

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalische Chemie für Fortgeschrittene

Sommersemester 2014

Protokoll

Versuch 9

Heterogene Katalyse

Zersetzung von Ameisensäure an Silber

Betreuer: Dipl.-Phys. Ferdinand Stolz

Praktikanten: Mareike Lochas (#####) _____

Toshiki Ishii (#####) _____

Durchführung: 12.06.2014

Protokollabgabe: 25.06.2014

1 Einleitung

Sowohl in der Natur als auch in technischen Prozessen spielt Katalyse eine große Rolle. In diesem Versuch soll die Ag-katalysierte Zersetzung von Ameisensäure zu CO_2 und H_2 untersucht werden. Diese Reaktion ist nicht vergleichbar mit der Zersetzung von Ameisensäure durch H_2SO_4 , bei der CO und H_2O entstehen.

2 Theorie

2.1 Katalyse

Katalyse beschreibt das Phänomen, dass die Gegenwart eines Stoffes die Geschwindigkeit der Reaktionen anderer Stoffe beeinflusst, ohne das Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben. Im engeren Sinn beschreibt Katalyse eine Beschleunigung einer chemischen Reaktion. Katalysatoren können jedoch auch Reaktionen verlangsamen, in diesem Fall wird von negativer Katalyse (Inhibition) gesprochen.

Katalyse beruht darauf, dass der Katalysator durch Bildung von Komplexen (Anlagerungs-, Durchdringungs- oder Adsorptionskomplexe) die Reaktivität einer oder mehrerer an der Reaktion teilnehmender Spezies erhöht und damit die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt.

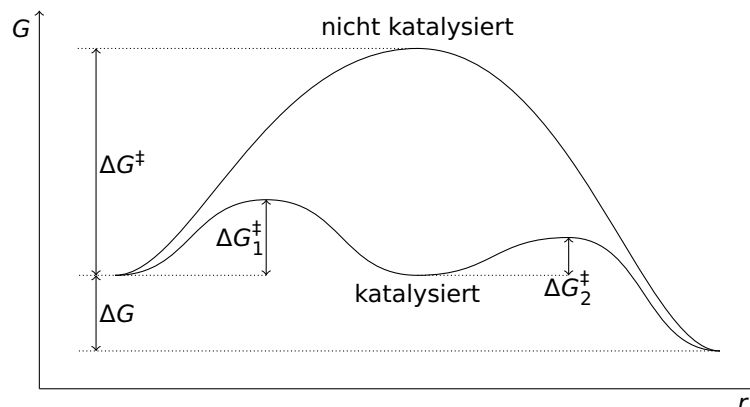


Abbildung 1: Vereinfachtes Energiediagramm einer nicht-katalysierten und einer katalysierten Reaktion. Eigene Zeichnung.

In Abbildung 1 ist zu sehen, dass Katalyse nicht nur mit einer Verringerung der Aktivierungsenergie, sondern auch mit einer veränderten Anzahl der Reaktionsschritte einhergeht. Entscheidend für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist die langsamste Teilreaktion, typischerweise die Reaktion mit der niedrigsten Aktivierungsenergie.

2.2 Heterogene Katalyse

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, in der Reaktanden und Katalysator in derselben (fluiden) Phase vorliegen, befinden sie sich bei der heterogenen Katalyse in unterschiedlichen Phasen. Heterogene Katalyse an porösen Festkörpern spielen eine große Rolle in der technischen Chemie, die

genauen Mechanismen sind jedoch vielfach ungeklärt.

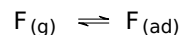
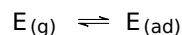
Gemein ist bei allen heterogen katalysierten Reaktionen die Schrittfolge

1. Diffusion der Eduktteilchen zur Oberfläche des Katalysators
2. Diffusion der Eduktteilchen in die Poren des Katalysators
3. Adsorption der (nicht immer aller) Eduktteilchen an die aktiven Zentren des Katalysators
4. Eigentliche Reaktion
5. Desorption der Produktteilchen
6. Diffusion der Produktteilchen aus der Pore
7. Diffusion der Produktteilchen ins Volumen

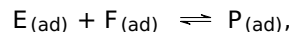
Ist einer der Schritte 1, 2, 6 und 7 geschwindigkeitsbestimmend, so ist die Reaktion diffusionsgehemmt.

