

EN ANVENDELSE
AF KVANTETEORIEN PAA REAKTIONSFORLØBET
VED MONOMOLEKYLÆRE PROCESSER.

AF

E. BUCH ANDERSEN.

Den ejendommelige Opfattelse af Energifordelingen, som PLANCK ved sine Undersøgelser over Straalingslovene maatte benytte til Grundlag, har haft den allerstørste Betydning for den teoretiske Fysiks seneste Udvikling og har vist sig at være en overraskende god Hypotese til Forstaaelsen af mange Fænomener. Som PLANCK selv har udtrykt det¹, gælder denne Energiens tilsyneladende Optræden i Kvanter ikke udelukkende svingende Elektroner, men overhovedet enhver Oscillator, der har en bestemt Frekvens. Fra anden Side er der senere gjort Forsøg paa at anvende den nye Fordelingslov ogsaa paa svingende Systemer, der ikke besidder nogen Egenfrekvens, som f. Eks. roterende Molekyler.

Af størst Interesse for den fysiske Kemi er Anvendelsen paa Oscillatorer, der bestaar af Atomer eller Molekyler, som er bundet til hinanden med quasielastiske Kræfter, og som man derfor kan tillægge en bestemt Svingningstid. Resultaterne paa disse Omraader er allerede mangeartede.

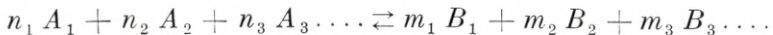
Saaledes stod Loven om Energiens ligelige Fordeling paa alle Frihedsgrader uforstaaende overfor den Kendsgerning, at faste Legemers Varmefylde aftager mod Nul ved faldende

¹ Verh. d. Solvay-Kongr. p. 93.

Temperatur; dette er, som EINSTEIN¹ har vist, en nødvendig Konsekvens af Kvanteteoriens Energifordeling. Paa Luftarters Varmefylde og Bevægelsesforhold har BJERRUM² anvendt Kvanteteorien, HABER³ har benyttet den til Beregning af binære Forbindelsers Dannelsesvarme, og STARK⁴ i sin Valens-teori til at finde en Grænseværdi for Bølgebredden af Absorptionsbaand. I ethvert af disse Tilfælde har den eneste Parameter, som indgaar i den PLANCK'ske Energifordeling, nemlig Egenfrekvensen, ladet sig verificere ad anden Vej og ofte ved direkte Iagttagelse.

Saa mærkelig Teorien om Energikvanterne end tager sig ud, maa den dog siges at være en overordentlig nyttig og simpel Arbejdshypotese ogsaa for Spørgsmaal af kemisk Natur, og Begrebet Egenfrekvens spiller en stadig større Rolle i Kemien. I det følgende skal det forsøges ved Hjælp af den nye Energifordeling at udlede et Udtryk for Hastigheds-konstanten ved kemiske Processer og dens Afhængighed af Temperaturen.

Om dette Udtryk kan paa Forhaand kun siges, at det maa være i Overensstemmelse med det termodynamiske. Har man en kemisk Proces som denne:



og er k_1 og k_2 Hastighedskonstanterne for de to modsatte Processer, faar man ifølge Termodynamiken:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (1)$$

hvor T er den absolutte Temperatur og Q Processens Varmetoning ved denne Temperatur. Ligningen giver ikke noget

¹ Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

² Zs. f. Elektroch. 17. p. 731. 1911; Verh. d. deutsch. phys. Ges. 16. p. 737. 1914.

³ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 13. p. 1117. 1911.

⁴ Jahrb. d. Rad. u. Elektron. 5. p. 124. 1908.

Udtryk for k selv men fastsætter visse Betingelser, som et saadant skal opfylde.

