

DET KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS PJECE SERIE

GRUNDVIDENSKABEN I DAG

26



THOR A. BAK

KEMISKE REAKTIONERS
HASTIGHED

UDGIVET AF FOLKEUNIVERSITETET I KØBENHAVN

1980

Redaktion:

professor, dr. phil. MOGENS BLEGVAD
administrator, dr. phil. ERIK DAL
professor H. HØJGAARD JENSEN

THOR A. BAK, professor i kemi, er født i 1929 og blev dr. phil. ved Københavns Universitet i 1959 på en disputats om kemiske reaktioners hurtighed, efter at have studeret ved Danmarks Tekniske Højskole, Columbia University, New York og Université Libre de Bruxelles. I 1963 blev han professor ved Københavns Universitet og i årene 1972-76 var han Universitetets rektor. I 1965 blev Thor A. Bak medlem af Videnskabernes Selskab; endvidere er han medlem af Akademiet for de Tekniske Videnskaber og forskellige udenlandske videnskabelige selskaber. Han har været formand for Kemisk Forening 1966-67 og 1977-80 og er formand for Selskabet for Naturlærens Udbredelse fra 1976. Derudover har han været medlem af flere ministerielle udvalg om forskning og højere undervisning og var formand for Planlægningsrådet for de Højere Uddannelser 1972-74.

Thor A. Bak har skrevet adskillige afhandlinger i internationale tidsskrifter og har udgivet lærebøger i kemi og matematik.

Forlag:

Folkeuniversitetet i København
Købmagergade 52
1150 København K

KEMISKE REAKTIONERS HASTIGHED

I denne fremstilling vil jeg give en oversigt over de eksisterende teorier for, hvor hurtigt kemiske reaktioner forløber, og siden benytte dette specielle eksempel til ganske kort at belyse selve den naturvidenskabelige metode. Den følgende tekst vil blive afbrudt dels af noget jeg har kaldt rammer, dels af figurer med figurtekst. Rammerne indeholder eksempler eller matematiske udtryk for de begreber, som nævnes i teksten. Det skulle være muligt at få et væsentligt udbytte af teksten uden at studere rammerne i detaljer. Det er derimod nødvendigt at se på figurerne for at få udbytte af teksten – men hvor figurteksten indeholder matematiske udtryk, kan disse forbigås uden at teksten af den grund bliver uforståelig. Lad mig begynde med at illustrere hvad en kemisk reaktion er, ved at give nogle eksempler.

Eksempler på kemiske reaktioner

1. Dannelse af rust eller ir
2. Opløsning af metal i syre
3. Ammoniaksyntese
4. Kogning af æg
5. Enzymatisk nedbrydning af protein eller stivelse
6. De første trin i livets oprindelse

Eksempler på fysiske processer

1. Sodavand der skummer over
2. Stalaktitdannelse (grænsetilfælde)

Eksempler på processer der ikke foregår uden liv

1. Gæring
2. DNA-syntese

Ramme 1.

I ramme 1 gives i venstre kolonne eksempler på processer, som man normalt betegner som kemiske reaktioner. I højre kolonne gives dels eksempler på processer, der er så meget mindre komplicerede, at man vil betegne dem som fysiske processer, dels eksempler på processer, der er væsentlig mere komplicerede og som, indtil videre, kun kan foregå i levende organismer.

Skellet mellem en kemisk reaktion og en fysisk proces er, at der i den førstnævnte dannes nye molekyler eller – som ved kogning af æg – at et molekyle får en ny rumlig opbygning. Skellet mellem kemiske processer, der kan foregå i laboratoriet, og processer der kræver liv, er mere subtilt.

Lad mig først forsikre, at jeg ikke er vitalist, således at jeg tror på en særlig livskraft. Alle de processer der foregår i levende organismer må følge de fysisk-kemiske love, som vi har fundet ved at studere den ikke-levende verden. Et fænomen som gæring er f. eks. forstået i alle detaljer, og de enkelte processer kan reproducere i laboratoriet. Vi kan blot ikke gennemføre total-processen så fikst som gærcellen kan. Man kan endog forestille sig, at primitive organismer en dag vil blive helt eller delvis syntetiseret. På den anden side er det klart, at når vi kommer op på et højere udviklingstrin – til organismer med bevidsthed – opstår der en række problemer, som ikke løses ved blot at henvise til, at de enkelte delprocesser også skal følge de normale fysisk-kemiske love. Kort sagt har disse problemer at gøre med to spørgsmål, som under en eller anden form har været diskuteret næsten så lang tid tilbage, som vi kender menneskets intellektuelle historie, nemlig spørgsmålene om viljens frihed og om bevidsthedens (sjælens) struktur. Ser vi på de enkelte atomers bevægelse, forekommer det os indlysende, at den er fuldstændig bestemt, når startbetingelserne er givet. Hævder vi, at alt liv blot er manifestationer af sådanne bevægelser, kommer vi derfor i den ubehagelige situation, at vor evidente oplevelse af at have en fri vilje må være en illusion. Tænker vi igen på de enkelte atomers bevægelse, forekommer det os indlysende, at atomerne ingen bevidsthed har om deres bevægelse og dog har i hvert fald mennesket en bevidsthed om sig selv. I den meget store struktur af atomer, som udgør et menneske, findes altså noget, som ikke findes i bestanddelene. Vi forestiller os som bekendt, at denne bevidsthed på en eller anden måde residerer i hjernen uden at kunne redegøre præcis for, hvad den er, dvs. hvordan den kan udledes af de kemiske strukturer, som findes i hjernen og som er kendte. Jeg er ikke kompetent til at diskutere disse spørgsmål og skal nøjes med at henvise til en spændende diskussion mellem en filosof og en hjernefysiolog som belyser, men næppe endeligt afklarer, problemerne.¹

Inden vi kan komme igang med at diskutere teorien for kemiske reaktioners hastighed, må vi se på hvad stof består af, atomer og molekyler. Et formål med denne fremstilling er jo at vise hvordan en forklaring på direkte observerbare fænomener – de såkaldte makroskopiske fænomener – kan gives ud fra en teori om de mindste bestanddele (elementarpartiklerne) stoffet er opbygget af. Denne struktur af elementarpartiklerne kaldes ofte stoffets mikroskopiske opbygning, og vi ønsker altså at forklare det makroskopiske ud fra det mikroskopiske. Det antages, som bekendt, at alt stof er opbygget af atomkerner (som igen består af mindre elementarpartikler, men det er irrelevant her) som er positivt ladede, omgivet af en sky af elektroner, som er elektrisk negativt ladede og er næsten vægtløse sammenlignet med kærnerne. Takket være denne sky af elektroner kan atomerne holdes sammen med såkaldt kemiske bindinger. Molekyler består af ato-



Fig. 1. Reaktionen mellem hydrogen og iod, $H_2 + I_2 = 2HI$.

mer, der er holdt sammen med kemiske bindinger og vi anvender følgende nomenklatur: Hver art atom betegnes med et eller to bogstaver, f. eks. H for brint (hydrogen), O for ilt (oxygen), Na for natrium og Cl for chlor. Det molekyle, der består af to brintatomer betegnes H_2 , vandmolekylet, der består af to brintatomer og et ilt-atom betegnes H_2O osv. Vi skal ikke se nærmere på, hvordan selve den kemiske binding dannes, det er imidlertid noget der må betragtes som fuldt opklaret – i øvrigt af danskeren Ø. Burrau,² som publicerede sit arbejde over bindingsstyrken i H_2^+ i Videnskabernes Selskabs publikationer.

