

Polányi Mihály a reakciókinetikus



BÉRCES TIBOR

az MTA rendes tagja

*MTA Kémiai Kutatóközpont,
Magyar Tudományos Akadémia
1025 Budapest,
Pusztaszeri u. 59-67.
berces@chemres.hu*

© Polanyiana 2003/1 – 2: 55-62

Polányi Mihály neve jól ismert a fizikai kémia¹⁻³ és filozófia³⁻⁵ művelőinek körében, de munkásságának jelentősége korántsem ismert szélesebb körökben olyan mértékben, mint amit ez a nagy formátumú, kreatív egyéniség megérdemelne. Polányi Mihály színes egyéniségét és rendkívül sokrétű tevékenységét bizonyítja az a tény, hogy jelentős eredményeket ért el a kémiában, a fizikában, a közgazdaságtanban és a filozófiában is. Kémikusi munkássága is összetett, a fizikai kémiának öt jól körülhatárolható területére terjedt ki, nevezetesen az adszorpció, az anyagok rugalmassági és szilárdsági viszonyai, a röntgendiffrakciós analízis, a termodinamika és végül, de nem utolsósorban a reakciókinetika és reakciómechanizmusok kutatása területére.

Sokakban, sokunkban felmerül a kérdés, hogy mi a titka ennek a sokoldalúságnak és páratlan kreativitásnak. A válasz erre a kérdésre nyilvánvalóan csak összetett lehet. Az azonban bizonyos, hogy rendkívül eredményes tudományos munkásságában döntő szerepet játszott vele született rendkívüli tehetsége, valamint az iskolában és a szülői házban szerzett ismeretei, benyomásai.

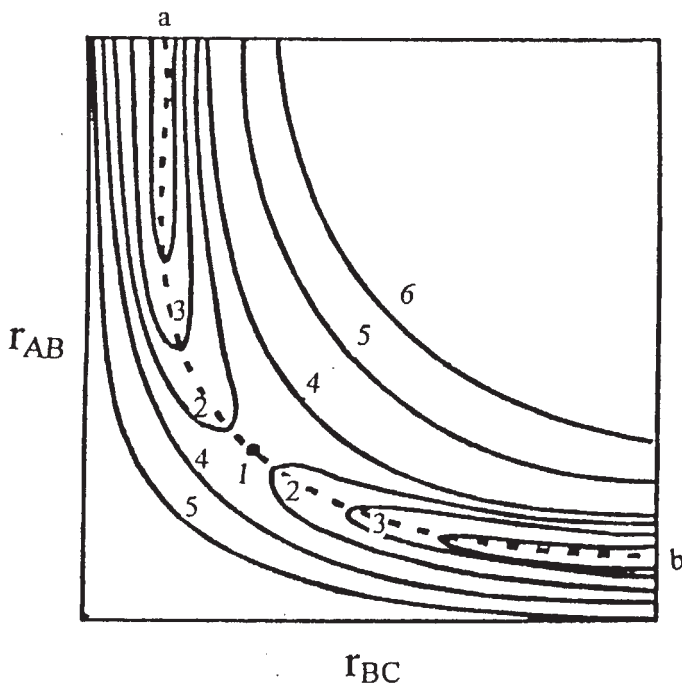
1923-ban fontos változás következett be Polányi Mihály tudományos pályáján. A Nobel-díjas Fritz Haber megbízta az általa vezetett Kaiser Wilhelm Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie egyik osztálya munkájának irányításával és egyidejűleg kinevezték a berlini Technische Hochschule tanárává. Polányi Mihály ekkor 32 éves volt. Munkahelyén igen kedvező körülmények közé került, tehetséges munkatársak, kitűnő barátok vették körül, többek között Wigner Jenő is. A kutatásait nagy kedvvel és lendülettel indította meg a reakciókinetika területén, amely már hosszú évek óta érdekelte és foglalkoztatta. (Megjegyzem, hogy 1920-ban már megjelentetett négy közleményt ebben a témakörben.) A Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie-n megkezdett reakciókinetikai kutatásai, amelyek később Manchesterben folytatódtak, hozták meg Polányi Mihály legjelentősebb tudományos eredményeit. Ezekben a kutatásokban mutatkozott meg leginkább páratlan kreativitása. Kísérleti munkáit szellemes technikai megoldások, elméleti vizsgálatait az igényesség és az új utak keresése jellemezte. Mindezek eredményeként kutatásaival jelentősen kortársai előtt járt.

