

KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

# Az Arrhenius-egyenlet

**A**z Arrhenius-egyenlet [1–3] a reakciósebességi együttható ( $k$ ) hőmérsékletfüggését ( $T$ ) írja le:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

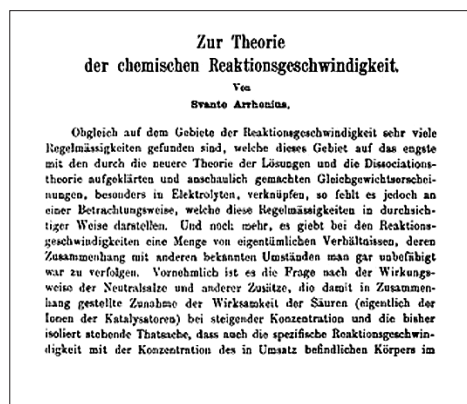
ahol  $A$  a preexponenciális tényező,  $E_a$  az aktiválási energia,  $R$  a gázállandó.

vagy 
$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right),$$

ahol  $\Delta^\ddagger H$  az aktiválási entalpia.

Az aktiválási energia az  $\ln k - 1/T$  ábrázolásakor kapott egyenes iránytangenséből kiszámítható.

Arrhenius 1889-ben számos reakció esetén demonstrálta, hogy azok hőmérsékletfüggése leírható a fenti egyenlettel [4, 5] (1. ábra).



1. ábra. Arrhenius *Zeitschrift für physikalische Chemie*-cikkének [(1889) 28 (1), 317] kezdete

Megemlítendő, hogy hasonló egyenletet javasolt korábban könyvében [6] van 't Hoff, mikor az egyensúlyi állandót ( $K$ ) a két-irányú reakció sebességi együtthatójának hányadosaként írta fel  $K$  hőmérsékletfüggésének levezetésekor [7]. Az  $A$  preexponenciális tényező is hőmérsékletfüggő, de ez a hatás általában elhanyagolható az exponenciális függés mellett. Az Arrhenius-féle hőmérsékletfüggésre számos elméleti magyarázat született. Az ütközési modell szerint a preexponenciális tényezőben található az ütközések száma, az exponenciális tag pedig azt mutatja meg, hogy az ütközésekből hány hatásos, vagyis vezet az adott irányú reakcióhoz. Ehhez a reagáló részecskének adott többletenergiával kell rendelkeznie. A gázmolekulák sebességének (energiájának)

Maxwell–Boltzmann-eloszlása szerint ezeknek a részecskének a hányada a hőmérséklettel növekszik. Az  $A$  tényező függ az ütközések számától, ebből következően  $\sqrt{T}$ -vel arányos.

Újabb és újabb elméletek születtek, mert bár a hőmérsékletfüggés megfelelt az Arrhenius-egyenletnek, a mért reakciósebesség, következésképpen a kapott  $k$  tényező értéke nem. Ma a legelterjedtebb a Polányi és Eyring által kidolgozott átmenetiállapot-elmélet (abszolút reakciósebesség elméletének is nevezik). Ez az elmélet a statisztikus termodinamikai állapotösszegeket használja fel, elvileg molekulaszervezeti adatokból számolja az aktiválási energiát. Egy aktivált komplexum kialakulását képzelet el, amelynek endoterm hőeffektusa az aktiválási energia.

A reakciósebességi együtthatóra az Arrhenius-egyenlethez hasonló kifejezést kapunk

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}\right),$$

ahol  $k_B$  a Boltzmann állandó,  $h$  a Planck állandó,  $\kappa$  a transzmissziós együttható, ami azzal van kapcsolatban, hogy nem minden rezgés vezet a termék képződéséhez, a potenciálját tetejére jutó komplexumok részben visszarezegnek a kiindulási állapot felé, és  $\Delta^\ddagger G^\ominus$  a Gibbs aktiválási energia, azaz a standard Gibbs-energia különbsége ( $\Delta G^\ominus$ ) az átmeneti és a kiindulási energiaállapot között.