Vi vil i det følgende tænke på atomerne som kugler, der er forbundet til andre kugler. Da bindingerne i et molekyle kan strækkes, må vi tænke på forbindelserne mellem kuglerne som fjedre. Vi vil nu først se på en model af en kemisk reaktion mellem hydrogen og iod.

I figur 1, som tidsmæssigt skal læses fra venstre mod højre, er yderst til venstre et hydrogen-molekyle og et iod-molekyle på vej til at støde sammen. Lette molekyler bevæger sig i middel hurtigere end tunge molekyler, derfor er hastighederne angivet som de er. Endvidere må man formode, at et sammenstød som det viste med større sandsynlighed vil føre til reaktion end et, hvor f. eks. alle fire atomer lå på en ret linie. Medens de to molekyler bevæger sig mod hinanden, roterer og vibrerer de naturligvis også, og reaktionsprodukterne vil også rotere og vibrere, samtidig med at de bevæger sig fra hinanden. Det dramatiske spørgsmålstejn i midten skal blot illustrere, at man ikke ved helt så meget om den struktur, der er midt imellem $H_2 + I_2$ og $2HI$, den såkaldte overgangstilstand (transition state). Dette kommer vi tilbage til siden.

Da H_2 og I_2 skal støde sammen for at kunne reagere, er det umiddelbart indlysende, at den hastighed hvormed HI dannes må være proportional med antallet

af sammenstød pr. tidsenhed, som igen er proportional med produktet af koncentrationerne af H_2 og I_2 . At kemiske reaktioner forløber med hastigheder, der afhænger på denne måde af koncentrationerne, blev første gang vist eksperimentelt af Wilhelmy i 1850. Han undersøgte den såkaldte invertering af sukker, den proces hvorved almindeligt sukker (saccharose, rørsukker) spaltes til sukkerarterne fruktose og glukose. Vi skal siden se på hvordan denne reaktion forløber, når den katalyseres af et enzym. Når den forløber katalyseret af en stærk syre, er hastigheden simpelthen proportional med produktet af koncentrationerne af sukker og syre, og det var den reaktion Wilhelmy undersøgte. Proportionalitetsfaktoren, den såkaldte hastighedskonstant, er det straks vanskeligere at sige noget om. Man blev ret tidligt klar over, at det væsentlige var at give en forklaring på overgangstilstandens art, og dette blev muligt, fordi de norske kemikere Guldberg og Waage i 1867 havde opklaret, hvordan ligevægtskoncentrationerne af de forbindelser, der indgår i en kemisk reaktion, afhænger af hinanden. (Se ramme 3). Det mest karakteristiske for hastighedskonstanten er dens temperaturafhængighed. Det viser sig, at denne følger af, at molekyler, der støder sammen med stor relativ hastighed, har nemmere ved at reagere. Det følgende ræsonnement sandsynliggør dette.

Lad os se på hvordan en kugle, forbundet med en fjeder til et andet legeme bevæger sig (Fig. 2). Når kuglen bevæger sig frem og tilbage, vil den sommetider have en lav hastighed, f. eks. når fjederen er meget strakt. Vi siger dens kinetiske energi er lav, til gengæld har den en potentiel energi, dvs. en energi, der afhænger af dens position. Hele tiden, under bevægelsen, sker der en omdannelse af potentiel energi til kinetisk energi og tilbage til potentiel energi igen.

Lad os nu forestille os en beholder, i hvilken vi har mange partikler – alle påvirket af den samme kraft (fig. 3). Partiklerne kunne være forbundet med fjedre til beholderens bund eller simplere, vi kan tænke på den ydre kraft som tyngdekraften. Temperaturen tænkes holdt konstant overalt. Vi vil da kunne observere, at partiklerne i middel bevæger sig lige hurtigt overalt. Nogle bevæger sig selvfølgelig hurtigt og andre langsomt, men gennemsnitshastigheden i bunden og i toppen af beholderen er den samme. De molekyler der er højt oppe i beholderen har imidlertid en højere potentiel energi end dem i bunden. Og det viser sig nu, at tætheden til gengæld aftager med højden. Sammenhængen mellem tæthed og energi viser sig at være universel: Ser vi på hvor mange partikler i et bestemt rumfang der bevæger sig hurtigt (f. eks. med farten v_1), dvs. har høj kinetisk energi – vil det være mindre end det antal der bevæger sig langsomt (f. eks. med farten v_2 , hvor $v_2 < v_1$). Det matematiske udtryk for sammenhængen mellem tætheden (koncentrationen) af partikler med en bestemt energi er desuden uafhængigt af om denne energi er kinetisk eller potentiel.³