Kísérleti munkáinak jelentős részében Polányi és munkatársai atomok és molekulák között lejátszódó elemi reakciók sebességét tanulmányozták. Az akkori idők kísérleti technikájának fejlettsége nem tette lehetővé gyors reakciók sebességének meghatározását. Ezért Polányi és munkatársai kifejlesztették a gyors reakciók vizsgálatára is alkalmas ún. "nagyritkítású atomi láng" módszert.⁶⁻⁸ Megjegyzendő, hogy a módszer kifejlesztéséhez és alkalmazásához két magyar származású kutató, Bogdandy István és Schay Géza, is jelentős mértékben hozzájárult. Ez a kísérleti technika igen eredményesnek bizonyult atomok és molekulák között lejátszódó reakciók sebességének, sebességi állandójának meghatározásában. Ennél is figyelemreméltóbb azonban az, hogy a nagyritkítású atomi láng módszer a D. R. Hersbach és Y. T. Lee által jóval később kifejlesztett keresztezett molekulásugár módszer előfutárának tekinthető, amelyért a felfedezők 1986-ban elnyerték a kémiai Nobel-díjat.

Kísérleti kutatásai mellett Polányi nagyon fontos feladatnak tartotta a reakciósebességi elméletek továbbfejlesztését. Ismeretes, hogy már az 1920-as években foglalkoztatta az az ellentmondás, amely az akkor rendelkezésre álló kinetikai elméletek és a termodinamika között észlelhető volt. Karlsruhe-i éveinek első jelentős elméleti eredménye a disszociációs és asszociációs reakciók sebességi elméletének kidolgozása, amit Wigner Jenővel együtt valósított meg.⁹ (Itt jegyzem meg, hogy ezekben az években a későbbi Nobel-díjas Wigner Jenő Polányi Mihály diákja volt.) Az igazán nagy eredményt azonban a potenciálisenergia-felület és az átme-

neti állapot fogalmak bevezetése és az átmenetiállapot-elmélet kifejlesztése jelentette.

Az átmenetiállapot-elmélet kifejlesztésének lehetősége akkor tárult fel, amikor Fritz London 1928-ban kifejtette a kémiai kötés kvantummechanikai elméletét.¹⁰ A London-féle elméletre támaszkodva Polányi Mihály és Henry Eyring, aki ezidőtájt Berlinben dolgozott Polányi munkatársaként, megszerkesztették egy reagáló rendszer első potenciálfelületét.^{11,12} Egy ilyen potenciálfelületet mutatok be vázlatosan az 1. ábrán egy $A + BC \rightarrow AB + C$ általános alakban felírt kémiai reakció jellemzésére. Ez a szintvonalas ábrázolás a potenciális energiát mutatja be a képződő $A - B$ valamint a felhasadó $B - C$ kötéstávolságok függvényében (az $A - B - C$ részecskék által bezárt szöget állandó értéken, 180° -nál rögzítve). A görbék egyenlő energiájú pontokat kötnek össze és a növekvő számok növekvő energiát jelképeznek. Tulajdonképpen ez a felület egy torzított nyeregfelület, amely két völgyből áll: egy reaktánsvölgyből (nagy r_{AB} atomtávolságoknál) és egy termékvölgyből (nagy r_{BC} atomtávolságoknál), a két völgy érintkezési pontja (a völgyek mélyén vezető út legmagasabb pontja) az ún. "átmeneti állapot".



1. ábra $A + BC = AB + C$ reakció potenciálfelülete

A potenciálisenergia-felület számítás kérdése azért foglalkoztatta Polányit, mert egy olyan eszközt látott benne, amely lehetővé teszi az elemi kémiai reakció lefolyásának atomi szintű leírását. A kémiai reakció végbemenetele úgy szemléltethető, mint egy golyó pályája a potenciálfelületen: A golyót meglökve elindítjuk a reaktáns völgyből, az a -val jelölt kiindulási állapotból. Amennyiben a feltételek megfelelőek, a golyó pályája az 1-el jelölt átmeneti állapoton keresztül átvezet a termékvölgybe, a b -vel jelölt végállapotba. Tehát végbement a kémiai reakció.

Ilyen gondolatok foglalkoztatták Polányi Mihályt és munkatársait a berlini intézetben. Az átmenetiállapot-elmélet alapgondolatát Marcelin¹³ korábbi javaslatát kifejtve az osztály két munkatársa H. Pelzer és Wigner Jenő¹⁴ alkalmazta először 1932-ben, amikor is az Eyring és Polányi által számított potenciálisenergia-felület felhasználásával sikerült kiszámítaniuk több elemi reakció átmeneti állapotának fizikai sajátságait.