2.2.1 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

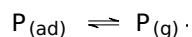
Ein häufig auftretender Reaktionsmechanismus für Reaktionen von Gasen an Feststoffkatalysatoren ist der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus. Es adsorbieren zunächst die Eduktteilchen an den Katalysator



Die adsorbierten Eduktteilchen reagieren dann zum adsorbierten Produkt

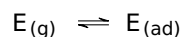


welches schließlich desorbiert:

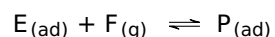


2.2.2 Eley-Rideal-Mechanismus

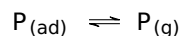
Anders als im LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus adsorbieren im ELEY-RIDEAL-Mechanismus nicht alle an der Reaktion beteiligten Spezies. Nach Adsorption einer Spezies



reagiert diese mit einer anderen Spezies in der Gasphase



Das dabei entstehende adsorbierte Produkt desorbiert dann im letzten Schritt:



Neben diesen beiden Reaktionsmechanismen sind eine Reihe weiterer Mechanismen bekannt. Viele heterogen katalysierte Reaktionen laufen zudem komplex ab und es finden mehrere Schritte hintereinander statt.

2.3 Oberflächenexzess und Bedeckungsgrad

Der Oberflächenexzess Γ_i einer Spezies i gibt die Stoffmenge n_i der adsorbierten Teilchen dieser Spezies bezogen auf den Oberflächeninhalt A an:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (1)$$

Weiterhin ist der Bedeckungsgrad θ_i definiert, der den Anteil der Adsorptionsplätze angibt, der durch Teilchen der Spezies i belegt wird. Es gilt

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_0}, \quad (2)$$

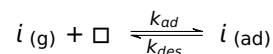
wobei Γ_0 die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze pro Oberfläche des Katalysators angibt; es gilt

$$\Gamma_0 = \Gamma_{\square} + \sum_j \Gamma_j \quad (3)$$

mit der Anzahl der freien Adsorptionsplätze und den Oberflächenexzessen Γ_j aller Spezies j .

2.4 Langmuir-Isotherme

Für die Adsorption einer Spezies i



an die freien Katalysatorplätze \square gelten die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$r_{ad} = k_{ad} \cdot \Gamma_{\square} \cdot p_i \quad (4)$$

$$r_{des} = k_{des} \cdot \Gamma_i \quad (5)$$

Im Gleichgewicht gilt nun

$$r_{ad} = r_{des} \quad (6)$$

und

$$K_{ad,i} = \frac{k_{ad}}{k_{des}} \quad (7)$$

und folglich

$$\begin{aligned} K_{ad,i} &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\square} \cdot p_i} \\ \Gamma_i &= K_{ad,i} \cdot \Gamma_{\square} \cdot p_i \end{aligned} \quad (8)$$

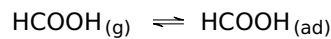
Einsetzen von Gleichung 3 und 8 in Gleichung 2 liefert

$$\begin{aligned} \theta_i &= \frac{K_{ad,i} \cdot \Gamma_{\square} \cdot p_i}{\Gamma_{\square} + \sum_j K_{ad,j} \cdot \Gamma_{\square} \cdot p_j} \\ &= \frac{K_{ad,i} \cdot p_i}{1 + \sum_j K_{ad,j} \cdot p_j} \end{aligned} \quad (9)$$

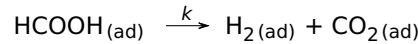
Diese Gleichung ist als LANGMUIR-Adsorptionsisotherme bekannt. Mit ihr lässt sich der Bedeckungsgrad einer Spezies i im Gleichgewicht berechnen. Die Gleichung kann auch verwendet werden, wenn in einer heterogen katalysierten Reaktion die eigentliche Reaktion wesentlich langsamer abläuft als sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

2.5 Mechanismus der untersuchten Reaktion

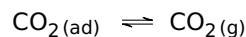
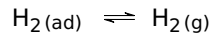
Die Reaktion beginnt mit der Adsorption von HCOOH:



Die adsorbierte Säure zerfällt in einer Reaktion, deren Rückreaktion vernachlässigbar ist:



Die Reaktionsprodukte desorbieren dann wieder nach



2.6 Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von HCOOH ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dn_{\text{HCOOH}}}{dt} = -k \cdot \theta_{\text{HCOOH}} \cdot A, \quad (10)$$

in der A für die Oberfläche des Katalysators (beziehungsweise der Adsorptionsplätze) steht. Da A konstant ist, kann es mit k zu k' zusammengefasst werden:

$$\frac{dn_{\text{HCOOH}}}{dt} = -k' \cdot \theta_{\text{HCOOH}} \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass die eigentliche Zersetzungsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, kann θ_{HCOOH} mit der LANGMUIR-Isotherme berechnet werden und es gilt

$$\frac{dn_{\text{HCOOH}}}{dt} = -k' \cdot \frac{K_{ad,\text{HCOOH}} \cdot p_{\text{HCOOH}}}{1 + K_{ad,\text{HCOOH}} \cdot p_{\text{HCOOH}} + K_{ad,\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} + K_{ad,\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (12)$$

