

# Sabatiers princip (elevvejledning)

Vær på toppen af vulkanen

Sammenligning af katalysatorer

## Formål

I skal måle hvor godt forskellige stoffer virker som katalysator for udvikling af oxygen fra hydrogenperoxid.

I skal sammenligne resultaterne i en graf, som kaldes et vulkanplot

## I skal bruge

10 mL og 250 mL måleglas  
500 mL sugeflaske (eller konisk kolbe med prop og slangestuds)  
Gummiprop  
Slange  
Magnetomrører

Vandfad

2 stativer m/muffe og klemme

Stopur

Spatel

Vejebåd

Vægt

3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hydrogenperoxid, brintoverilte)

0,2 M NaOH (natriumhydroxid)

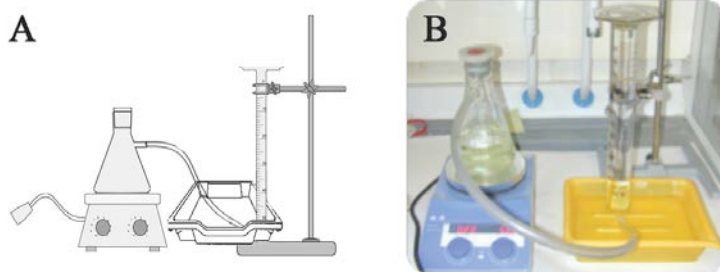
MoO<sub>2</sub>-pulver (molybdændioxid)

MnO<sub>2</sub>-pulver (mangandioxid, brunsten)

TiO<sub>2</sub>-pulver (titandioxid)

Cu-folie (kobber)

Sølvsmykke



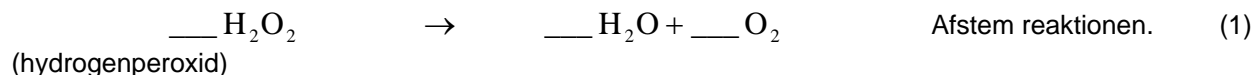
Figur 1. Opstilling. Reprinted with permission from [1].

## Oplæg

Når en kemisk reaktion foregår med forskellige katalysatorer til hjælp, ser man meget store forskelle i reaktionshastigheden. Et stof kan give en aktivitet, som er mere end tusind gange højere end et andet stof. I øvelsen her skal I måle på forskellige stoffer og sammenligne, hvilket stof, der er bedst.

Sammenligningen laves i en graf. Grafen viser sig som en "vulkan". Den kan bruges til at forudsige, hvilke stoffer man skal lede efter, hvis de skal være endnu bedre, end dem man har målt på. Det gælder nemlig om at finde toppen af vulkanen. Her er aktiviteten størst.

I forsøget måler man aktiviteten af spaltning af hydrogenperoxid (brintoverilte, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) med forskellige katalysatorer. Aktiviteten måles ved at tage tid og opsamle den gas, som frigives, når hydrogenperoxiden fraspaltes oxygen efter ligningen



Vulkanen, som gerne skulle følge af målingerne, viser Sabatiers princip om at den højeste aktivitet opstår som et kompromis mellem god binding og let løsrivelse af et afgørende mellemprodukt. I vores forsøg er det afgørende mellemprodukt OH-gruppen, som sidder på katalysatoroverfladen. Det betyder, at bindingsenergien for OH på katalysatoroverfladen bliver afgørende. Bindingsenergien er nemlig den energi, der skal til for at bryde en binding til overfladen. Hvis bindingsenergien er lille, er det svært at spalte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> på overfladen. Hvis bindingsenergien er stor kan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nemt spaltes, men ikke så nemt reagere videre til det ønskede produkt. Der må blive tale om et kompromis, hvis reaktionen ikke skal begrænses for meget af den ene af de to processer. Dette rette kompromis opnås på toppen af vulkanen, hvor bindingsenergien har en passende størrelse, så både spaltning og videre reaktion kan ske med god hastighed.

