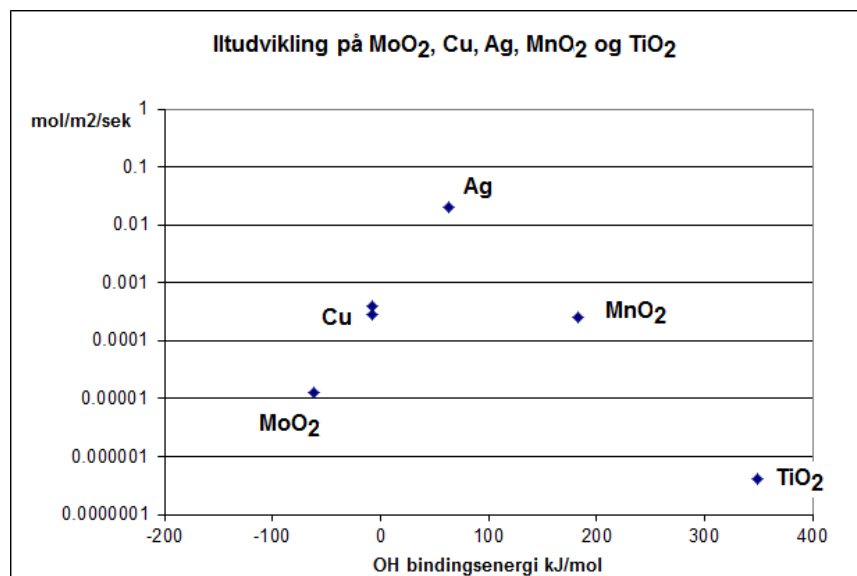


# Sabatiers princip (TIL LÆREREN)

Vær på toppen af vulkanen

Sammenligning af katalysatorer



Figur 4. Eksempel på målinger. For kobber er der målt både på et ubehandlet folie og samme folie slebet med fint sandpapir. Det slebne stykke giver noget større aktivitet som tegn på at rent kobber virker bedre end oxideret kobber.

Man kan forvente en vis variation i målingerne for de enkelte stoffer, men da y-aksen er logaritmisk, vil det ikke ødelægge vulkantendensen. Man bør derfor kunne forudsige, at Ag vil ligge tæt på toppen af vulkanen.

De aktuelle pulveres varenumre hos Sigma\* er

TiO<sub>2</sub> varenr 224227-5G (de 5G står for de 5 gram vi købte),(rutil form)

MoO<sub>2</sub> varenr 234761-10G (opbevares i køleskab)

MnO<sub>2</sub> varenr 529664-5G (brunsten)

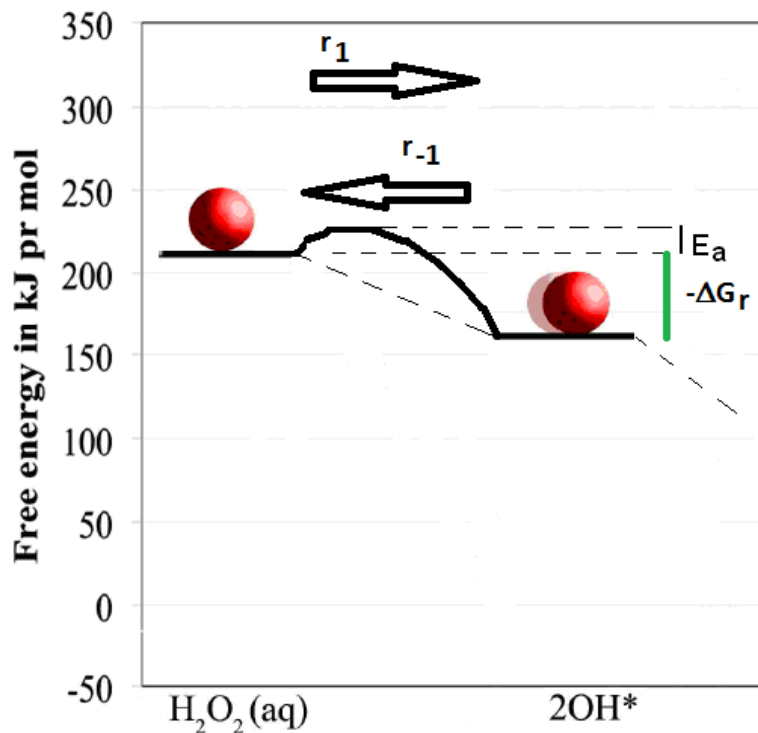
Hvis en klasse laver øvelsen i 15 hold, og hvert hold bruger ca 0,5 gram pr forsøg, og man forestiller sig, at skolen køber til 5 klasser giver det 25-50 gram som "passende mængde".