Dabei sind K_{ad,H_2} und K_{ad,CO_2} so klein, dass die entsprechenden Terme vernachlässigt werden können.^[1] Andererseits ist $K_{ad,\text{HCOOH}}$ so groß, dass die Druckabhängigkeit selbst bei Drücken unter 1 bar praktisch keine Rolle mehr spielt.^[1] Es gilt

$$-\frac{dn_{\text{HCOOH}}}{dt} = k' \quad (13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit nur von der Geschwindigkeitskonstante abhängig und kann bei gleichen Bedingungen als konstant angenommen werden. Es gilt damit

$$k'(T) = -\frac{\Delta n_{\text{HCOOH}}}{\Delta t} \quad (14)$$

Es gilt aufgrund der Stöchiometrie

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{HCOOH}} &= -\Delta n_{\text{H}_2} = -\Delta n_{\text{CO}_2} \\ &= -\frac{1}{2} \Delta n_{\text{gas}} \end{aligned} \quad (15)$$

mit der Veränderung der Stoffmenge n_{gas} der gasförmigen Spezies. Unter Vernachlässigung des Volumens der umgesetzten HCOOH (diese wird im Experiment ständig aus der flüssigen Phase nachgeliefert) und unter Annahme idealer Gasbedingungen ergibt sich n_{gas} nach

$$\Delta n_{\text{gas}} = \frac{p \cdot \Delta V_{\text{gas}}}{R \cdot T} \quad (16)$$

mit dem Druck p des Gases, der idealen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T . Eingesetzt in Gleichung 15 und dann in Gleichung 14 ergibt

$$\begin{aligned} k'(T) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{p \cdot \Delta V_{gas}}{R \cdot T \cdot \Delta t} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{p \cdot V_{gas}}{R \cdot T \cdot t} \end{aligned} \quad (17)$$

2.7 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion ergibt sich nach der EYRING-Gleichung, die sich bei kleinen Temperaturintervallen und nicht allzu hohen Temperaturen zur ARRHENIUS-Gleichung

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (18)$$

vereinfacht. Dabei ist k_0 der Stoßfaktor und E_A die Aktivierungsenergie. Eine grafische Auswertung mittels linearer Regression ist in der Form

$$\ln k(T) = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (19)$$

möglich.

2.8 Katalysatoraktivität

Zwecks Vergleichbarkeit wird die Aktivität eines Katalysators in der Regel auf die Masse (spezifische Aktivität), die Oberfläche (Oberflächenaktivität) oder auf die Stoffmenge der aktiven Zentren (Umsatzfrequenz) bezogen.

Die spezifische Aktivität R_m ist gegeben durch

$$R_m = -\frac{1}{m_{kat}} \cdot \frac{dn_{HCOOH}}{dt} \quad (20)$$

und entsprechend Gleichung 13

$$R_m = \frac{k'}{m_{kat}} \quad (21)$$

Die Umsatzfrequenz TOF (*turnover frequency*) ist die umgesetzte Stoffmenge an Edukt pro Zeit, bezogen auf die Stoffmenge an aktiven Zentren. Unter der Annahme, dass jedes Ag-Atom ein aktives Zentrum darstellt (zur Güte dieser Annahme siehe Abschnitt 8.4), ergibt sich für die Ag-katalysierte Zersetzung von HCOOH

$$TOF = -\frac{dn_{HCOOH}}{n_{Ag} \cdot dt} \quad (22)$$

Einsetzen von Gleichung 13 und Ersetzen von n_{Ag} anhand der stöchiometrischen Gleichung $m = n \cdot M$ liefert

$$TOF = \frac{k' \cdot M_{Ag}}{m_{Ag}} \quad (23)$$

3 Durchführung

In einem Rundkolben vorgelegte HCOOH wurde durch Erhitzen in einem Heizpilz über ein thermisch isoliertes Rohr in einen über die Glaswand beheizten Ag-Katalysator überführt. Die aus dem Katalysatorraum strömenden Gase wurden von oben durch einen Intensivkühler geleitet. Die dabei verflüssigte HCOOH wurde zurück in das Siedegefäß geführt. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten wurden über zwei Gaswaschflaschen in einen Seifenblasen-Strömungsmesser geleitet.

Bei sechs Katalysatortemperaturen, die etwa äquidistant über das Intervall 320 K...420 K verteilt waren, wurde jeweils mindestens fünfmal die Zeit bestimmt, innerhalb der ein bestimmtes Volumen an Zersetzungsgasen gebildet wurde.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Zeiten t_i nach denen bei einer gegebenen Katalysatortemperatur ϑ_{kat} (2,59 g Ag-Wolle, linke Apparatur) ein Gasvolumen V_{gas} an HCOOH-Zersetzungsgasen erhalten wurde. Der mit * gekennzeichnete Wert wurde als Ausreißer bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