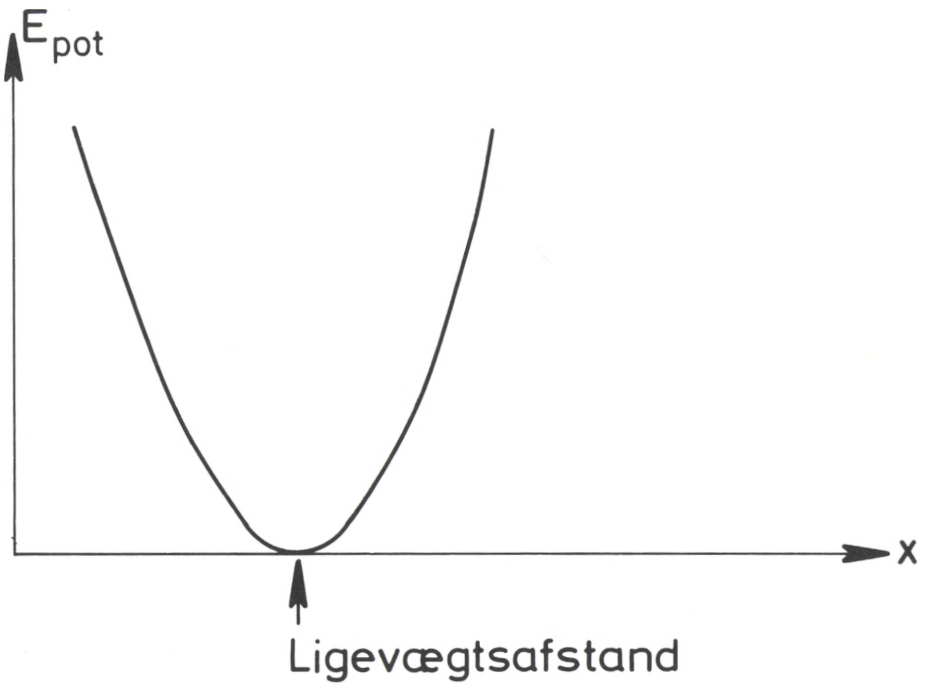
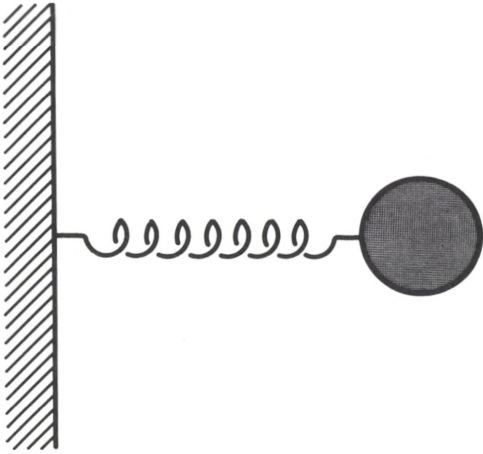


Fig. 2. En kugle fæstnet med en fjeder til en væg vil vibrere. Der sker en stadig omdannelse mellem potentiel og kinetisk energi.

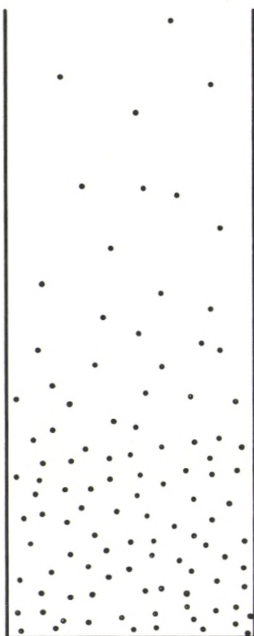


Fig. 3. En beholder med gas i et ydre felt, f.eks. tyngdefeltet, og ved konstant temperatur. Gasmolekylerne har i middel samme kinetiske energi overalt. Den potentielle energi (pr. molekyle) vokser med højden. Tætheden aftager med højden $\rho \sim e^{-E_{pot}/RT}$.

Lad os nu konstruere en primitiv model for en kemisk reaktion. Vi tænker på molekylerne som kugler, der reagerer, hvis de støder mod hinanden med tilstrækkelig stor kraft, dvs. høj relativ hastighed. Da der skal overføres energi fra den relative kinetiske energi til den indre vibration i molekylerne, tænker vi os at det er projektionen af den relative hastighed på centerlinien, v^* , der betyder noget. Det eksempel jeg viser i fig. 4 er en kollision, hvor atomerne kun lige rører hinanden. Her vil v^* sikkert være for lille til reaktion. Antager vi nu, at alle sammenstød, for hvilke projektionen af den relative hastighed i sammenstødsøjeblikket er større end en vis mindste hastighed v_0 , fører til reaktion, får vi et udtryk for den såkaldte hastighedskonstant.

I fig. 4 defineres hastighedskonstanten k . Dens sammenhæng med reaktionens hastighed gives i ramme 2. Som det ses, minder udtrykket for k meget om det udtryk, som i Fig. 3 blev givet for tætheden. Grunden er, at vi har antaget, at alle molekyler med tilstrækkelig høj hastighed kan reagere, og antallet af molekyler med høj hastighed afhænger netop af energi og temperatur på denne måde.

Og benytter man denne teori på reaktionen mellem H_2 og I_2 – som vi idealiserer som to hårde kugler – får man en nydelig overensstemmelse mellem beregnede og eksperimentelt fundne værdier for k .⁴

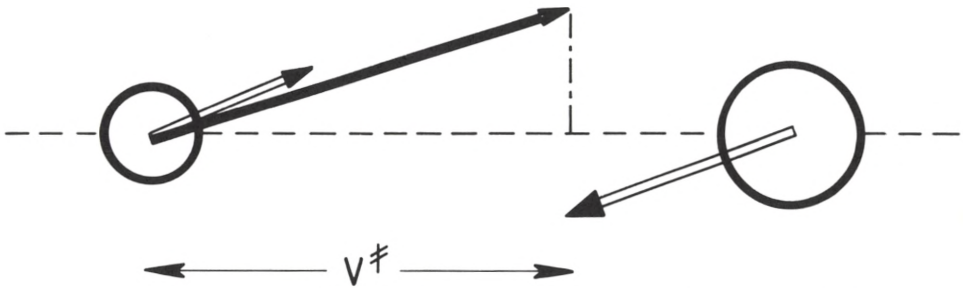


Fig. 4. Sammenstød mellem to kugleformede molekyler. Den relative hastighed er vist kraftigt optrukket. Dens projektion på centerlinien er v^* . Da centerlinien og den relative hastighed drejer sig i forhold til hinanden, er v^* ved selve stødet i dette tilfælde væsentlig mindre end den viste værdi.

$$\text{Hastighedskonstanten } k = Ae^{-E^\ddagger/RT}$$

A : Afhænger især af molekylernes geometri

E^\ddagger : Aktiveringsenergi = $\frac{1}{2}\mu v_0^2$, hvor μ er den reducerede masse og v_0 en kritisk mindste-hastighed

R : Gaskonstanten

T : Den absolute temperatur.

En kemisk reaktion skrives symbolsk som $A + B \rightarrow C + D$

Reaktionshastigheden er da:

Mængde A der forsvinder pr. tidsenhed =

» B » forsvinder » » =

» C » opstår » » =

» D » opstår » » = $k[A] \cdot [B]$

$[A]$ og $[B]$ er koncentrationer af henholdsvis A og B og k er hastighedskonstanten

I det eksempel, som har været diskuteret ovenfor, er A brint (H_2), B iod (I_2) og C og D begge iodbrinte (HI).

Ramme 2.

Den her beskrevne teori giver som nævnt gode resultater for reaktionen mellem brint og iod. Ingen af molekylerne er naturligvis kugleformede, de er snarere ellipsoidiske, men man kan idealisere dem som kugler med en radius, der svarer til en middelværdi mellem deres længde og bredde. For de fleste andre reaktioner end denne vil den simple teori imidlertid kun give kvalitativt rigtige forudsigelser.