Da Q i Almindelighed kun forandres ganske lidt med Temperaturen, sætter man $Q = A + BT + CT^2 \dots$ og kan saa integrere (1), der giver:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + \frac{C}{R} \cdot T + \dots + \text{Konst.}$$

en Ligning, der er tilfredsstillet ved

$$\ln k = -\frac{C_1}{T} + C_2 \ln T - C_3 T + C_4 + \varphi(T), \quad (2)$$

hvor C er Konstanter og $\varphi(T)$ en Funktion af Temperaturen, der med stor Tilnærmelse er ens for begge Hastighedskonstanter. Hele Udtrykket er kun tilnærmeth, men har til praktisk Brug vist sig fuldt ud tilstrækkeligt og er ovenikøbet blevet yderligere simplificeret og brugt i følgende Former:

$$\ln k = -\frac{C_1}{T} + C_3 T + C_4 \quad (\text{van't Hoff})$$

$$\ln k = C_3 T + C_4 \quad (\text{Berthelot})$$

$$\ln k = -\frac{C_1}{T} + C_4 \quad (\text{Arrhenius})$$

$$\ln k = -\frac{C_1}{T} + C_2 \ln T + C_4 \quad (\text{Kooy})$$

$$\ln k = C_2 \ln T + C_4 \quad (\text{Harcourt og Esson})$$

$$\ln k = -\frac{C_1}{T} + C_2 \ln T + C_3 T + C_4 \quad (\text{Bodenstein}).$$

Af samme Art er Ligningen for PLOTNIKOW's logaritmiske Temperaturkonstant:

$$a = \frac{\log K_2 - \log K_1}{T_2 - T_1},$$

der lader sig aflede af Berthelots Formel.

For ud fra kinetiske Betragtninger at kunne forstaa, at de allerfleste kemiske Reaktionen (bortset fra Jonreaktioner)

ved almindelige Temperaturer forløber saa langsomt, har man tænkt sig, at Reaktionshastigheden var bestemt ved Forholdet mellem en accelererende Kraft og en eller anden Modstand efter en Lov i Lighed med Ohms uden dog at kunne angive noget bestemt om Arten af disse.

Mere anskuelig og fast i Formen er den Antagelse, at Molekylerne for overhovedet at kunne reagere maa være i en speciel »aktiv« Tilstand; denne Hypotese, der rummer Mulighed for en matematisk Behandling, er blevet varieret paa de forskellige Maader og danner Grundlaget for den i de senere Aar gængse Opfattelse.

ARRHENIUS¹ antager, at disse aktive Molekyler kun er til Stede i meget ringe Mængde, og at Reaktionshastigheden er proportional med deres Koncentration. Hvis Aktivering foregaar under Energiabsorption, vil altsaa Reaktionshastigheden vokse med stigende Temperatur. Der kan paa dette Grundlag afledes en Differentialligning for Massevirkningen, men intet Udtryk for Temperaturens Indflydelse.

Andre Forskere har senere formuleret mere bestemte Antagelser om den Tilstand, i hvilken de aktive Molekyler befinder sig. Ifølge EULER og KULLGREN² er alle Reaktionen Jonreaktioner. TRAUTZ³ gaar ud fra, at Molekylerne dissocieres til frie Atomer eller Atomgrupper, som derefter danner de nye Forbindelser, og finder ved en muligvis ikke helt berettiget Dekomposition af den termodynamiske Ligning et Udtryk, hvis teoretiske Værdi efter andres Mening⁴ skal være tvivlsom.

GOLDSCHMIDT⁵ antager, at de aktive Molekyler skal besidde en vis ydre translatorisk Energi, hvis Afhængighed af Temperaturen er givet ved MAXWELL's Fordelingslov. De

¹ Zs. f. phys. Ch. 4. p. 231., 28. p. 417.

² Zs. f. phys. Ch. 43. p. 701., 51. p. 108.

³ Zs. f. phys. Ch. 76. p. 129. m. m.

⁴ Journal d. Chim. phys. 10. p. 579. 1912.