\*S. Frederiksen har lovet at man kan skaffe stofferne gennem dem.

## Aktiveringsenergi og dækningsgrad

I regneeksemplet for reaktionshastigheden lod vi som om aktiveringsenergi og dækningsgrad var uafhængige af hinanden. I virkeligheden er der tale om et dynamisk samspil. Man kan tænke på rækken af trin i den samlede proces som et system af vandbeholdere i forskellig højde. For at vandet kan løbe fra en beholder til den næste, skal den næste ligge lavere og/eller der skal være et vist overtryk. Trykkene, der skal overvindes, svarer til aktiveringsenergiene, mens beholderens højde i tyngdefeltet svarer til den frie energi ("reaktionsenergien"  $-\Delta G_r$ ).

Dækningsgraden svarer til vandmængden i de enkelte beholdere. Man forstår, at dækningsgraden, vandmængden i de enkelte beholdere, vil afhænge af trykforskellene og dermed af beholdernes beliggenhed i forhold til hinanden, se figur 5.



Figur 5. Illustration af samspillet mellem dækningsgrad og aktiveringsenergi. Energiniveauet for trin 2 ligger kun lidt lavere end for trin 1. Det betyder, at der vil være en vis aktiveringsenergi for at få processen til at forløbe. I teksten opstilles en model for andelen af besatte aktive steder for binding af OH-grupper til katalysatoren i det tilfælde, hvor situationen er stabil mellem de to trin. Pilene angiver "tilstrømning" og afstrømning af OH-grupper til mellemtilstanden.

I figur 5 kan man forestille sig mellemtilstanden som et hydrogenperoxidmolekyle  $H_2O_2$  "dirrende" lige over katalysatoroverfladen i færd med at gå i stykker som to OH-grupper bundet til katalysatoren eller i færd med at falde tilbage som molekyle dannet af to frigrivne OH-grupper. Ser vi f.eks. på tilstrømningen fra trin 1 til trin 2 med ledighedsgraden  $l_* = 1 - \theta_{OH}$ , har vi fra (4) reaktionsraten

$$r_1 = k_{EA} \cdot (1 - \theta_{OH}) \cdot (1 - \theta_{OH}) \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} = k_1(1 - \theta_{OH})^2 \quad (9)$$

hvor vi i sidste lighedstegn har samlet de øvrige faktorer i en konstant. Tilbagestrømningen fra trin 2 til trin 1 vil vokse med dækningsgraden i anden potens, da der skal bruges to OH-grupper til regenerering af et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-molekyle, dvs. tilbagestrømningen kan beskrives ved

$$r_{-1} = k_{E_a-\Delta G_r} \theta_{OH}^2 \cdot e^{\frac{-(E_a-\Delta G_r)}{kT}} = k_{-1} \theta_{OH}^2, \quad (10)$$

svarende til den nederste pil i figur 5.