### Sådan gør I

1. Inddel klassen i 3 storgrupper, så I kan måle på hvert sit pulver. (Alle skal måle på Cu-folie). Måleresultaterne kan deles mellem holdene, så alle ikke behøver måle på alle pulverne. Nogle grupper kan nå at måle på flere pulvere.
2. Forbered et vandfad med 10 mL måleglas fastholdt i stativ. Glasset skal vende på hovedet og være fyldt med vand. (Fyld glasset og hold vandet inde med en finger, mens bunden vendes i vejret. Det gør ikke noget, at der slipper en lille smule luft ind).
3. 100 mL 0,2 M NaOH hældes i en kolbe. Læg en røremagnet i kolben og stil kolben på en magnetomrører. I kan også fastholde kolben med klemme i stativ. Før en slange fra kolben ind under måleglasset, så den udviklede oxygen kan opsamles heri. Monter evt. en lille slangestuds, så I sikrer at boblerne kommer ind i måleglasset og holdes små.
4. Opmål et stykke kobberfolie (f.eks. ca.  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ) og put det i kolben. \_\_\_\_\_ m x \_\_\_\_\_ m.
5. Start omrøring. Herefter overføres 100 mL 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  til kolben.
6. Sæt straks proppen i kolben og start tidtagningen så snart som muligt ved en markering på måleglasset. Stop tidtagningen ved en markering inden måleglasset er fuldt. Noter rumfang og tid. Start \_\_\_\_\_ mL, Slut \_\_\_\_\_ mL, \_\_\_\_\_ sek.

Ønskes mere præcise værdier kan man aflæse undervejs med passende mellemrum og benytte regneark til aktivitetsberegningen.

7. Afvej 0,5 gram  $\text{TiO}_2$  eller  $\text{MoO}_2$ . Vægten skal aflæses så nøjagtigt som muligt, men behøver ikke være et pænt "rundt" tal. Gentag evt. forsøget, nu med et andet af pulverne. Til opsamling fra  $\text{TiO}_2$ -pulveret og  $\text{MoO}_2$ -pulveret skal man benytte 10 mL måleglas.
8. Afvej 0,1 gram  $\text{MnO}_2$ . Vægten skal aflæses så nøjagtigt som muligt, men behøver ikke være et pænt "rundt" tal. Til opsamling fra  $\text{MnO}_2$ -pulveret skal man benytte 250 mL måleglas.
9. Udfyld tabellen med målinger og beregninger og sæt resultaterne ind i en graf med bindingsenergi på x-aksen og aktivitet på y-aksen. Bemærk at y-aksen skal være logaritmisk.

Stof	OH binding zJ pr molekyle	OH binding kJ/mol	Pulverareal $\text{m}^2/\text{g}$	Vægt g	Areal $\text{m}^2$	Rumfang $\text{O}_2$ mL	Tid sek	Aktivitet $\text{mL}/\text{sek}/\text{m}^2$
$\text{MoO}_2$	-102	-61.78	0,169					
Cu	-13	-7.72	-	-				
$\text{MnO}_2$	304	183.30	0,887					
$\text{TiO}_2$	580	349.28	2,321					
Ag	106	63.68						