A preexponenciális tényező ez esetben:

$$A = \kappa \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right),$$

ahol  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  az aktiválási entrópia.

Meg kell jegyeznünk, hogy ezek az összefüggések csak termikus aktiválás esetében érvényesek, más (például fotokémiai, elektrokémiai) aktiválás esetében általában nem. Ez utóbbiaknál is mérhetünk ilyen jellegű hőmérsékletfüggést, de ez a reakció összetett jellegére utal, vagy a részecskék energiája függhet mind a hőmérséklettől, mind – töltött részecskék esetén – az elektromos potenciáltól.

## Svante August Arrhenius

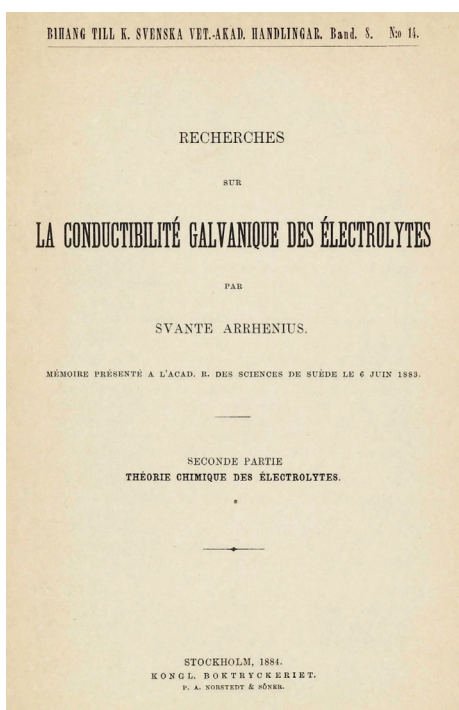
Svante August Arrhenius [Vik (Wijk), Svédország, 1859. február 19. – Stockholm, 1927. október 2.] (2. ábra) Svante Gustave Arrhenius, az Uppsalai Egyetem földmérője és Carolina Christina Thunberg második fia volt. Vikben volt az egyetem birtoka és kastélya, amelynek az apa a gondnoka volt. Ott laktak, majd Uppsalába költöztek.



2. ábra. Svante August Arrhenius

Svante Arrhenius korán megtanult olvasni és számolni. Uppsalában járt iskolába, majd 1876-ban beiratkozott az Uppsalai Egyetemre, ahol BSC-fokozatot szerzett kémiából, fizikából és matematikából. 1881-től a Stockholmi Egyetemen tanult tovább. Itt készítette el „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes” című doktori disszertációját 1884-ben Erik Edlund (1819–1888) professzor irányításával (3. ábra) [8].

3. ábra. Arrhenius disszertációja könyv formában



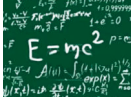
4. ábra. Ostwald és Arrhenius



5. ábra. Arrhenius Grazban. Boltzmann középen ül, Arrhenius áll (jobbról a második)

a következő évben Boltzmann-nal (1844–1906) Grazban (5. ábra), majd van 't Hoff-fal (1852–1911) Amszterdamban. Ostwald leírja, hogy nála Arrhenius az általa kifejlesztett mérési módszereket sajátította el, és használta elektromos vezetés, belső súrlódás és reakciósebesség mérésére [9]. 1888-ban Arrhenius ismét Ostwalddal dolgozott, ekkor már Lipcsében, először, mint poszt-doktori ösztöndíjas, majd Nernst távoztával, mint tanársegéd [9]. Ostwald támogatása sokat jelentett az ifjú kutatónak, egymás karrierjének segítése hosszú pályafutásuk alatt végig kitartott.

Arrhenius az elektrolitikus disszociáció elméletének kidolgozásáért kapta a kémiai Nobel-díjat 1903-ban. Később, mint a Nobel Bizottság tagja, támogatta Ostwald Nobel-díját, amelyet 1909-ben ítéltek oda.