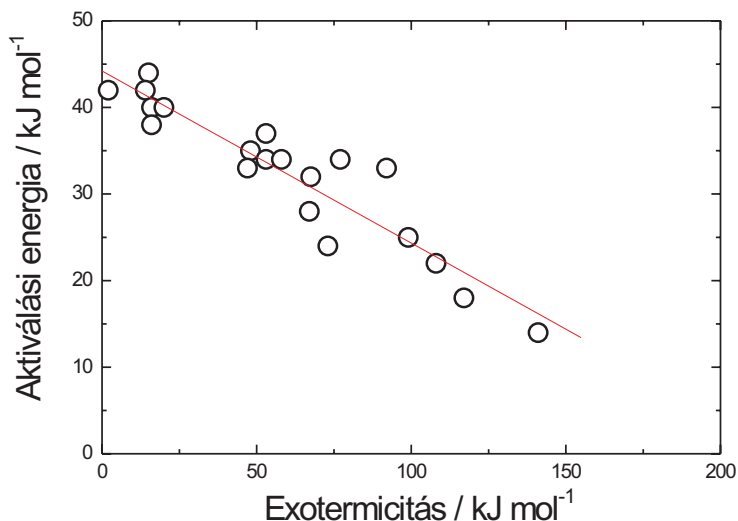
Polányi Mihály – családjával együtt – 1933 augusztus végén elhagyta Németországot. Angliába költözött, ahol a manchesteri egyetem tanárává nevezték ki. Új munkahelyén az volt a feladata, hogy megszervezze a korszerű fizikai-kémia oktatást és kutatást. Hamarosan valóban sikerült eredményes tudományos kutatásokat beindítania. A deutérium felfedezésével új kutatási lehetőségek nyíltak meg Polányi számára. Foglalkozott a hidrogén kicserélődési reakciókkal és a kinetikai izotóp effektus kutatásával, továbbá a deutérium jelzés technikáját alkalmazta heterogén katalitikus vizsgálatokban. Kinetikai kutatásait kiterjesztette olyan ion-reakciók vizsgálatára is, amelyekben elektrontranszfer játszódtott le. Foglalkozott továbbá polimerizációs reakciók tanulmányozásával is. Érdeklődése a biokémiai alkalmazásokra is kiterjedt. Ezen a területen munkatársa volt Melvin Calvin, aki a klorofil és fotoszintézissel kapcsolatos eredményeiért később Nobel-díjat kapott.

Mindezen szerteágazó munkái mellett is egyik legkedveltebb kutatási területe az elméleti reakciókinetika művelése, különösen az átmenetiállapot-elmélet kifejlesztése maradt. Legközelebbi munkatársával, legjobb barátjával Meredith Evans-el együttműködve, a Pelzer és Wigner féle megközelítést alkalmazva, 1935-ben sikerült kvantitatív formában megfogalmazniuk az átmenetiállapot-elméletet.¹⁵⁻¹⁸ Egyidejűleg és velük párhuzamosan munkálta ki az Egyesült Államokban Henry Eyring¹⁹, részben Wynne-Jones-al együttműködve²⁰, hasonló reakciósebességi elméletét, amelyet "aktivált komplex elméletnek" nevezett. Ezzel elindult hosszú és példátlan diadalútjára az átmenetiállapot-elmélet, amely még ma, több mint 65 év után is meghatározó jelentőségű az adott tudományterületen.

Polányi Mihály érdeklődésének középpontjában állott a reakciókinetika és a termodinamika, és pályájának kezdetétől foglalkoztatta a reakciókinetika és termodinamika lehetséges kapcsolata. Ez utóbbi területen szintén Evans-al együttműködve érte el legjelentősebb eredményét. Megállapították ugyanis, hogy egy homológ reakciósorban, mint például a Na atom és különféle bromidok (alkil bromidok, HBr, és Br₂) között lejátszódó reakciókban, ahol NaBr képződik, összefüggés állapítható meg a reakciók aktiválási energiája (E_a) és a reakció exotermicitása (ΔH) között.^{21,22} Ezt az összefüggést a következő alakban írták fel:

$$E_a = \alpha\Delta H + c$$

Az összefüggés érvényességét a 2. ábrán mutatom be a Na atom és alkilhaloidok reakcióira. Későbbi kutatások az összefüggést számos homológ sorra érvényesnek találták és felhasználták, például reakcióhők és kötésdisszociációs energiák becslésére. Ez az egyszerű összefüggés, amely Evans-Polányi összefüggés néven ismert, hosszú időn keresztül a kémiai kinetika legnépszerűbb egyenletei közé tartozott.