⁵ Phys. Zs. 10. p. 206. 1909.

fundne Udtryk kan imidlertid ikke integreres; ved Approximation faas:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + \ln \sqrt{A + T} + \frac{1}{2} \ln T + C,$$

hvor $A = \frac{Nmv^2}{2R}$, $N =$ Antal Molekyler, $m =$ deres Masse og v den lavere Grænse for Hastigheden. Sammenlignet med Termodynamiken er denne Formel ikke ganske tilfredsstillende, specielt med Hensyn til Udtrykket for Q .¹

KRÜGER² gaar ud fra, at Molekylerne skal have en vis indre Svingsningshastighed for at dissocieres, og har ved Benyttelse af MAXWELL'S Lov under disse Forudsætninger fundet:

$$\ln k = -\frac{\frac{1}{2} mc^2}{RT^2} + \frac{1}{2} \ln T + C,$$

en Ligning, der ligesom den forrige heller ikke er termodynamisk tilfredsstillende¹.

Endelig har BERTHOUD³ dannet den Hypotese, at Molekylerne ved en kemisk Reaktion i visse Øjeblikke befinder sig i en instabil Tilstand, hvor de under Paavirkningen af de kemiske Kræfter enten kan gendanne det oprindelige Stof eller danne et nyt. Reaktionshastigheden er proportional med Koncentrationen af de instabile Molekyler. Udtrykket for Q er stadig lidet tilfredsstillende.

Den Antagelse, der ligger til Grund for de følgende Beregninger, er for saa vidt analog med de ovennævnte, som den ogsaa anser Tilstedeværelsen af aktive Molekyler for nødvendig og kan kortelig formuleres saaledes:

For at et Molekyle skal være reaktionsdygtigt, maa det besidde en vis, indre, kinetisk Energi; Fordelingen af denne foregaar efter PLANCK'S Lov.

Begrundelsen er følgende:

¹ Journ. d. Chim. phys. 10. p. 582. 1912.

² Nachr. Ges. Wiss. Gött. 1908.

³ Journ. d. Chim. phys. 10. p. 573. 1912.

For det første er det efter den moderne Opfattelse af Energiens Omdannelser naturligt at betragte Problemet om et Molekyles Reaktionssevne som et Spørgsmaal om dets Energiindhold.

At det for det andet maa være Molekylets indre Energi, det kommer an paa, synes at fremgaa af: 1) at faste Legemer kan reagere paa hinanden, skønt de ikke besidder nogen ydre Energi; 2) at Bestraaling er i Stand til at forskyde en kemisk Ligevægt, altsaa ændre Reaktionshastigheder; ved denne Proces er det jo, bortset fra en ringe Opvarmning, der hos Luftarter tillige paavirker den ydre Energi, kun den indre, som forandres. Noget analogt er antagelig Tilfældet ved den stille elektriske Udladnings Virkning.

For det tredie er det ligegyldigt, om man betragter den kinetiske eller den potentielle Energi, da disse for svingende Systemer af denne Art er lige store.

At det endelig for det fjerde er Kvanteteoriens Energi-fordeling, der anses for den rette, trænger efter de senere Aars Erfaringer ikke til nærmere Bègrundelse.

Hypotesen vil i denne Afhandling kun finde Anvendelse paa monomolekylære Processer, hvor Forholdene stiller sig simplest. Ved polymolekylære Processer vil der rejse sig Spørgsmaalet om, hvorvidt alle i Processen deltagende Molekylarter behøver at indeholde den kritiske Energi, eller det f. Eks. er tilstrækkeligt, naar en enkelt opfylder Betingelsen; der vil eventuelt ogsaa kunne blive Tale om den Indflydelse, Temperaturen har paa Antallet af Molekylsammenstød, idet saadanne i dette Tilfælde er nødvendige, for at en Reaktion skal komme i Stand. Disse og lignende Vanskeligheder lades imidlertid, som nævnt, foreløbig ude af Betragtning.