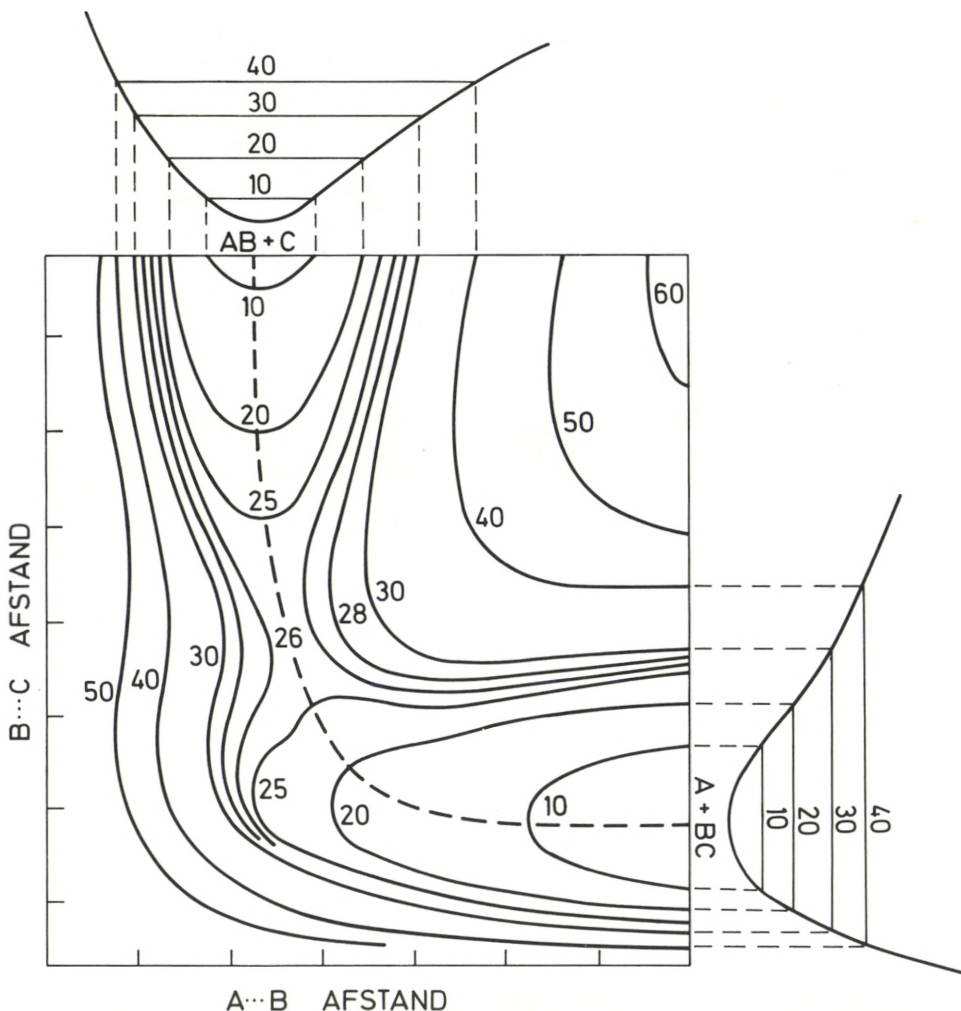


Fig. 5. Den potentielle energi i det lineære sammenstød mellem AB og C, tegnet som konturkort som funktion af afstandene $A \cdots B$ og $B \cdots C$. Den stiplede kurve viser den nemmeste vej gennem overgangstilstanden. Saddelpunktet er i højde 26 og svarer til et pas mellem to bjerge. De to kurver over og til højre for kortet er kurver over den potentielle energi i molekylerne AB og BC svarende til kurven i figur 2.

Vi må derfor nu se i detaljer på hvad der sker under sammenstødet, dvs. vi vender tilbage til spørgsmålstegnet på fig. 1.

Lad os, for at gøre det enkelt, forestille os, at vi ser på en reaktion, i hvilken A reagerer med BC ved sammenstød fra den ene ende og ender med at forbinde sig

med B, hvorved molekylet AB dannes og C løber videre. A, B og C er symboler, der kan repræsentere atomer eller molekylfragmenter. Der kunne f.eks. være tale om reaktionen $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ eller om $Cl + H_2O \rightarrow HCl + OH$. I det sidste tilfælde optræder der et molekylfragment (OH) i reaktionen på symbolet C's plads. I starten af reaktionen har vi altså B og C forbundet til hinanden, medens A er fri. Efter sammenstødet mellem A og BC er A og B bundet til hinanden, medens C er fri, som A var det før reaktionen. Vi kan tegne et kort over den potentielle energi af det samlede system, bestående af A, B og C. Den nemmeste måde at gøre det på er at tegne, hvad der svarer til et landkort med niveaulinier. Koordinaterne er afstandene mellem atomerne A, B og C, i alt to afstande (da bevægelsen antages lineær). Fig. 5 viser et sådant kort.

Overgangen fra tilstanden $A + BC$ til tilstanden $AB + C$ foregår via en tilstand $(ABC)^{\ddagger}$ som på fig. 5 er et saddepunkt på fladen (i højde 26). Med en vis tilnærmelse kan man antage, at der er ligevægt mellem de reagerende molekyler og den atomkonfiguration $(ABC)^{\ddagger}$, der er i saddepunktet. En sådan ligevægt er dynamisk, dvs. der sker en stadig udveksling af stof mellem de to tilstande, som illustreret i ramme 3.

Kemisk ligevægt er dynamisk

Når hydrogen og iod er i ligevægt med hydrogeniodid $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, vil et bestemt atom bestandig skifte position, dvs. $H^*-H + I-I$ veksler ustandselig med $H^*I + H-I$.

Når der makroskopisk ikke sker noget, betyder det derfor blot, at hastighederne mod højre og venstre er lige store

$$k_{\rightarrow} [H_2] [I_2] = k_{\leftarrow} [HI]^2$$

eller

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K$$

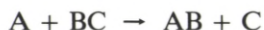
og K , som betegnes ligevægtskonstanten, er igen proportional med $e^{-\text{energi}/RT}$, dvs. den er en funktion af temperaturen, men ikke af koncentrationerne, og den energi der indgår i udtrykket er energiændringen der indtræffer når H_2 og I_2 ændrer bindinger og bliver til $2HI$.

Ramme 3.

Antagelsen om at der er ligevægt mellem udgangsstofferne og overgangstilstanden (som geometrisk er lokaliseret i saddepunktet) giver nu direkte en teori for hastigheden af en kemisk reaktion (Ramme 4). Teorien, som uafhængigt

fremsattes af Eyring, Polanyi og Wigner omkring 1930,⁵ antager, at der er ligevægt mellem $A + BC$ og $(ABC)^{\ddagger}$, samt at det er muligt at beregne hvor hurtigt komplekset $(ABC)^{\ddagger}$ reagerer under dannelse af $AB + C$. En interessant detalje i teorien er, at denne hastighed (stort set – og afvigelserne kan man gøre rede for) er den samme for alle reaktioner, nemlig kT/h , hvor k er Boltzmanns konstant og h er Planck's konstant.