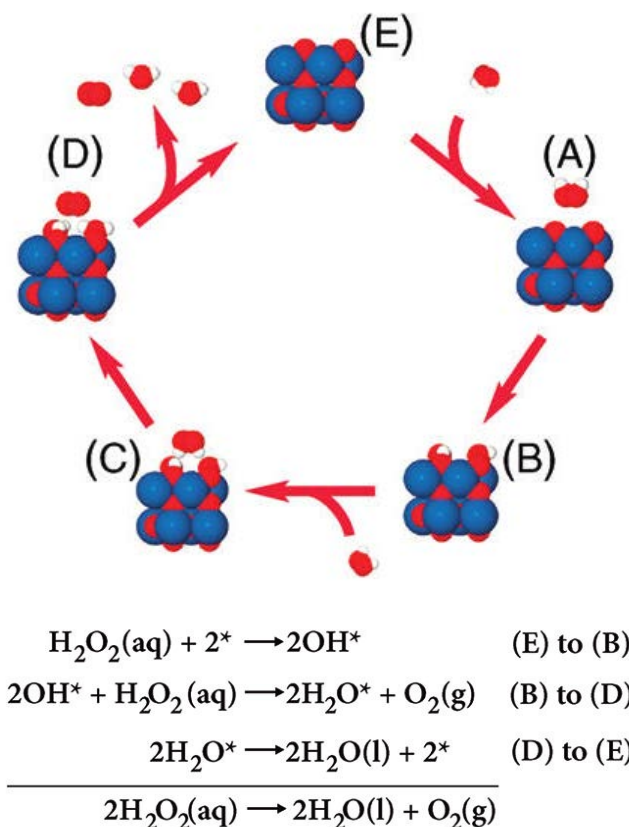
10. I hvilket område skal bindingsenergien for OH for et stof ligge, hvis stoffet skal være bedre end nogen af dem I har målt på?

\_\_\_\_\_ zJ/molekyle \_\_\_\_\_ kJ/mol

11. I kan nu måle på et medbragt sølvsmykke og se, hvordan det ligger i forhold til jeres forudsigelser i 10. Vælg gerne et fladt vedhæng fra et armbånd. Det skal være muligt at bedømme overfladearealet nogenlunde præcist. Smykket tager ikke skade af at blive brugt kortvarigt i forsøget, men bør ikke efterlades i opløsningen i dagevis. Hvis der kun er tale om en sølvbelægning på smykket, vil belægningen nemlig efter længere tids ophold i opløsningen kunne nedbrydes.

## Forklaring

For at kunne finde det afgørende mellemprodukt må man opstille en model, hvor man opdeler bruttoreaktionen i enkelttrin, se figur 3.



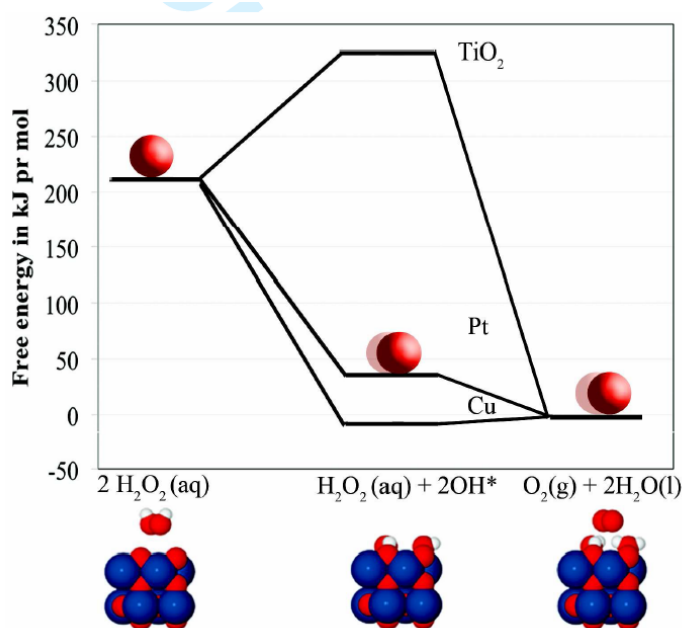
Figur 3. Omdannelse af  $\text{H}_2\text{O}_2$  efter modellen foreslået i reference 1. Den katalytiske kredsproces er vist med  $\text{TiO}_2$  som katalysator. Ti er blå, O er rød og H er hvid. Stjernerne \* i reaktionsligningerne angiver aktive steder. Først reagerer et frit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -molekyle (A) og spaltes i to OH-grupper, som bindes til overfladen (B). Efterfølgende reagerer endnu et  $\text{H}_2\text{O}_2$ -molekyle og afgiver to H-atomer til OH på overfladen (C). Herved dannes to vandmolekyler og et iltmolekyle på overfladen (D). Disse frigives alle og efterlader en tom fri overflade (E), hvor en ny reaktion kan starte.