Den kritiske Energi er bestemt ved Molekylets Egenfrekvens; dersom dette er kompliceret, vil det besidde ikke en, men mange Egenfrekvenser. Om den kritiske Energi lader sig bestemme ved en enkelt af disse, kan vanskelig

afgøres paa Forhaand, men der er Grund til at antage, at det er det sandsynligste. Naar nemlig et Molekyle reagerer, dissocieres det et eller andet Sted; hvis Bindingen her er en enkelt Valens, er det rimeligt at antage, at det er den tilsvarende Egenfrekvens, der er den afgørende; bestaar den af flere forskellige saadanne, kan man vel gaa ud fra, at den mest mættede af disse (altsaa svarende til den største Frekvens) betinger Dissociationen.

Iøvrigt har dette Spørgsmaal kun Betydning ved numeriske Beregninger. Da Energien paa de forskellige til Egenfrekvenser svarende Frihedsgrader afhænger af Temperaturen paa samme Maade, ændres der intet i Bygningen af de nedenfor afledede Formler, selv om det skulde vise sig nødvendigt at tage flere Egenfrekvenser i Betragtning.

NERNST og LINDEMANN¹ har ad empirisk Vej fundet en Formel for Varmefylden hos faste Legemer, ved Hjælp af hvilken der opnaas adskillig bedre numerisk Overensstemmelse mellem Teori og Iagttagelser, end naar man benytter den Formel, EINSTEIN har afledet paa Grundlag af PLANCK's Energifordeling. NERNST betragter den indtegrerede Ligning, hvori der foruden Frekvensen ν ogsaa indgaar et Led med $\frac{\nu}{2}$, som en universelt gældende Fordelingslov, fremkommet ved, at Energikvanterne paa Frihedsgrader svarende til potentiel Energi kun er halvt saa store som paa dem, der svarer til kinetisk Energi. Mere plausibel er dog EINSTEIN's² Opfattelse, der gaar ud paa, at det empiriske Led i Varmefyldeformlen i Virkeligheden kun er andet Led i en Række, der burde omfatte uendelig mange ν -Værdier. Den NERNST-LINDEMANN'ske Formel indskrænkes herved til kun at gælde ved Varmefylden for faste Legemer og kan altsaa ikke være nogen almengyldig Energifordelingslov. En Anvendelse i det følgende er derfor udelukket.

¹ Sitz.-Ber. Preuss. Ak. Wiss. 1911. p. 347.

² Verh. d. Solvay-Kongr. p. 337.

Der skal nu søges et Udtryk for den Brøkdelt ξ af N Oscillatorer (i dette Tilfælde Molekyler) med Frekvensen ν , som ved den absolutte Temperatur T indeholder en Energi paa n Kvanta (lig $n \cdot h\nu$, $h = 6,415 \cdot 10^{-27}$) eller derover. Efter MAXWELL¹ er Antallet af Molekyler dN , hvis Energier ved Temperaturen T ligger mellem E og $E + dE$ bestemt ved:

$$dN = \frac{N}{kT} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot dE,$$

hvor N er det hele Antal Molekyler og k den absolutte Gas-konstant. Denne Formel gælder for en kontinuert Energi-fordeling. Naar imidlertid en Oscillators Energi kun kan være et Multiplum af Elementarkvantet $h\nu$, har man ifølge NERNST² Lov til at sætte det Antal Oscillatorer, der har Energien $n \cdot h\nu$, lig Antallet af dem, hvis Energi ved den samme Temperatur vilde ligge mellem $n \cdot h\nu$ og $(n + 1) \cdot h\nu$, hvis den statistiske Ligevægt fulgte MAXWELL's Formel. Denne ændres herved til

$$dN = \frac{N}{kT} \cdot e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \cdot h\nu,$$

idet der i Stedet for E sættes $n \cdot h\nu$ og i Stedet for det infinitesimale dE det endelige Energikvantum $h\nu$. Kaldes Antallet af Oscillatorer med n Kvanta N_n , med $n + 1$ Kvanta N_{n+1} , o. s. v. faas:

$$N_n = \frac{N}{kT} \cdot e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \cdot h\nu, \quad N_{n+1} = \frac{N}{kT} \cdot e^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}} \cdot h\nu, + \dots,$$

hvoraf ved Summation:

$$\xi \cdot N = N_n + N_{n+1} + \dots = N \cdot \frac{h\nu}{kT} \left[e^{-\frac{nh\nu}{kT}} + e^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}} + \dots \right].$$

Udtrykket i Parentesen er en Kvotientrække med Kvotienten $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$.