»Transition State« teorien



$(ABC)^{\ddagger}$ eksisterer i omegnen af saddelpunktet og

$$[(ABC)^{\ddagger}] = K^{\ddagger} [A] [BC]$$

hvor K^{\ddagger} er en ligevægtskonstant som den i ramme 3.

Lad ν være den hastighed, hvormed $(ABC)^{\ddagger}$ omdannes til $AB + C$, dvs. hastighedskonstanten for den unimolekylære reaktion. Hastigheden for den kemiske reaktion er da

$$\nu [(ABC)^{\ddagger}] = \nu K^{\ddagger} [A] [BC],$$

dvs. hastighedskonstanten er

$$k = \nu K^{\ddagger} = Ae^{-E^{\ddagger}/RT}$$

Ramme 4.

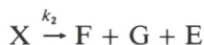
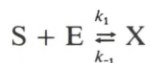
Det man kan opnå ved en sådan teori, som giver hastigheden for en kemisk reaktion udtrykt ved molekylære egenskaber, er naturligvis først og fremmest, at man kan forudberegne hastighederne for reaktioner, der forløber på en kendt måde. Ofte er resultaterne imidlertid kun kvalitativt korrekte og det er derfor fuldt så vigtigt, at man kan benytte teorien til at vælge mellem reaktionsforløb for en reaktion, hvis hastighed man kender. Har man valget mellem to forløb, for hvilke teorien forudsiger meget forskellige hastigheder, og er der i hvert fald kvalitativ overensstemmelse mellem eksperimenterne og den ene forudsigelse, er valget let. Detaljerne i dette er det imidlertid for tidsrøvende at komme ind på her.

Lad mig i stedet se på hvordan mere komplicerede, sammensatte reaktioner foregår. Vi har her først brug for begrebet »mekanisme«. Ved en mekanisme forstår jeg en forklaring på et reaktionsforløb, som består af enkelte trin, der hver for sig er så simple, at de (i det mindste i princippet) kan forstås ud fra de oven-

nævnte teorier. Mekanismer kan være meget komplicerede, som f. eks. den ovenfor nævnte gæringsproces, der er for indviklet til at vi kan diskutere den her. I stedet ser vi på en mekanisme for såkaldt invertering af sukker, den proces hvorved sukker omdannes (hydrolyseres) til fruktose og glukose.

Ramme 5 viser den mekanisme Michaelis og Menten foreslog i 1910⁶ og som stadig er baggrunden for vor forståelse af enzymkatalyserede reaktioner. Sukker S reagerer med enzymet E og danner et såkaldt enzymsubstrat-komplex X. Dette er et virkeligt molekyle, ikke blot en overgangstilstand, og vi må altså forestille os, at det dannes via en overgangstilstand $E \cdots S$, som indeholder de samme atomer, men nok har en lidt løsere struktur. Molekylet X reagerer derefter med vand og danner F + G, hvorved enzymet gendannes, så det kan tage fat igen med et nyt S-molekyle. Reaktionen $S \rightarrow F + G$ kan som nævnt tidligere foregå uden enzym, f. eks. katalyseret af syre, men den er da væsentligt langsommere. Det der sker når der er et enzym til stede, som kan katalysere processen, er, at reaktionen nu foregår over et andet saddelpunkt på potentienergioverfladen, og den potentielle energi er her mindre, end når reaktionen katalyseres af syre. Hele potentiel-

Michaelis-Menten Mekanismen



Der indgår vand i anden reaktion, men det kan vi se bort fra, da dets koncentration er konstant. Da mængden af X er meget ringe, har vi med god tilnærmelse

$$k_1[S][E] - k_{-1}[X] = k_2[X]$$

Hastigheden er:

Mængde S der forsvinder pr. tidsenhed =

Mængde F + G der opstår pr. tidsenhed = $k_2[X] =$

$$\frac{k_2 E_0 [S]}{[S] + K_M}$$

$$E_0 = [E] + [X] = \text{totalenzym}; K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Ramme 5.

energifladen ændres altså af katalysatoren, således at (i dette tilfælde) X dannes nemmere, og totalreaktionens hastighed derved øges. Specielt for enzym-katalyserede reaktioner kan der dog også optræde en anden effekt, nemlig den, at enzymet holder det reagerende molekyle fast i en position, som letter reaktionen. En sådan sterisk effekt påvirker faktoren A snarere end energien E .

Katalysatorer virker altså generelt ved at nedsætte aktiveringsenergien, således at reaktionen derved bliver hurtigere. Man kan komme i den situation, at det slet ikke længere er den kemiske reaktion der bestemmer hastigheden, det hastighedsbestemmende trin bliver i stedet diffusionen af stof hen til katalysatoren. Et andet eksempel på en proces, hvis hastighed ikke bestemmes af den kemiske reaktions hastighed, er det der foregår, når man koger æg eller steger kød. Hastigheden for koagulering af protein er næsten nul for lave temperaturer, men den er stor ved temperaturer over $70-80^\circ\text{C}$, lidt afhængig af proteinets kemiske natur. Den sædvanlige situation i et køkken er at varmen, hvormed man koger eller steger, kommer udefra, fordi ægget ligger i varmt vand eller stegen i ovnen. Det viser sig, at det, der tager tid, er varmetransporten ind gennem ægget eller kødet. Når først temperaturen er vokset op inde i midten, er reaktionen også løbet tilende. Det er altså varmetransporten der er det hastighedsbestemmende trin. Dette er – i parentes bemærket – naturligvis også grunden til, at et stegetermometer kan bruges. Hvis det betød noget hvor længe stegen havde været varm i midten, måtte der jo et ur til også.

Lad mig til sidst omtale reaktioner, der giver anledning til oscillerende opførsel enten i tid eller rum. Jeg vil dog begynde med et ikke-kemisk eksempel, fordi det er simple.