Reprinted with permission from [1].

Bindingsenergiene beregnes i princippet for alle mellemtilstandene, men vi har her nøjedes med OH. Beregningerne bygger på en beskrivelse af elektrontætheden på overfladen af katalysatoren og i de reagerende molekyler. Teorien benytter et elektrontæthedsfunktional, som beskriver hvordan energien i grundtilstanden afhænger af elektronfordelingen. Da man ikke på forhånd kender elektronfordelingen, kræver det stor computerkraft at finde grundtilstanden. Man er nemlig nødt til at prøve sig frem med forskellige elektronfordelinger, for at finde den, som giver den laveste energi. Det vil være den, der forekommer i naturen og dermed den, der svarer til bindingsenergien. Man siger, at grundtilstanden er et funktional<sup>a</sup> af elektrontætheden, dvs. afhænger af den. Når man har fundet bindingsenergiene for alle

mellemtilstandene er det i princippet muligt at beregne reaktionshastigheden ved hjælp af en mikrokinetisk<sup>b</sup> model.

Den mikrokinetiske model forklarer samspillet mellem katalysatoren og de reagerende stoffer. De afgørende størrelser er antallet af molekyler, der rammer katalysatoren, antallet af ledige, aktive steder på katalysatoren og endelig aktiveringsenergiene for de enkelte skridt i den katalytiske proces. Aktiveringsenergiene afhænger af bindingsenergiene på en sådan måde, at det mest fordelagtige for en reaktion med flere trin er, at hvert trin repræsenterer lige store fald i (den frie) energi, dvs. lige store bindingsenergi for de enkelte mellemtilstande i forhold til de foregående mellemtilstande. Den bedste katalysator bliver dermed den overflade, der leder processen ad færrest mulige, lige store fald i (fri) energi, se figur 4. Der er nuancerende detaljer, som vi skal komme ind på nedenfor, men som hovedregel er billedet med kugler, der triller ned trin for trin ganske brugbart som et første fingerpeg. I figur 4 ser man, at Pt er en bedre katalysator end  $\text{TiO}_2$ , fordi kuglen ved  $\text{TiO}_2$  først skal op ad bakke, før den kan trille nedad. Pt er også bedre end Cu. Ved Cu vil reaktionen ganske vist gå i gang af sig selv - kuglen triller ned ad bakke til tilstanden midt på x-aksen, hvor et af de to  $\text{H}_2\text{O}_2$ -molekyler er spaltet i to OH-grupper - men her fanges reaktionen i et "hul", som dæmper reaktionshastigheden.



Figur 4. Tre stadier i omdannelsen af  $\text{H}_2\text{O}_2$  til  $\text{O}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . Tilstanden i midten illustrerer at det ene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -molekyle er spaltet i to OH-grupper, som er bundet til hvert sit aktive sted på katalysatorens overflade. For  $\text{TiO}_2$  gælder, at det binder OH for svagt til overfladen og intet sker, kuglen kan ikke rulle op ad bakke. For Pt er bindingsenergien for OH passende og kuglen ruller spontant helt til energiniveauet for slutprodukterne,  $\text{O}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . For Cu binder OH for stærkt og bliver siddende fast på katalysatoroverfladen. Dette svarer til at kuglen fanges i dalen. Disse tre tilfælde illustrerer "mulighedernes vindue": Enhver overflade med en OH-bindingsenergi, hvor midterniveauet ligger i mulighedsvinduet mellem start- og slutniveau, vil sandsynligvis være en god katalysator. Neden under x-aksen er tegnet situationen på en  $\text{TiO}_2$ -overflade.

Reprinted with permission from [1].