Fra trin 2 er der reaktion videre til trin 3 med reaktionshastighederne hhv. frem og tilbage

$$r_2 = k_2 \theta_{OH}^2 \quad \text{og} \quad r_{-2} = k_{-2} (1 - \theta_{OH})^2 \quad (11)$$

Når reaktionen er kommet i gang (i løbet af millisekunder) vil dækningsgraden  $\theta_{OH}$  i trin 2 indstille sig på en konstant værdi mellem 0 og 1. I denne ligevægtssituation har vi for dækningsgraden af OH

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = 0 = r_1 - r_{-1} + r_2 - r_{-2}. \quad (12)$$

Indsætter vi udtrykkene for reaktionsraterne fra (9), (10) og (11) får vi en andengradslikning til bestemmelse af dækningsgraden

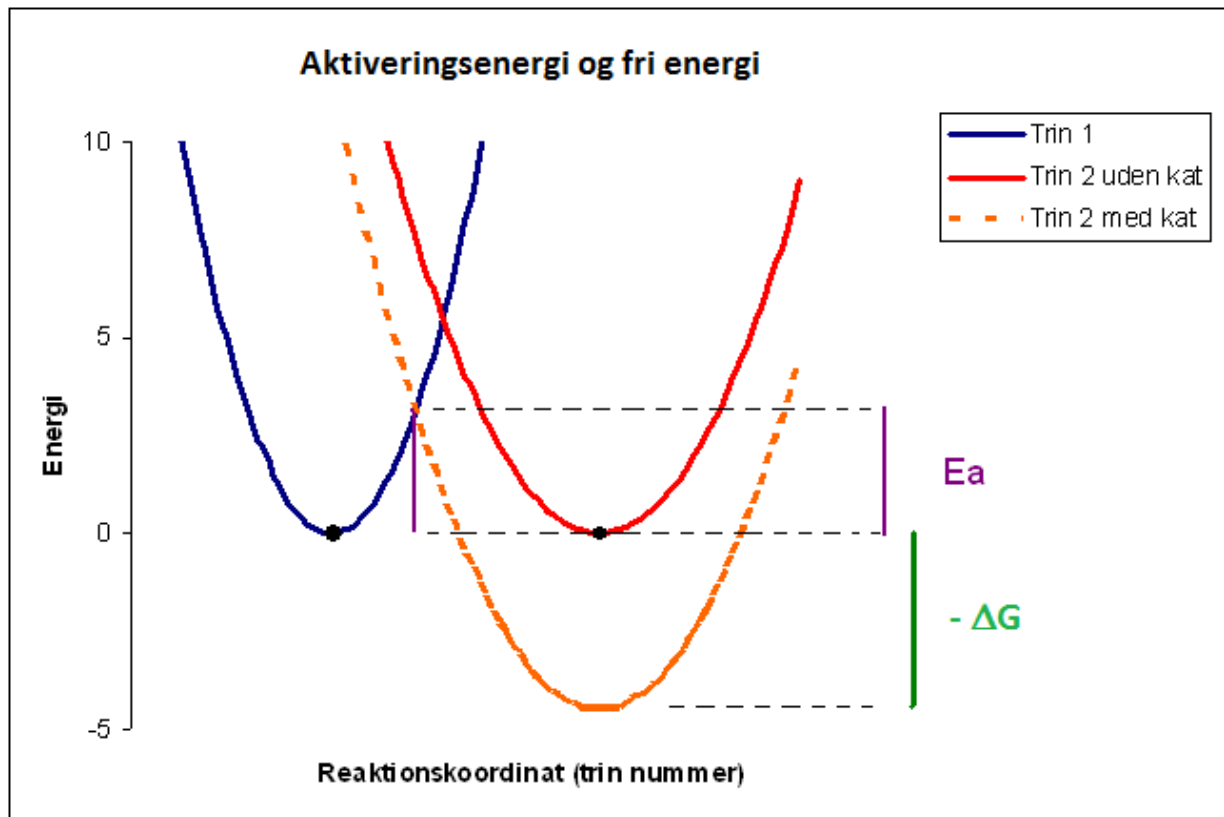
$$0 = k_1(1 - \theta_{OH})^2 - k_{-1}\theta_{OH}^2 + k_2\theta_{OH}^2 - k_{-2}(1 - \theta_{OH})^2 \quad (13)$$