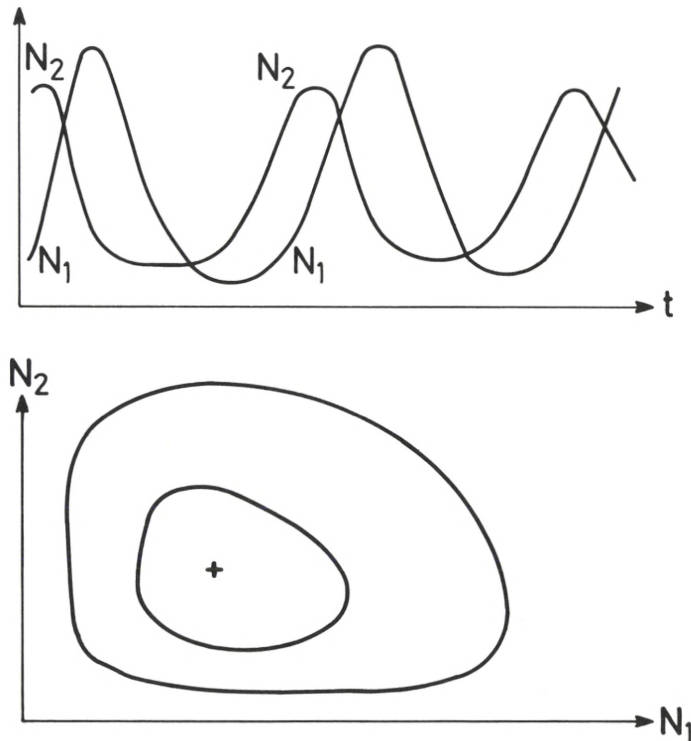
Omkring århundredskiftet blev den italienske matematiker Volterra gjort opmærksom på, at fiskebestanden i det øvre Adriaterhav varierede periodisk.⁷ Han opstillede følgende model til forklaring af fænomenet: N_1 og N_2 er bestandene af to dyrearter og dyr nr. 2 lever af dyr nr. 1, hvorimod den føde dyr nr. 1 lever af, findes i konstant mængde. Begge dyrearter kan formere sig og kan dø. Det antages nu, at første dyreart formerer sig med en hastighed, der er proportional med N_1 og spises af anden dyreart med en hastighed, der er proportional med N_1N_2 . Analoge forhold gælder for væksten af anden art. Fig. 6 viser de ligninger for N_1 og N_2 , man når frem til, samt N_1 og N_2 's forløb som funktioner af tiden.

Det er vist umiddelbart klart, at denne model giver dyrebestande N_1 og N_2 , der oscillerer i tiden. Bestanden N_1 har en nettovækst (fødsel ÷ død), som kun er begrænset af, at denne dyreart spises af den anden dyreart. Bestanden N_2 vokser imidlertid proportionalt med hvor meget føde (N_1) denne dyreart finder, og det medfører, at bestanden N_2 til sidst vokser så kraftigt, at der ikke er føde nok, N_1 begynder at aftage og det medfører igen, at N_2 aftager. Når N_2 bliver tilstrække-

Fig. 6. Volterra-modellen.

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= k_1 N_1 - k_2 N_1 N_2 \\ \dot{N}_2 &= k_3 N_1 N_2 - k_4 N_2\end{aligned}$$

N_1 og N_2 oscillerer (som funktioner af tiden). N_2 som funktion af N_1 danner her lukkede kurver, i andre tilfælde nærmer banekurverne sig asymptotisk til lukkede kurver.



lig lille, begynder bestanden N_1 så igen at vokse, fordi der ikke er så mange dyr af anden art til at spise den første dyreart. Dette er nærmere illustreret i figur 6 og lad mig i denne sammenhæng, mest som et kuriosum, nævne en praktisk anvendelse af denne model: Lad os tænke os at den anden dyreart var et skadedyr, som man ønskede at udrydde. Man kunne så naivt forestille sig, at man mest hensigtsmæssigt greb dette an på den måde, at man et år hvor bestanden N_2 af naturlige grunde var lav prøvede at forgive den lille rest af denne dyreart, som er i live. Modellen viser, hvor farligt dette er: Overlever blot nogle enkelte dyr, vil bestanden senere vokse næsten ubegrænset. Forgiver man derimod dyrene, når der er mange af dem, vil man i det mindste få et resultat der permanent vil gå i den rigtige retning.

Grunden til at jeg behandler dette biologiske eksempel så udførligt er, at her er det forholdsvis nemt at forstå hvad der sker. Det er vanskeligere at forstå oscillerende kemiske reaktioner, fordi der altid indgår et stort antal mellemprodukter i reaktionen. En af de bedst undersøgte reaktioner er den såkaldte Belousov-Zhabotinsky reaktion, som blev opdaget i 1959 af russeren Belousov og siden

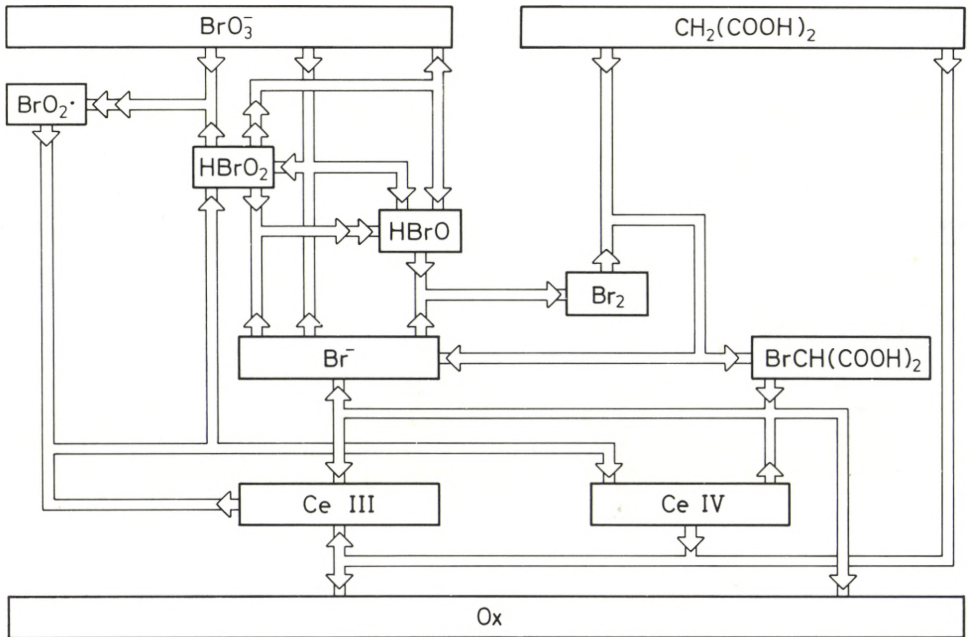


Fig. 7. Simplificeret reaktionsskema for Belousov-Zhabotinsky reaktionen. $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ og BrO_3^- reagerer med hinanden og danner mellemprodukter, hvis koncentrationer oscillerer under reaktionen.

grundigt undersøgt af hans landsmand Zhabotinsky. Her i landet har Preben Graae Sørensen⁸ i de senere år bidraget væsentligt til dens opklaring. I reaktionen oxideres malonsyre, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ af bromationen BrO_3^- med ceriumioner som katalysator. Når bromationen oxiderer, reduceres den selv og herved dannes Br^- -ioner, som iltes af bromationerne under dannelse af stoffer, som kan reagere direkte med malonsyren og udveksle et hydrogenatom med brom. I fig. 7 er vist et simplificeret reaktionsskema for reaktionen.