¹ SOMMERFELD, Phys. Zs. 12. p. 1057. 1911.

² Zs. f. Elektrochem. 17. p. 265. 1911.

Resultatet bliver altsaa:

$$\xi = \frac{h\nu}{kT} \cdot \frac{e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3)$$

Naar n er lig 1, bliver Ligningen identisk med PLANCK's. Funktionen er grafisk afbildet i Figur 1, hvor I er tegnet for $n = 1$ og $\nu = 10^{14}$, II for $n = 1$ og $\nu = 10^{13}$. Da ν og T kun indgaar i Ligningen som Kvotienten $\frac{\nu}{T}$, kan II dannes af I ved at dividere Abscissen med 10. En anden

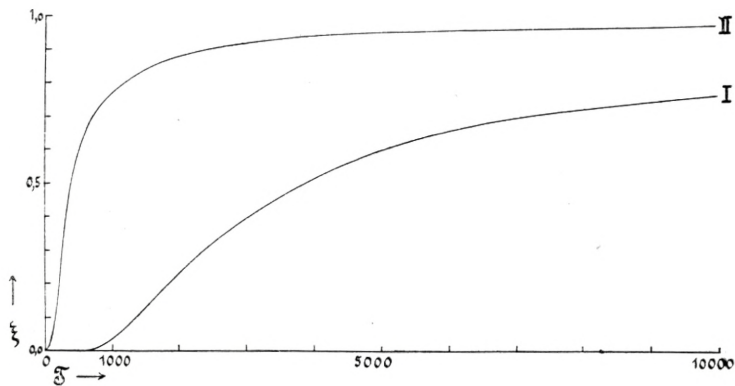


Fig. 1.

Værdi for n vil ikke forandre Kurvens Form, men kun gøre den langsommere stigende. Som det ses, vil ξ med voksende Temperatur nærme sig Værdien 1, hvilket svarer til, at næsten alle Molekylerne ved høj Temperatur vil indeholde Energien $n \cdot h\nu$. Ved faldende Temperatur aftager ξ hurtig mod Nul; f. Eks. har I svarende til Temperaturen 100° Ordinaten $0,38 \cdot 10^{-19}$, til 50° $0,59 \cdot 10^{-40}$.

For at komme fra Energifordelingen ξ til et Udtryk for Hastighedskonstanten k kan der ræsonneres paa to Maader:

1) Den fundne, til termodynamisk Ligevægt svarende Energifordeling indstiller sig med en Hastighed, der er at betragte som uendelig i Forhold til Reaktionshastig-

heden¹; kun en vis Brøkdel α af de tilstedeværende aktive-rede Molekyler reagerer pr. Tidsenhed, saaledes at k altsaa bliver proportional med Koncentrationen af disse, d. v. s.

$$k = \alpha \cdot \xi,$$

2) Energifordelingen indstiller sig med en endelig Hastighed, men Molekylerne reagerer øjeblikkelig, saa snart de naar den kritiske Energi², saaledes at Systemet overhovedet ikke kan naa Ligevægtstilstanden. Det er da berettiget at sætte den Hastighed, hvormed Ligevægten søger at indstille sig, proportional med Tilstandens Sandsynlighed. Denne er imidlertid lig med ξ , der jo er den Brøk, som angiver, hvor stor en Del af det hele Antal Molekyler, der normalt vilde være i den paagældende Tilstand; følgelig bliver Udtrykket atter denne Gang:

$$k = \alpha \cdot \xi.$$

Hvis ingen af de to Opfattelser er helt rigtige, men de faktiske Forhold skulde bestaa i en Kombination af begge, bliver α selv en ξ -lignende Funktion af Temperaturen. At k derved bliver en Funktion af ξ^2 forandrer intet i Strukturen af Udtrykket for $\ln k$. Naar bortses fra denne Mulighed er ellers α i begge de nævnte Tilfælde en Talfaktor, som er uafhængig af Temperaturen. Den fundne Formel for Reaktionskonstanten ved en monomolekylær Proces bliver altsaa:

$$k_1 = \alpha \cdot \frac{h\nu}{kT} \cdot \frac{e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad (4)^3$$

et Udtryk, der for saa vidt Forudsætningerne, hvorpaa det hviler, er rigtige, skulde være fuldstændig eksakt.

¹ Dette vil altid være Tilfældet, naar Reaktionen foregaar ved konstant Temperatur.

² Derved bliver Temperaturen bestemt ved den ydre Energi alene.

³ For at skelne Gaskonstanten k fra Reaktionskonstanten k vil denne i det følgende stadig blive mærket med en Indeks.

Det skal nu undersøges, hvorledes denne Formel stemmer overens med Termodynamikens Fordringer, der finder Udtryk i Ligningen (1):

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Af (4) findes:

$$\ln k_1 = \ln a + \ln \frac{h\nu}{k} - \ln T - \frac{nh\nu}{kT} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right), \quad (5)$$

hvoraf:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = -\frac{1}{T} + \frac{nh\nu}{kT^2} + \frac{h\nu}{kT^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

altsaa:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} \right) - h\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} \right)}{kT^2}. \quad (6)^1$$

Betegnes AVOGADRO's Konstant ved N og erindres det, at

$k = \frac{R}{N}$, findes:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Nh\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} \right) - Nh\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} \right)}{RT^2}, \quad (7)$$

en Ligning, der har ganske samme Form som (1) og tillige stemmer med Erfaringen deri, at det Udtryk, man finder for Q , giver en lignende Afhængighed af Temperaturen som det Side 3 omtalte empiriske. Sættes nemlig (7) og (1) lig hinanden faas:

$$Q = Nh\nu_1 n_1 - Nh\nu_2 n_2 + R \left[\frac{\frac{h\nu_1}{k}}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} - \frac{\frac{h\nu_2}{k}}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} \right]. \quad (8)$$

De eneste Led, som er afhængige af Temperaturen, findes i Parentesen og har Formen:

$$c \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

¹ Gælder paa det her udviklede Grundlag kun for to modsatte monomolekulære Processer.

der kan rækkeudvikles til:

$$c \cdot \left[e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right].$$

Det ses, at disse Led for det første i Almindelighed vil være smaa, og at de for det andet kun vil variere temmelig lidt med Temperaturen, to Omstændigheder, der er kendt fra Eksperimentet, og som har gjort det muligt at gengive Q ved en Potensrække.

Man har ad andre Veje paa kvanteteoretisk Grundlag afledet Formler for Q . HABER¹ finder ved at anvende Kvanteteorien paa Valenselektroner og sætte et Molekyles Dannelsesvarme lig $h\nu$ følgende Formel:

$$Q = Nh\nu_1 - Nh\nu_2,$$

som kan udledes af (8) ved at sætte $n_1 = n_2 = 1$ og betragte Leddene i Parentesen som forsvindende. Ved at benytte EINSTEIN's Varmefyldeformel i Forbindelse med de termodynamiske Ligninger har NERNST² fundet:

$$Q = Q_0 + 3R\Sigma n \frac{\frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

der i Formen stemmer fuldstændig overens med (8), og for hvilken det er vist, at det NERNST'ske Varmeteorem

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = 0$$

er gyldigt.