Arrhenius bizonyította az elektrolitok disszociáció hatását az ozmózisnyomás, a fagyáspont-csökkenés és a forráspont-emelkedés tekintetében. Az elektrolitok ionelméletének kiterjesztése volt a sav-bázis elmélete, ami szerint savak és bázisok disszociácójakor hidrogén- és hidroxidionok keletkeznek. Később elmélete biológiai aspektusaival foglalkozott. 1891-ben nem vállalta el a gieseni professzorságot, amire meghívták, hanem a Stockholmi Műszaki Főiskolán kezdett tanítani, ahol 1895-ben fizikaprofesszor lett. Az intézmény rektori tisztségét is betöltötte 1897-től 1905-ig. 1894-ben nősült először (Sofia Rudbeck), majd 1905-ben másodsor (Maria Johansson). Első házasságából egy fia, a másodikból két lánya és egy fia született. Fia, Olof Vilhelm Arrhenius (1895–1977) és unokája, Gustaf Arrhenius (1922–2019) is neves tudósok lettek. Gustaf Hevesy György (1885–1966) lányát, Jennyt (1926–2009) vette feleségül.



7. ábra. Arrhenius (balról a második) 1904-ben St. Louisban kozmikus fizika konferencián (Popular Science Monthly, 1904, Vol. 66)

made a partition of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and replaced the hydrogen by nitrogen, but with the same result. These experiments were performed in 1862 and 1864. They were based on the theory of dissociation which had been worked out in 1857 by Sainte-Claire-Deville and elaborated by his pupils.” [19]. Leopold von Pebal (1826–1887), osztrák kémikus volt. Than a következő cikkéről van szó: Than K., „Ueber den anomalen Dampf des Salmiaks.” Justus Liebig’s Annalen der Chemie und Pharmacie (1864) 131(2), 129–147.

Arrhenius nagyon sok tudóssal levelezett. A levelek egy része fennmaradt. Sok évtizedes barátság fűzte Georg Bredighez (1868–1944), a kiváló fizikokémikushoz. Bredig Németországból való menekülése előtt, 1940-ben biztonságba helyezte leveleit és egyéb iratait, amelyek jelenleg a philadelphiai Science History Institute könyvtárában találhatóak. Érdekes dokumentumok az Arrhenius életében zajló tudományos, társadalmi és politikai történésekről. Például Arrhenius egy levelezőlapon (8. és 9. ábra), amelyben a legjobbakat kívánja barátjának születésnapja alkalmából, ír az

8. ábra. Arrhenius Bredignek 1917. október 4-én írt levelezőlapjának címlapja (Science History Institute, Philadelphia)



6. ábra. Az Északi-sarki expedícióon Arrhenius hidrográfusként vett részt 1896-ban a Spitzbergákon. Az első sorban az asztalnál ül (Royal Swedish Academy of Sciences)

1905-től Arrhenius a számára létrehozott Fizikai Kémiai Nobel Intézet vezetőjeként dolgozott. Számos könyvet publikált: elméleti elektrokémia tankönyv (1900), kozmikus fizika tankönyv (1903), kémiai elméletek (1906), oldatok elmélete (1918). Az oldatkutatást fokozatosan abbahagyta, és globálisabb témák [10–17] után nézett (6. és 7. ábra). Ma számunkra azok az úttörő kutatási a legfontosabbak, amelyek az üvegházhatással foglalkoztak, a légkör szén-dioxid- és víztartalma, valamint a hőmérséklet közötti összefüggésre mutattak rá [10–15]. Igaz, kezdetben a jégkorszakok kialakulásával és ezek elkerülésével foglalkozott, tehát indíttatása a mai aggodalmainknak éppen ellenkezője volt. De rámutatott arra, hogy az emberi (ipari) tevékenység egyre inkább növeli a légkör  $\text{CO}_2$ -koncentrációját. Más, az infravörös sugárzást adszorbeáló gázokra nem végzett számításokat.