Nu ved jeg ikke om det overhovedet forbløffer Dem, at kemiske reaktioner kan oscillere. De kunne jo måske mene, at det var meget naturligt: Når et pendul kan svinge frem og tilbage, hvorfor så ikke en kemisk reaktion? Pendulet svinger, fordi det har en masse, som, når den en gang er sat i bevægelse, ikke er sådan at standse og derfor går for langt. Og pendulet (et ideelt pendul) bliver ved med at svinge, fordi der ikke er nogen gnidning, som omdanner den makroskopiske (systematiske) bevægelse til varme, dvs. bevægelse på molekylært plan. I kemiske reaktioner er der ingen »træg masse« og der er en bestandig dissipation, dvs. omdannelse af fri energi (svarende til pendulets makroskopiske bevægelse) til varme. Som bekendt ender en kemisk reaktion (i et isoleret system) også i en lige-

vægtstilstand, medens pendulet kan svinge evigt, med mindre der også her er en varmeudvikling (forårsaget af gnidning, hvis pendulet f. eks. svinger i luft), der medfører at pendulet efterhånden standser i sin ligevægtsstilling.

En oscillerende kemisk reaktion vil da heller ikke kunne fortsætte evigt, med mindre vi tilfører visse stoffer. Den drives så at sige ved at være langt fra ligevægt og dens bruttoproces viser et stadigt forbrug af fri energi.

For at illustrere hvordan en oscillerende kemisk reaktion også kan medføre at koncentrationerne af de indgående stoffer varierer fra sted til sted, vender vi et øjeblik tilbage til Volterra-modellen. Lad os tænke os, at vi har de to fiskearter i Adriaterhavet og at koncentrationerne, dvs. bestandene pr. rumfangsenhed, er de samme overalt. Oscillationsfrekvensen er derfor også den samme overalt. Vi sætter nu lidt 2-fisk ud et bestemt sted i havet. Det vil give et lokalt overforbrug af 1-fisk og en lidt anden frekvens af oscillationen end før. Et lille område af rummet kommer derved ud af fase med omgivelserne og virkningen af dette vil sprede sig ved diffusion. Hver gang der er et lokalt overskud, vil det brede sig til omgivelserne, og når der er et lokalt underskud, vil stof diffundere ind fra omgivelserne. Dette sker ikke som resultat af nogen tankevirksomhed hos fisken – en fuldstændig tilfældig bevægelse, som den molekyler udfører, er tilstrækkelig til at forklare diffusionsfænomenet. Den diffusion der sker til eller fra det lille område, der er ude af fase, vil aldrig nå at komme helt til tiden så homogenitet genoprettes, og derved spreder inhomogeniteten sig i stedet. En tilfældig fluktuation i koncentrationen et bestemt sted i systemet kunne gøre det samme som den tilsætning af 2-fisk jeg omtalte ovenfor. Resultatet er, at der opstår strukturer, rumlige variationer af koncentrationerne. Ud fra noget homogent opstår der altså noget inhomogent. Sagt på en anden måde: Symmetri nedbrydes. I den oprindelige isotrope væske var der fuldstændig symmetri med hensyn til rotation og spejling og den forsvinder spontant. Dette var, da fænomenet blev opdaget, noget uhyre forbløffende og efterhånden som fænomenet forstås bedre, har det givet anledning til alskens spekulationer. For det første har vi jo nu tilsyneladende en model, som måske kan forklare de periodiske fænomener i tid som f. eks. findes i den menneskelige organisme såsom hjerteslaget og menstruationscyklus. For det andet kunne man jo forestille sig, at den rumlige struktur, der opstår, var den måde de første celler blev dannet på. Det er nemt at eftervise i laboratoriet, at endog særdeles komplicerede kemiske forbindelser kan dannes af sig selv f. eks. ud fra vulkanske gasser og vand under indvirkning af ultraviolet lys. Dvs. under forhold, som dem man mener kan have hersket her på jorden i en urtid. Det er, synes jeg, sværere at forestille sig, at disse simple molekyler af sig selv kan have dannet de meget komplicerede molekyler, som er nødvendige for liv. Der er dog i de senere år gjort adskillige – mere eller mindre overbevisende – for-

søg på at forklare oprindelsen af f.eks. proteinstofferne og de molekyler, der bærer de arvelige anlæg.⁹ Ejendommeligt nok forekommer det umiddelbart simple at forstå, hvorledes disse store molekyler derefter kan anbringe sig i rummet, således at f.eks. en celle opbygges. Det sidste kunne man forestille sig blive muliggjort af sådanne rumlige strukturer, som jeg her har talt om. Vi er nu klart inde i det meget spekulative og jeg nævner det blot for at afrunde fremstillingen. Prigogine,¹⁰ som fik Nobelprisen for sit arbejde over sådanne dissipative strukturer for nogle år siden, er overbevist om, at der er en sådan forbindelse, som nu i princippet er forstået, men andre videnskabsmænd er mere skeptiske.

Jeg har jo imidlertid i en vis forstand talt om spekulationer hele tiden, og det har været i et bevidst forsøg på at fortælle om, hvordan jeg tror naturvidenskabsmænd og -kvinder arbejder. Ikke som det ofte påstås ved først at gøre forsøg, så formulere en teori, der forklarer forsøgets udfald og leder til nye forsøg osv. Fra de græske filosoffer og op til vore dage har ideerne om hvordan verden burde eller kunne være opbygget spillet den centrale rolle i naturvidenskaben. Da eksperimentet meget sent holdt sit indtog, var det ikke som det der skulle sætte tanken igang – dets væsentligste rolle var at kontrollere, om de tanker man havde gjort sig var rigtige og selv i den funktion slog det kun langsomt igennem. Sagt på anden måde: Som regel har man gjort sig tanker om hvad man gerne vil have ud af et eksperiment før man gør det. For at udfaldet af det således planlagte eksperiment skal kunne føre til forøget erkendelse, er det imidlertid nødvendigt at tænke over naturen på en særlig disciplineret måde, nemlig sådan at de teorier man danner sig er falsificerbare, dvs. at forsøg skal kunne vise når de ikke er rigtige. Man vil aldrig ved et eksperiment kunne vise, at en teori er rigtig – der kunne jo være en anden teori, der forudsagde det samme resultat. Men benytter man sig af teorier, der har en sådan struktur, at teoriens sandhed medfører at et bestemt forsøg skal give et resultat man kan beregne ud fra teorien, så kan man i det mindste kassere forkerte teorier, eller forkerte dele af en teori, efterhånden som man får flere og flere eksperimentelle resultater. Den teori der overlever de successive forsøg på at falsificere den vil nu også være den der korrekt forudsiger de fleste observerbare fænomener og i den forstand er den den nyttigste. I praksis – i daglig tale om man vil – vil man måske endog referere til sådanne meget afprøvede teorier som sande, men det dækker blot over, at man for tiden ikke kan forestille sig en bedre forklaring. Sådanne falsificerbare teorier er nyttige som værktøj og kun ved deres hjælp kan vi forøge vort forråd af den specielle viden, som naturvidenskab er. Forskellen på alkymi og kemi og på astrologi og astronomi er netop, at de førstnævnte discipliner indeholder elementer, som forhindrer en sådan afprøvning.