## Mikrokinetisk model for katalytisk reaktion

I den mikrokinetiske model forestiller man sig molekylerne støde tilfældigt ind i katalysatoroverfladen. I hvert enkelt skridt, skal molekylet ramme et aktivt sted \* (stjerne), som skal være ledigt, dvs. det må ikke være dækket af et andet molekyle. Dækningsgraden beskrives som en sandsynlighed  $\theta_*$  (læses: theta stjerne), som ligger mellem 0 og 1 (0-100%). Ledighedsgraden beskrives også som en sandsynlighed, som vi vil kalde  $l_*$ . Det aktive sted er enten ledigt eller dækket, så vi har  $l_* + \theta_* = 1 = 100\%$ , dvs ledighedsgraden bliver  $l_* = 1 - \theta_*$ . I hvert enkelt skridt skal herefter overvindes en vis aktiveringsenergi  $E_a$  for reaktionen. Hvis bindingsenergien er stor for mellemproduktet, som dannes i reaktionen, vil der ikke være nogen aktiveringsenergi. Skridtet vil forløbe af sig selv, som antydnet i tilfældet med Pt og Cu i figur 4. Men lad os her betragte et mindre fordelagtigt tilfælde, hvor der er en vis aktiveringsenergi. Den typiske kinetiske energi i de enkelte sammenstød er  $kT$ , hvor  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K er Boltzmanns konstant og  $T$  er den absolutte temperatur. Ved stuetemperatur er værdien af  $kT$  cirka 4 zeptojoule, mens aktiveringsenergiene godt kan være flere hundrede zeptojoule. Man skulle så tro at processen slet ikke kunne aktiveres. Men ikke alle molekyler har samme energi i sammenstødet. Deres hastigheder (og dermed energier) kan beskrives ved en fordeling, hvor sandsynligheden for, at de har en energi højere end eller lig med aktiveringsenergien, er proportional med  $e^{\frac{-E_a}{kT}}$ , den såkaldte Boltzmannfaktor. Denne sandsynlighedsfaktor bliver ligesom ledighedsgraden afgørende for om det enkelte sammenstød fører til en reaktion. Dermed bliver reaktionshastigheden  $r$  proportional med produktet af de to sandsynlighedsfaktorer, dvs

$$r = k_0 \cdot l_* \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (2)$$

Proportionalitetskonstanten  $k_0$  afhænger af antallet af aktive steder og af tryk, koncentration, temperatur osv, som bestemmer hvor ofte molekyler støder ind i katalysatoren. Hvis disse størrelser (og flere till!) er kendte, kan værdien af  $k_0$  udledes fra statistisk fysik. Bemærk dog, at den vigtigste stofafhængighed er indeholdt i de to sandsynlighedsfaktorer  $l_*$  og  $e^{\frac{-E_a}{kT}}$ , ligesom Boltzmannfaktoren  $e^{\frac{-E_a}{kT}}$  bærer den vigtigste temperaturafhængighed. Det betyder, at formel (2) alligevel har relativ god forudsigelseskraft, når man ikke kender værdien af  $k_0$ , se regneeksemplet nedenfor.

Betragter vi det første skridt i bruttoreaktionen, trinnet fra (E) til (A), ser vi i første reaktionsligning i figur 3, at et hydrogenperoxidmolekyle skal ramme katalysatoren og reagere med to ledige, aktive steder. De aktive steder betegnes med \*, så reaktionsligningen kan skrives



Der indgår to aktive steder, så ledighedsgraden vil optræde i anden potens i reaktionsraten

$$r = k_{EA} \cdot l_* \cdot l_* \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (4)$$