Løsningen for dækningsgraden vil indeholde de fire konstanter  $k_1, k_{-1}, k_2$  og  $k_{-2}$ . Med andre ord: Dækningsgraden afhænger af aktiveringsenergien på en måde, der i princippet kan fastlægges. Bemærk at Boltzmannfaktoren gemt i  $k_{-1}$  også indeholder den frie energi, idet energispringet "tilbage", op ad bakke bliver summen af fri energi og aktiveringsenergi. Alt i alt forstår vi nu i større detalje, hvordan ledighedsgraden og dermed reaktionshastigheden i (4) i princippet kan bestemmes ud fra størrelser defineret på molekylært/atomart niveau. I kort form belyser (13) hovedideen i mikrokinetik, som er grundlaget for moderne katalytisk teori.

### Aktiveringsenergi og ændring i fri energi

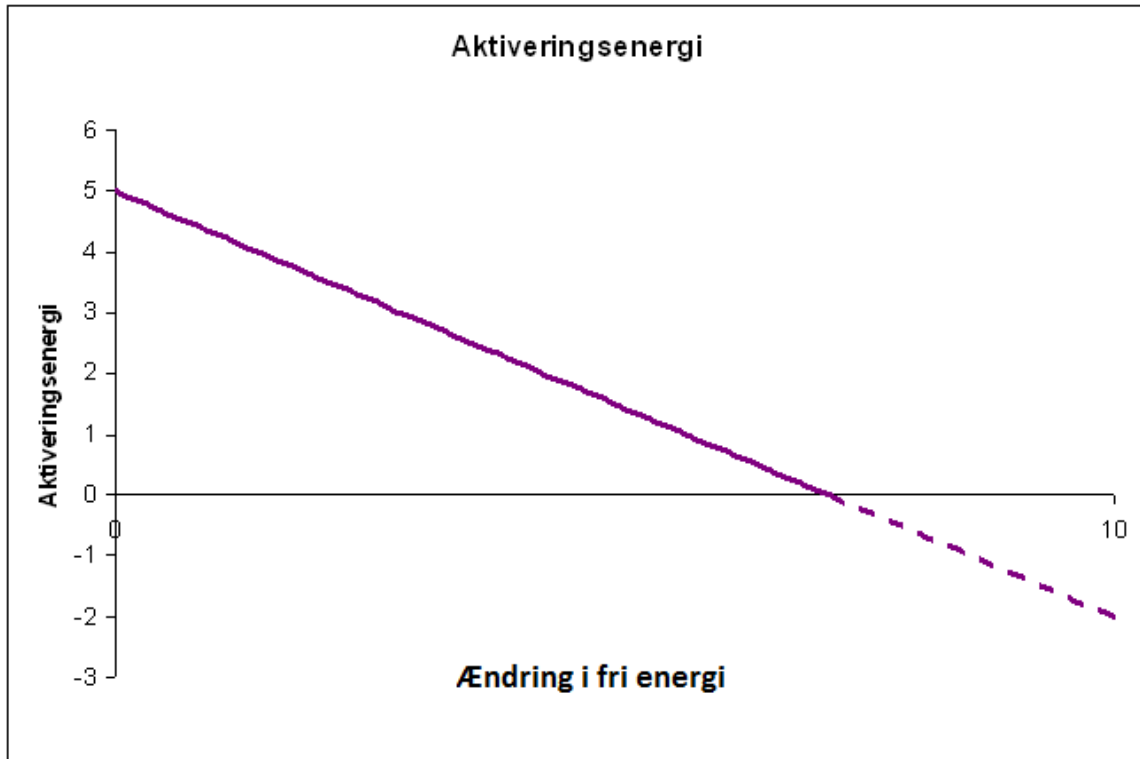
Vi mangler dog at belyse et sidste springende punkt: Bestemmelse af aktiveringsenergien ud fra grundlæggende teori. Dette er vanskeligere end man måske lige forestiller sig. Men heldigvis viser der sig at være en nogenlunde lineær sammenhæng mellem aktiveringsenergi og ændring i fri energi. Vi vil nøjes med at forklare sammenhængen kvalitativt. I figur 6 er tegnet kurver for