Derfor er alkymi og lignende discipliner såsom f.eks. astrologi og homøopati

ikke nyttige, når man vil opbygge den naturvidenskab og medicin, som er basis for det teknisk højt udviklede samfund vi i dag lever i. Disse discipliner lukker sig så at sige i sig selv og forhindrer en udvikling via en stadig dialog med eksperimentet. Men om man alligevel har brug for sådanne alternativer, f.eks. for at have noget at tro på eller for at kunne føle sig lykkelig – derom kan man næppe sige noget fornuftigt.

Litteraturliste

1. Popper, K. and Eccles, J. C.: „The Self and Its Brain“, Springer, 1977.
2. Burrau, Ø.: Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd. 7, 14 (1927).
3. En elementær behandling af disse spørgsmål findes i Bak, Thor A.: Kemi, Gyldendal 1966.
4. Talværdier kan findes i enhver større lærebog i fysisk kemi, f. eks. Moore, W. J.: Physical Chemistry, Longmans, London 1972.
5. En detaljeret beskrivelse af „transition-state“ teorien findes i Glasstone, S., Laidler, K. J., and Eyring, H.: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.
6. En grundig diskussion af denne og lignende mekanismer findes i Roberts, D. V.: „Enzyme Kinetics“, Cambridge 1977.
7. Volterra, V.: „Théorie Mathématique de la lutte pour la vie“, Gautiers-Villars, Paris 1931.
8. Se f. eks. Sørensen, P. G.: Dansk Kemi 1-2 (1977).
9. Se f. eks. Eigen, M.: „Selforganization and the Evolution of Biological Macromolecules“, Die Naturwissenschaften 58 (1971) 465.
10. Se f. eks. Prigogine, I. and Stengers, I.: „La Nouvelle Alliance“, Gallimard, Paris 1979.

Litteraturvejledning

Såfremt man ønsker at læse om reaktionskinetik i almindelighed, kan man finde elementære indledninger (på dansk) i den ovenfor givne reference 3 eller i:

K. A. Jensen: „Almen Kemi“, Gjellerup, København 1959, Kapitel IV, Bind II, s. 350–383.

Ønsker man at gå mere i detaljer, må man konsultere lærebøger på andre sprog. En god, ikke for omfattende fremstilling er:

I. Amdur og G. G. Hammes: „Chemical Kinetics. Principles and Selected Topics“, McGraw-Hill, New York, 1966.

Der er en del forskel på hvordan emnet behandles i russisk og vesteuropæisk-amerikansk litteratur. En god russisk bog (oversat til engelsk) er:

V. N. Kondrat'ev: „Chemical Kinetics of Gas Reactions“, Pergamon Press, London, 1964.

Ønsker man endelig en dybtgående fremstilling, anbefales:

Ed. H. Eyring, D. Henderson og W. Jost: Academic Press, New York, 1974, Bind VIA, VIB og VII.

Vil man gå udover dette niveau, må man konsultere tidsskriftslitteraturen.

Grundvidenskaben i dag er navnet på en række af 30 foredrag, som Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab afholdt i 1976-79. Fremtrædende forskere, hovedsagelig medlemmer af Selskabet, søgte ved at fortælle om udviklingen i den sidste menneskealder inden for de forskellige videnskabsgrene at bidrage til større forståelse af den forskning, der ikke direkte stiler mod praktisk anvendelse, men mod forøget indsigt i sammenhængen i verden.

Pjeceserien bygger på disse foredrag. Fremstillingen er gjort så almen, at de enkelte hæfter kan tjene som udgangspunkt for videre beskæftigelse med de behandlede fag og emner. Hertil hjælper også omfattende litteraturhenvisninger.

Foredragene udgives i 30 hæfter (3 bind). De 20 første er udsendt 1977-80 med titelark i hæfte 10 og 20. Nu foreligger de nedennævnte hæfter, incl. begyndelsen af 3. bind. Prisen incl. 20,25% moms er kr. 13,10, fra nr. 11 dog kr. 14,25. Hæfterne kan købes i boghandelen, eller man kan få dem tilsendt fortløbende og portofrit ved at abonnere hos Folkeuniversitetet i København.

1. Mogens Pihl: Hvad er grundvidenskab?
2. Erling Bjøl: Politik som videnskab.
3. Søren Egerod: Det fjerne Østens sprog - sammenhænge og påvirkninger.
4. C. Møller: Omvæltninger i fysikernes tankesæt i vort århundrede.
5. Arne Noe-Nygaard: Jordens nye ansigt.
6. Olaf Pedersen: De eksakte videnskabers historie.
7. P. Nørregaard Rasmussen: Økonomisk vækst.
8. Erik A. Nielsen: Hvad kan litteraturvidenskaben?
9. Ingmar Bengtson: Musikvidenskab - nu og i fremtiden.
10. Ole Maaløe: Biologiens molekylære grundlag.
11. Bernhard Gomard: Retsvidenskabens opgaver og særpræg.
12. C. Overgaard Nielsen: Økologi som grundvidenskab.
13. Arild Hvidtfeldt: Religionssociologiens plads blandt humaniora.
14. H. H. Ussing: Om årsagerne til elektriske fænomener i levende organismer.
15. Niels Thomsen: Historiske opinionsstudier.
16. I. K. Moustgaard: Psykologien som eksperimentalvidenskab.
17. Werner Fenchel: Om matematikkens begreber og metoder.
18. Arne Strid: Evolution - det moderne syn på tilpasning og artsdannelse.
19. Morten Simonsen: Den biologiske skelnen mellem eget og fremmed.
20. C. Barker Jørgensen: Dyrenes og årtidernes vekslen.
21. Fredrik Barth: Sosialantropologien som grunnvitenskap.
22. C. J. Becker: Hvad sker der i dansk arkæologi?
23. Erik Fischer: Om kunsthistorie.
24. Allan R. Mackintosh: Fra kaos til orden - faststoffysik i det tyvende årh.
25. Bengt Strömgren: Astronomiens udvikling i de sidste halvtreds år.
26. Thor A. Bak: Kemiske reaktioners hastighed.