Hevesy 1922-es találkozásuk után, amikor Arrhenius Koppenhágában tartott előadást az élet lehetőségeiről más égitesteken, ezt írta róla [18]: „Ritka szeretetreméltó ember. A fizikai kémia azonban már egyáltalában nem érdekli. Többször is beszéltem vele, de mindig csak politikáról, személyes dolgokról és hasonlókról.”

Érdekesség, hogy Arrhenius a „Development of the theory of electrolytic dissociation” című Nobel-előadásában [19] hosszan idézte Than Károlynak a gázállapotú  $\text{NH}_4\text{Cl}$  termikus disszociációjával kapcsolatos munkáit, és nemcsak azt a fontos következtetést, hogy egyensúlyi reakcióban ammónia és sósav keletkezik, de további bomlás nem történik, hanem a kísérletek részleteit is. Rövid részlet az előadásból [19]: „Von Pebal and Von Than were able to prove that this does in fact occur. [...] Von Than therefore

Experimentalfilmet l. 4 Okt. 1917.  
 Lieber alter Freund:  
 Wegen sehr interessante Beschäftigungen  
 verpasst ich Dich zum 50. Geburtstag meine  
 herzlichsten Glückwünsche zu senden und  
 ich hole das Versäumte jetzt nach. Wir  
 leben jetzt in einer Regierungskrise die  
 Wahlen sind nach der demokratischen Seite  
 ausgefallen, so dass das starkkonservative  
 Ministerium mit länger sitzen kom-  
 mt. Die Stellung ist sehr unklar, denn es ist  
 keine angenehme Sache die elende Erbfolge  
 mit den schweren Finances nach der alten  
 schlechten Wirtschaft aufzuerhalten. Trotzdem  
 wir nicht im Kriege sind und hoffentlich nicht  
 kommen müssten wir die schweren Zeiten  
 durchmachen mit verdoppeltem Preisen in  
 fast allen Waaren, totalen Mangel an vie-  
 len denselben, wie Petroleum, und sehr knap-  
 pen Vorräten an Kohlen und Getreide. Wir  
 haben uns ebenso stark nach den Frieden  
 wie die anderen kriegführenden Völker. Das Schicksal  
 ist das Europa wieder vollkommen  
 verunstet sein wird, so dass man mit der Not  
 zu kämpfen hat durch mehrere Jahre oder  
 sogar Jahrzehnte. Ich und meine Familie  
 waren im Sommer im Bad nahe bei Helming-  
 borg und haben uns da prachvoll erholt  
 nach dem traurigen kalten Winter. Hoffent-  
 lich geht es uns gut im künftigen Jahr.  
 Mit herzlichsten Grüßen Dein alter Freund  
 Svante Arrhenius.  
 Wie geht es Ostwald?

9. ábra. A 8. ábrán bemutatott levelezőlap szöveges része a hátoldalon (Science History Institute, Philadelphia)

1917-es svédországi választásról, az I. világháború gazdasági hatá-  
 sairól. Attól tart, hogy a kilábalás majd évtizedekig tart, és ki-  
 fejezi a reményét, hogy a béke nemsokára beköszönt.

Flieger an einem Feiertage hier in Karlsruhe verübt haben. Du hast  
 vielleicht in den Zeitungen davon gelesen, dass dabei über 80 Kinder  
 getötet und etwa ebensoviel verwundet wurden. Ich habe nicht ge-  
 hört, dass neutrale Kulturträger auch dagegen protestiert haben.  
 Mit besten Grüßen an Dich und Deine wertige Familie  
 Dein alter Freund  
 Sv. Arr.

