018	66
15,7	Balci M.: Reaction Mechanisms in Organic Chemistry. Wiley	2021	35



Az egyensúlyi állandó a következő formában írható fel:

$$K_v = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

A víznek mint tiszta folyadéknak az aktivitása 1 [ $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ], ezért az egyensúlyi állandót a következőképpen egyszerűsíthetjük:

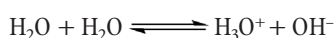
$$K_v = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

A fenti, úgynevezett vízionoszorzat értéke 25 °C-on  $1,008 \cdot 10^{-14}$ , amelynek negatív tízes alapú logaritmusát adja a víz  $pK_a$  értékét:

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = -\lg 1,008 \cdot 10^{-14} = 14,0.$$

Ruff Ferenc és Csizmadia Imre *Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata* című könyvében pedig a következő levezetéssel találkozhatunk.

A víz autoprotolízise és a hozzá tartozó egyensúlyi állandó a következőképpen van leírva:



$$K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ebben az összefüggésben az oxónium-, a hidroxidion és a víz koncentrációja szerepel. A tört számlálója azonos a vízionoszorzattal, amelynek értéke:  $10^{-14}$ . A nevezőben pedig a víz koncentrációja található, értéke:  $55,33 \text{ mol/dm}^3$ . Ez utóbbi  $1 \text{ dm}^3$  víz anyagmennyiségét jelenti 25 °C-on, amely kiszámítható a víz sűrűségéből ( $0,9970 \text{ g/cm}^3$ ) és móltömegéből ( $18,02 \text{ g/mol}$ ). Behelyettesítve a számadatokat a fenti egyenletbe megkapjuk a  $K_v$  értékét:

$$K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,34} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Ebből pedig a víz  $pK_a$  értéke:

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = -\lg 1,8 \cdot 10^{-16} = 15,7.$$

A fenti levezetésben az aktivitások helyett koncentrációk vannak feltüntetve. Ettől eltekintve két hibát találunk, amelyek közül az egyik, hogy az egyensúlyi állandó nincs összhangban az egyenlettel. Ugyanis az egyenlet bal oldalán két vízmolekula szerepel, ezért az egyensúlyi állandó nevezőjébe a  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  kifejezést kellene írni. Ennek megfelelően a  $K_v$  és a  $pK_a(\text{H}_2\text{O})$  értékek így változnának:

$$K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{10^{-14}}{55,34^2} = 3,26 \cdot 10^{-16}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = -\lg 3,26 \cdot 10^{-16} = 17,5.$$

A másik hiba a víz koncentrációjának megadása, erről később lesz szó.

Antus Sándor és Mátyus Péter *Szerves kémia I* című könyvében a víz  $pK_a$  értékére az alábbi levezetést olvashatjuk.



$$K_v = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,74}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15,7.$$

A víz ionizációját egyszerűen tüntetik fel, melyben proton és hidroxidion keletkezik. Az egyenlet helyes, ha a hidrogénion (proton) a tiszta vízben megtalálható összes pozitív töltésű iont jelenti, ugyanis az oxóniumion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) mellett más  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$  bonyolultabb szerkezetű ionok is jelen vannak [2,3]. Az egyensúlyi állandóban az aktivitások helyett koncentrációk szerepelnek. A tört számlálójában a vízionoszorzat található, a nevezőben pedig a víz koncentrációja. Ez utóbbi  $55,74$  érték  $1 \text{ dm}^3$  vízben lévő vízmolekulák anyagmennyiségét jelenti molban kifejezve, azonban ez nem tekinthető koncentrációnak. Az anyagmennyiség-koncentráció csak oldatok esetében használható, ahol van oldott anyag és oldószer. Az egykomponensű tiszta víz nem lehet oldat, azaz vízben oldott vízmolekulák nem léteznek [4].

A víz  $pK_a$  értékével több közlemény részletesen foglalkozik [5,6]. Az újabbban megjelent szerves kémia könyvekben [7] és szerves kémiai adatbázisokban [8] a víz  $pK_a$  értékét  $14,0$ -ra javították. Ez azért fontos, mert kémiai számításoknál erre az adatra szükség lehet és a többi vegyület  $pK_a$  adatával is a helyes értéket célszerű összehasonlítani. Például annak eldöntésére, hogy a víz vagy a metanol az erősebb sav. Ha a víz  $pK_a$  értékét  $15,7$ -nek vesszük, akkor a metanol egy kicsivel ugyan, de erősebb sav. Azonban a víz  $pK_a$  értéke helyesen  $14,0$ , így a víz tekinthető erősebb savnak. Ez az egyszerű, szerves kémiában jól használható gondolatmenettel is eldönthető.



A metanolban a metilcsoport elektronküldő, az oxigén-szén kötés könnyebben polarizálható, mint a vízben lévő oxigén-hidrogén kötés. Ezért a metanol O-atomja nagyobb elektronsűrűséget visel, nehezebben válik meg protonjától, mint a víz O-atomja. Vagy megfordítva: a metoxid-anion ( $\text{H}_3\text{CO}^-$ ) könnyebben protonálódik, mint a hidroxid-anion ( $\text{OH}^-$ ).

#### IRODALOM

- [1] Silverstein T. P., Heller S. T.;  $pK_a$  Values in the Undergraduate Curriculum: What Is the Real  $pK_a$  of Water? *J. Chem. Educ.* (2017) 94, 690–695.
- [2] Veszprémi T.: Általános kémia. Akadémiai Kiadó. 2015.
- [3] Headrick J. M.; Diken E. G.; Walters R. S. et al.: Spectral Signatures of Hydrated Proton Vibrations in Water Clusters. *Science.* (2005) 308, 1765–1796.
- [4] Neils T. L.; Silverstein T. P.; Schaertel S.:  $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  Does Not Exist: Critique of a Proof-of-Concept Derivation. *J. Chem. Educ.* (2023) 100, 1676–1679.
- [5] Meister E. C.; Willeke M.; Angst W.; Togni A.; Walde P.: Confusing Quantitative Descriptions of Brønsted–Lowry Acid–Base Equilibria in Chemistry Textbooks – A Critical Review and Clarifications for Chemical Educators. *Helv. Chim. Acta.* (2014) 97, 1–31.
- [6] Neils T. L.; Schaertel S. What is the  $pK_a$  of Water? LibreTexts Chemistry. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Fundamentals/What\\_is\\_the\\_pKa\\_of\\_water](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Fundamentals/What_is_the_pKa_of_water) (accessed Oct. 2022).
- [7] Smith M. B.; March J.: March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure 8th Edition, Wiley, 2020.
- [8] <https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka> (accessed Apr. 2022)