2. ábra Evans-Polányi összefüggés

Nem lenne teljes ismertetésem Polányi Mihályról a fizikokémikusról és reakciókinetikusról, ha nem emlékeznék meg a reakciómechanizmusokkal kapcsolatosan kifejtett jelentős tevékenységéről. Ez a munka már az 1920-as évek elején megkezdődött a H_2 és Br_2 közötti reakció mechanizmusának kutatásával. Polányi Mihály, Herzfelddel és Christiansennel együtt, jelentős szerepet játszott a láncreakciók elméletének kimunkálásában. Egyik utolsó kémiai tárgyú munkája is ezzel a témakörrel foglalkozott, amely 1949-ben "Mechanism of chemical reactions" címmel jelent meg.²³

Ezt követően Polányi Mihály nem írt több kémiai tárgyú munkát, 1946-ban feladta kémiai katedráját és a manchesteri egyetem Social Studies tanszéken Polányi Mihály a filozófus kezdte meg ugyancsak jelentős pályáját.

Ismertetésemet itt azzal szeretném zárni, hogy Polányi Mihályt, a kiemagasló tudóst, a kreatív fizikokémikust, feltétlenül a huszadik század első felének azon kivételes tehetségű magyar természettudósokból álló csoport tagjaként kell számontartanunk, amelyhez többek között Hevesy György, Szent-Györgyi Albert, Neumann János, Teller Ede és Wigner Jenő is tartozott.

IRODALOMJEGYZÉK

1. E. P. Wigner and R. A. Hodgkin, "Michael Polanyi, 1891-1976", *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, **23**, 413 (1977).
2. W. T. Scott, "Michael Polanyi's Creativity in Chemistry", in P. Ignotus et al., "*The Logic of Personal Knowledge*": essays presented to Michael Polanyi on his seventieth birthday, Routledge and Kegan, London, 1961, p. 279.
3. Palló G., "A kémikus és filozófus Polányi Mihály", *Magyar Tudomány*, 1991/4, 489.
4. J. C. Polányi, "An Index to Michael Polanyi's Contribution to Science", in P. Ignotus et al., "*The Logic of Personal Knowledge*": essays presented to Michael Polanyi on his seventieth birthday, Routledge and Kegan, London, 1961, p. 15.
5. P. Ignotus, "The Hungary of Michael Polanyi", in P. Ignotus et al., "*The Logic of Personal Knowledge: essays presented to Michael Polanyi on his seventieth birthday*", Routledge and Kegan, London, 1961, p. 12.
6. H. Beutler and M. Polanyi, "On Highly Dilute Flames, I. Flame in Simple Tube", *Z. phys. Chem*, **B1**, 3 (1928).
7. S. von Bogdandy and M. Polanyi, "On Highly Dilute Flames, II. Nozzle Flames. Increase of Light Emission with Increasing Partial Pressure of Sodium Vapour", *Z. phys. Chem*, **B1**, 21 (1928).
8. M. Polanyi and G. Schay, "On Highly Dilute Flames, III. Sodium-Chlorine Flame. Evidence for and Analysis of the Reaction and Luminescence Mechanism. Both Reaction Types. Survey of the Whole Work". *Z. phys. Chem*, **B1**, 30 (1928).
9. M. Polanyi and E. Wigner, "Formation and Decomposition of Molecules", *Z. Physik*, **33**, 429 (1925).
10. F. London, "Probleme der modernen Physik", *Sommerfeld Festschrift*, ed. S. Herzog, Leipzig, 1928, p. 104.
11. M. Polanyi and H. Eyring, "On the Calculation of Energy of Activation", *Naturwissenschaften*, **18**, 914 (1930).
12. H. Eyring and M. Polanyi, "On Simple Gas Reactions", *Z. phys. Chem.*, **B12**, 279 (1931).
13. A. Marcelin, *Ann. Phys. (Paris)*, **3**, 158 (1915).
14. H. Pelzer and E. Wigner, *Z. phys. Chem.*, **B15**, 445 (1932).
15. M. G. Evans and M. Polanyi, "Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution.", *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).

16. M. G. Evans and M. Polanyi, "On the Introduction of Thermodynamical Variables into Reaction Kinetics", *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 448 (1937).
17. M. Polanyi, "The Transition State in Chemical Reactions", *J. Chem. Soc.*, 629 (1937).
18. M. Polanyi, "The Transition State in Chemical Kinetics", *Nature London*, **139**, 575 (1937).
19. H. Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions", *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
20. W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring, "The Absolute Rate of Reactions in Condensed Phases", *J. Chem. Phys.* **3**, 492 (1935).
21. M. G. Evans and M. Polanyi, "Further Consideration on the Thermodynamics of Chemical Equilibria and Reaction Rates", *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1333 (1936).
22. M. G. Evans and M. Polanyi, "Inertia and Driving Force of Chemical Reactions", *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1138 (1938).
23. M. Polanyi, "Mechanism of Chemical Reactions", *Endeavour*, **8**, 3 (1949).