10. ábra. Bredig levele Arrheniusához, 1917. február 17.  
 (Science History Institute, Philadelphia)

Egyik levélben (10. ábra) Bredig amellelt, hogy köszönti Arr-  
 henius születésnapja alkalmából, beszámol a Karlsruhe elleni  
 1916. június 16-i légitámadásról is. Ez a vasútállomás ellen irá-  
 nyult volna, de a cirkuszt találta el, ezért a 120 halálos áldozat  
 között nagyon sok gyermek volt (Bredig több mint 80-ról ír).

## Bélyegek Svante Arrheniusról

Természetesen a legtöbb bélyeget a svédek adták ki. Kettő No-  
 bel-díjának évfordulójára, egy pedig születésének 100. évfordu-

lójára készült, ezen a portréja látható. Az egyik bélyeg az elekt-  
 rolitikus disszociációra céloz, ionok mozgását ábrázolja rendki-  
 vül egyszerűsítve és hibásan. A másikon eldugták két másik No-  
 bel-díjas (az izlandi származású feröeri-dán Niels Ryberg Finsen  
 orvosi és a norvég Bjørnstjerne Bjørnson irodalmi Nobel-díjas



11. ábra. Bélyegek  
 Svante Arrhenius tiszteletére

mögé. Az elefántcsontparti bélyegen talán a víz elektrolízise lát-  
 ható, nem egészen világos, hogy miért ez jutott eszébe az Ang-  
 liában élt Vásárhelyi Gyula László (1929–2013) bélyegtervező-  
 nek 1978-ban. Egy bélyeg utal fő témánkra, az Arrhenius-  
 féle egyenletre; igaz, ezért Bissau-guineai Köztársaságba kell  
 mennünk. ●●●

## IRODALOM

- [1] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu (eds) IUPAC quantities, units and symbols in physical chemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993, 55.
- [2] M. J. Pilling, P. W. Seakins, Reaction kinetics. Oxford University Press, Oxford, 1995, 19–21.
- [3] P. W. Atkins, Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, 1993. 877–879, 889.
- [4] S. Arrhenius, „Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren”. Zeitschrift für physikalische Chemie (1889) 4(1), 226–248.
- [5] S. Arrhenius, „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit”. Zeitschrift für physikalische Chemie (1889) 28(1), 317–335.
- [6] J. H. van't Hoff, Études de dynamique chimique. Müller F, Amsterdam, 1884.
- [7] K. J. Laidler, M. C. King, Journal of Chemical Education (1984) 61, 494–498.
- [8] The Nobel Prize in Chemistry 1903. Svante Arrhenius, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/biographical/>
- [9] S. Ostwald, The Autobiography. (R. S. Jack, F. Scholz, szerk.) Springer, 2017, 122, 169.
- [10] E. Crawford, Arrhenius: From Ionic Theory to the Greenhouse Effect. Science History Publications, Canton, MA, 1996.
- [11] H. Rodhe, R. Charlson, E. Crawford, Svante Arrhenius and the Greenhouse Effect. Ambio (1997) 26(1), 2–5.
- [12] E. Crawford, Arrhenius and the Greenhouse Gases. Ambio (1997) 26(1), 6–11.
- [13] S. Arrhenius, Nature's heat usage. Nordisk Tidskrift (1896) 14, 121–130.
- [14] G. Arrhenius, Carbon dioxide warming of the early Earth. Ambio (1997) 26, 12.
- [15] S. Arrhenius, On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (1896) 41, 237–276.
- [16] H. Kragh, Svante Arrhenius, cosmical physicist and auroral theorist. Hist. Geo Space Sci. (2013) 4, 61–69.
- [17] S. Arrhenius, Lehrbuch der kosmischen Physik II. Meteorologie. Hirze, 1903.
- [18] S. Niese, Hevesy György. Akadémiai Kiadó, 2018, 162.
- [19] Svante Arrhenius, Development of the theory of electrolytic dissociation. Nobel Lecture, December 11, 1903. Nobel lectures in chemistry 1901–1925 (ed. S. Forsén) World Scientific, 1999.