## Regneeksempel for aktiveringsenergi og reaktionsrate

Aktiveringsenergien  $E_a$  må ikke forveksles med bindingsenergien  $E_b$ . Derfor kan man ikke bare sætte værdierne fra tabel 1 ind i formel (2) eller (4). Hvordan kan (2) og (4) så have forudsigelseskraft? Jo, det skyldes at der er en lineær sammenhæng mellem aktiveringsenergi og bindingsenergi (reaktionsenergi  $\Delta G$ )

$$E_a = \alpha E_b + \beta, \quad (5)$$

hvor  $\alpha$  og  $\beta$  er konstanter hørende til de enkelte skridt. Vi vil nu prøve at forudsige forholdet mellem aktiviteten på  $MnO_2$  og  $TiO_2$ . Vi antager at konstanten  $k_{EA}$  er ens for reaktionerne med de to forskellige materialer – det er en nogenlunde rimelig antagelse, da koncentrationen af  $H_2O_2$  er ens i de to tilfælde og ligeledes er temperaturen ens under de to reaktioner i laboratoriet. Vi antager også at ledighedsgraden  $I_*$  er ens på de to katalysatormaterialer (det er grovere antagelse, for ledighedsgraden afhænger af bindingsenergien, som er forskellig for de to materialer). Med disse antagelser får vi forholdet mellem reaktionshastighederne  $r_{TiO_2}$  på titandioxid og  $r_{MnO_2}$  på mangandioxid

$$\frac{r_{TiO_2}}{r_{MnO_2}} = \frac{k_{EA} I_*^2 e^{-E_{a,TiO_2}/kT}}{k_{EA} I_*^2 e^{-E_{a,MnO_2}/kT}} = \frac{e^{-E_{a,TiO_2}/kT}}{e^{-E_{a,MnO_2}/kT}} = e^{-(E_{a,TiO_2} - E_{a,MnO_2})/kT} = e^{-\Delta E_a/kT}. \quad (6)$$

Lad os som eksempel antage at  $\alpha = 0,1$  for det afgørende skridt (3). Vi finder så

$$\Delta E_a = \alpha \Delta E_b = 0,1 \cdot (580 \text{ zJ} - 304 \text{ zJ}) = 27,6 \text{ zJ}. \quad (7)$$

Bemærk at vi ikke behøver kende  $\beta$  da denne går ud, når vi beregner forskel. Indsætter vi (7) i (6) får vi det ønskede forhold

$$\frac{r_{TiO_2}}{r_{MnO_2}} = e^{-\Delta E_a/kT} = e^{-27,6 \text{ zJ}/4,12 \text{ zJ}} \approx 0,001. \quad (8)$$

En forskel på 27,6 zeptojoule i aktiveringsenergi (en tiendedel af forskellen i bindingsenergi) reducerer reaktionshastigheden til en tusindedel. Dette er et tegn på at Boltzmannfaktoren i (2) og (4) er afgørende for at forudsige reaktionshastigheden og dermed den målte aktivitet.

### Fodnoter

- Hvorfor et nyt ord, funktional? Jo, elektrontætheden selv er en funktion, der varierer i rummet, og noget, der afhænger af en funktion kaldes et funktional. Integralet er et matematisk eksempel på et funktional. En funktion afhænger altså af tal, mens et funktional afhænger af funktioner.
- Mikrokinetisk hentyder til at man ser på de enkelte molekylers bevægelse og reaktion.

### Referencer

- Anders B. Laursen, Isabela Costinela Man, Ole L. Trinhammer, Jan Rossmeisl and Søren Dahl, *The Sabatier principle illustrated by catalytic  $H_2O_2$  decomposition on metal surfaces*, J. Chem. Educ. **2011**, 88 (12), pp 1711–1715. DOI: 10.1021/ed101010x, Webdato: 4. oktober 2011.
- Ole L. Trinhammer mfl., *Designerpartikler forbedrer katalyse*, kap 3 i Anne Hansen (red.), *Nanoteknologiske Horisonter*, DTU 2008, <http://www.nano.dtu.dk/Laerebog.aspx>
- Ib Chorkendorff og Johannes (Hans) W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley 2003, ISBN 3-527-30574-2.