potentiel (fri) energi af reaktanterne i en situation, hvor forskellen i fri energi er nul, hhv. af en vis beskeden størrelse.



Figur 6. Potentialkurver for reaktanter i en katalytisk reaktion med to trin. Aktiveringsenergien for reaktionen mellem de to trin er højden over nulniveauet ved skæringen mellem de to potentialkurver. Vælges en katalysator med en vis ændring i fri energi  $-\Delta G$ , vil energiniveauet for trin 2 sænkes og aktiveringsenergien  $E_a$  vil dermed mindskes. Øges ændringen i fri energi yderligere, kan man opnå, at aktiveringsenergien helt forsvinder, jf. Pt i figur 3.

Den potentielle energi i figur 6 er tilnærmet med parabler svarende til, at kræfterne mellem reagenterne indbyrdes og mellem reagenterne og katalysatoren kan beskrives som elastiske kræfter (Hookes lov, harmonisk oscillator). Det er ikke afgørende for det kvalitative argument, men gør det muligt i praksis at regne sig til en fornuftig tilnærmelse. Grundtilstandene i de to trin er angivet med sorte prikker i bunden af potentialkurverne. Man ser, at aktiveringsenergien afhænger af den frie energi,  $-\Delta G$ , således at større ændring i fri energi giver mindre aktiveringsenergi. I praksis viser det sig, at sammenhængen er nogenlunde lineær, se figur 7.



Figur 7. Aktiveringsenergien afhænger nogenlunde lineært af ændringen i fri energi. Over et vist niveau vil aktiveringsenergien helt forsvinde (stiplet linje, svarende til en ufysisk negativ aktiveringsenergi).

I forbindelse med figur 7 bemærkes, at man ikke kan benytte negative aktiveringsenergi i Boltzmannfaktoren. I sådanne situationer erstattes Boltzmannfaktoren af en faktor 1. Ellers ville negative aktiveringsenergi kunne svare til en sandsynlighedsfaktor i (2) og (4), som ville blive større end 1. Reaktionen kan ikke forløbe hurtigere end spontant – nu kun begrænset af ledighedsgraden og hvor ofte molekylerne støder ind i katalysatoren.

Den lineære sammenhæng mellem aktiveringsenergi og (ændring i) fri energi ligger bag bemærkningen i vejledningen om at ” Den bedste katalysator bliver dermed den overflade, der leder processen ad færrest mulige, lige store fald i (fri) energi, se figur 3.”. Som første led i en teoretisk undersøgelse er det derfor nok at beregne frie energier. Det er det, vi har gjort i reference 1 og det viser sig at være tilstrækkeligt til at forstå resultaterne af forsøget i vejledningen som illustreret i vulkanplottet i figur 4. Når man så har skudt sig ind på egnede katalysatorer må man gå mere i detaljer med aktiveringsenergiene, så man kan få sat tal på sammenhængen i figur 7. Det kræver, at man kan modellere kræfterne bag kurverne i figur 6 med en vis pålidelighed.

Som tegn på at den grundlæggende teori bag mikrokinetikken og reaktionskemien er ved at være både forstået og verificeret vil vi nævne, at det er lykkedes på vores Institut for Fysik i en lidt anden boldgade teoretisk at forudsige og bekræfte, at  $\text{Pt}_3\text{Y}$  er en ti gange så aktiv katalysator som Pt for iltreduktion i en brændselscelle, se Nature Chemistry 1, 552 - 556 (2009).