Skulde man endelig sammenligne disse teoretiske Resultater med foreliggende Forsøgsresultater og undersøge, hvorledes (4) egner sig til numerisk at gengive Forløbet af Reaktionskonstanter, vil det være mest praktisk at betragte den paa Formen (5):

$$\ln k_1 = \ln a + \ln \frac{h\nu}{k} - \ln T - \frac{nh\nu}{k} \cdot \frac{1}{T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right).$$

¹ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 13. p. 1117. 1911.

² Smlg. JÜTTNER, Zs. f. Electrochem. 17. p. 139. 1911.

Ifølge VAN'T HOFF¹ skal Ligningen:

$$\ln k_1 = -\frac{A}{T} + B \ln T + \text{Konstant}$$

være den, der bedst gengiver Reaktionskonstanten ved Fosforbrintens Dissociation. Forskellen mellem de to Udtryk ligger kun i Leddet $\ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$; er $\frac{h\nu}{kT} \geq 10$, kan Størrelsen i Parentesen betragtes som værende lig 1, hele Leddet altsaa lig 0. Er dette ikke Tilfældet vil under alle Omstændigheder Værdien af Parentesen forandres meget lidt med Temperaturen, Logaritmen deraf endnu meget mindre, saa at man i en empirisk Formel uden at begaa nogen mærkelig Fejl kan slaa Leddet sammen med den konstante Størrelse. Af empirisk Oprindelse er antagelig ogsaa de Led, som indeholder Temperaturen i første Potens, og som indgaar i nogle af de Side 3 nævnte Formler; de andre Formler og de øvrige Led i disse Formler lader sig alle udlede ved Simplifikation af (5). Man maa herefter kunne gaa ud fra, at den teoretiske Ligning er vel skikket til numerisk at gengive Reaktionskonstantens Afhængighed af Temperaturen.

Det kunde endelig have Krav paa Interesse at undersøge, om man ved Hjælp af (4) kan regne baglæns og finde den for hvert Stof karakteristiske Frekvens. For at finde et Udtryk for ν maa α bortelimineres, hvilket kan ske ved at tage Forholdet mellem to til forskellige Temperaturer svarende Reaktionskonstanter:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_2}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_1}}} \cdot \frac{e^{\frac{nh\nu}{kT_2}}}{e^{\frac{nh\nu}{kT_1}}}$$

For at lette Regningerne og gøre Ligningen logaritmisk sættes Faktoren i Midten lig 1, en Tilnærmelse, der er tilladelig især ved store Værdier af ν .

¹ Chem. Dynamik p. 139.

Man faar da:

$$n \cdot \nu = \frac{\log T_1 - \log T_2 + \log k_1 - \log k_2}{\frac{h}{k} \cdot \log e \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (9)$$

Beklageligvis er det Forsøgsmateriale af monomolekylære Processer, paa hvilket en saadan Regning kan udføres, kun meget sparsomt, og Resultaterne er paa Grund af den i Almindelighed ret vanskelige Forsøgsteknik behæftet med betydelig Usikkerhed. Naar hertil kommer, at Reaktionskonstanten i de fleste Tilfælde kun er bestemt ved et Par enkelte Temperaturer, bliver den numeriske Prøvelse kun af ringe Værdi. VAN'T HOFF¹ har dog angivet en Tabel over Dibromravsyre's Spaltning indeholdende Bestemmelser af k ved otte Temperaturer; de er gengivet i Kolonnen $k_{\text{obs.}}$ i nedenstaaende Tabel, hvor T er den absolutte Temperatur og $n \cdot \nu$ de efter (9) beregnede Værdier.

t	T	$k_{\text{obs.}}$	$n \nu$	$k_{\text{ber.}}$	$k_{\text{ber.}} \text{ (van't Hoff)}$
± 15	288	0,0000042		0,00000155	0,0000039
40	313	0,0000375	$1,89 \cdot 10^{14}$	0,0000350	0,0000422
50	323	0,000108	$2,25 \cdot 10^{14}$	0,000106	0,000109
60,2	333,2	0,000284	$2,16 \cdot 10^{14}$	0,000306	0,000287
70,1	343,1	0,000734	$2,39 \cdot 10^{14}$	0,000807	0,000734
80	353	0,002	$2,55 \cdot 10^{14}$	0,00201	0,00188
89,4	362,9	0,00454	$2,96 \cdot 10^{14}$	0,00478	0,00458
101	374	0,0138	$1,89 \cdot 10^{14}$	0,0119	0,0138

Skønt den indbyrdes Overensstemmelse mellem de fundne Multipla af ν nok kan siges at staa paa Højde med den Overensstemmelse, der hersker mellem forskellige Bestemmelser af f . Eks. Metallernes Egenfrekvens, er den dog lidet tilfredsstillende. Aarsagen til Afbigelseerne er at søge dels i den Tilnærmelse, der muligvis gøres ved at regne med en enkelt Frekvens i Stedet for flere, men især i Usikkerheden

¹ Chemische Dynamik p. 132.

paa Iagttagelserne. Foretages en Overslagsregning over de forskellige Fejls Indflydelse efter det sædvanlige Skema:

$$\nu = f(T_1, T_2, k_1, k_2)$$

$$\Delta\nu = \Delta T_1 \frac{\partial \nu}{\partial T_1} + \Delta T_2 \frac{\partial \nu}{\partial T_2} + \Delta k_1 \frac{\partial \nu}{\partial k_1} + \Delta k_2 \frac{\partial \nu}{\partial k_2},$$

viser det sig, at en vis procentisk Fejl paa k giver omtrent den dobbelte procentiske Fejl paa ν . De fundne Variationer ligger derfor kun ved Grænsen for Forsøgsfejlene. Det samme fremgaar af den Række Tal, der er angivet under k_{ber} . Disse Værdier er fundet ved at udjævne de observerede Tal efter Formlen

$$\log k_1 = -\frac{A}{T} - \log T + C$$

og bestemme Koefficienterne A og C efter de mindste Kvadraters Metode ($A = 5009,5$; $B = 14,0439$). Ved denne Regning er den første k_{obs} ikke taget med, da den af en eller anden Grund, muligvis Usikkerhed paa t (VAN'T HOFF angiver t med Fortegnet \pm), falder langt udenfor Rækken af de øvrige. Til k_{ber} svarer der altsaa med de ovenfor nævnte Tilnærmelser en konstant Værdi for ν Rækken igennem. I det store og hele gengiver denne Formel Iagttagelserne taalelig. Til Sammenligning er endelig vedføjet nogle Hastighedskonstanter, der er beregnet af VAN'T HOFF efter en anden Formel, og som kun er temmelig lidt bedre end dem, der beregnes med konstant ν .

Ved en numerisk Prøve findes altsaa intet, der strider mod (4), og det fundne Multiplum af ν , der betegner en øvre Grænse for dennes Værdi, er af den rigtige Størrelsesorden.

Oversigt.

Der foreligger kun faa Forsøg paa at anvende Kvante-teorien paa kemiske Spørgsmaal; dette Arbejde er et saadant.

Paa Grundlag af en simpel Antagelse (Side 229) om den Tilstand, i hvilken et Molekyle maa befinde sig for at være aktivt, afledes et Udtryk (4) for Reaktionshastighedens Afhængighed af Temperaturen.

Dette omfatter foreløbig kun monomolekylære Processer.

Det stemmer fuldstændig overens med Termodynamiken.

Det giver en Ligning til Bestemmelse af Processens Varmetoning, der i Formen er ganske analog med de Udtryk, som paa kvanteteoretisk Grundlag er udledet ad helt andre Veje.

De empiriske Formler for Reaktionskonstanten lader sig danne ved Simplifikation af (4).

En Bestemmelse af et Stofs Egenfrekvens ved Hjælp af (4) er vanskelig paa Grund af den Usikkerhed, der hæfter ved Iagttagelserne, men giver dog Resultater af den rigtige Størrelsesorden.

Kemisk Laboratorium A, Polyteknisk Lærestanstalt.
København.

Januar 1915.