$\frac{\vartheta_{kat}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{t_1}{\text{s}}$	$\frac{t_2}{\text{s}}$	$\frac{t_3}{\text{s}}$	$\frac{t_4}{\text{s}}$	$\frac{t_5}{\text{s}}$	$\frac{V_{gas}}{\text{mL}}$
320,0	6,10	5,50	5,35	5,72	5,00	20
335,4	7,97	7,56	6,59	6,16	7,00	30
334,9	7,50	6,97	–	–	–	30
361,4	5,78	5,75	6,41	5,56	6,56	30
358,9	5,81	19,25*	6,81	–	–	30
383,1	6,35	5,22	4,87	5,78	5,22	30
383,9	5,41	4,97	5,63	4,78	3,96	30
406,0	5,06	5,25	4,28	4,66	4,28	30
407,0	4,71	4,72	5,15	4,00	4,94	30
424,0	3,60	4,25	4,53	3,75	4,34	30
425,0	3,75	5,32	4,03	–	–	30

5 Auswertung

5.1 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten k' ergeben sich entsprechend Gleichung 17 aus den gemessenen Zeiten t und Volumina V_{gas} . Druck und Temperatur zum Zeitpunkt der Messung sind nicht bekannt. Es wird von 1000 mbar und 298 K ausgegangen. Beispielsweise ergibt sich für den ersten Messwert

$$\begin{aligned}k'(T) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1000 \text{ mbar} \cdot 20 \text{ mL}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 6,10 \text{ s}} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 6,10 \text{ s}}\end{aligned}$$

$$= 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$$

Analog ergeben sich die in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse.

Tabelle 2: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k' für die Temperaturen ϑ (bedingt durch die Art der Auswertung nicht in der Reihenfolge der Messwerte); Angabe der für die grafische Auswertung berechneten Größen. Die mit * gekennzeichnete Werte bezeichnen jeweils die Mediane, die (bis auf die grafische Auswertung) bei allen weiteren Berechnungen verwendet werden.

ϑ °C	$\frac{k'}{10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}$	$\frac{K}{T}$	$\ln \frac{k'}{\text{mol s}^{-1}}$	ϑ °C	$\frac{k'}{10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}$	$\frac{K}{T}$	$\ln \frac{k'}{\text{mol s}^{-1}}$
320,0	8,1	0,00169	-9,42	383,9	15,3	0,00152	-8,79
320,0	7,5	0,00169	-9,49	383,9	12,7	0,00152	-8,97
320,0	7,3*	0,00169	-9,52	383,9	12,2	0,00152	-9,01
320,0	7,1	0,00169	-9,56	383,9	11,2	0,00152	-9,10
320,0	6,6	0,00169	-9,62	383,9	10,8	0,00152	-9,14
334,9	8,7	0,00164	-9,35	406,0	14,1	0,00147	-8,86
334,9	8,1	0,00164	-9,42	406,0	14,1	0,00147	-8,86
335,4	9,8	0,00164	-9,23	406,0	13,0	0,00147	-8,95
335,4	9,2	0,00164	-9,30	406,0	12,0	0,00147	-9,03
335,4	8,6*	0,00164	-9,36	406,0	11,5	0,00147	-9,07
335,4	8,0	0,00164	-9,43	407,0	15,1	0,00147	-8,80
335,4	7,6	0,00164	-9,49	407,0	12,9*	0,00147	-8,96
358,9	10,4*	0,00158	-9,17	407,0	12,8*	0,00147	-8,96
358,9	8,9	0,00158	-9,33	407,0	12,3	0,00147	-9,01
361,4	10,9	0,00158	-9,13	407,0	11,8	0,00147	-9,05
361,4	10,5	0,00158	-9,16	424,0	16,8	0,00143	-8,69
361,4	10,5	0,00158	-9,16	424,0	16,1	0,00143	-8,73
361,4	9,4	0,00158	-9,27	424,0	14,2*	0,00143	-8,86
361,4	9,2	0,00158	-9,29	424,0	13,9	0,00143	-8,88
383,1	12,4	0,00152	-8,99	424,0	13,4	0,00143	-8,92
383,1	11,6*	0,00152	-9,06	425,0	16,1	0,00143	-8,73
383,1	11,6*	0,00152	-9,06	425,0	15,0*	0,00143	-8,80
383,1	10,5	0,00152	-9,16	425,0	11,4	0,00143	-9,08
383,1	9,5	0,00152	-9,26				

5.2 Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Die Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS lässt sich durch lineare Anpassung der Gleichung 19 an die Auftragungen der Daten in Tabelle 2 (Spalten 3 und 4) erhalten. Entsprechend der in Abbildung 2 gezeigten Anpassung wird eine Aktivierungsenergie von

$$E_A = (21,7 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

erhalten. Bei direkter Auftragung (Spalten 1 und 2) ergibt sich bei entsprechender Kurvenanpassung ein vergleichbarer Wert (siehe Abbildung 3).

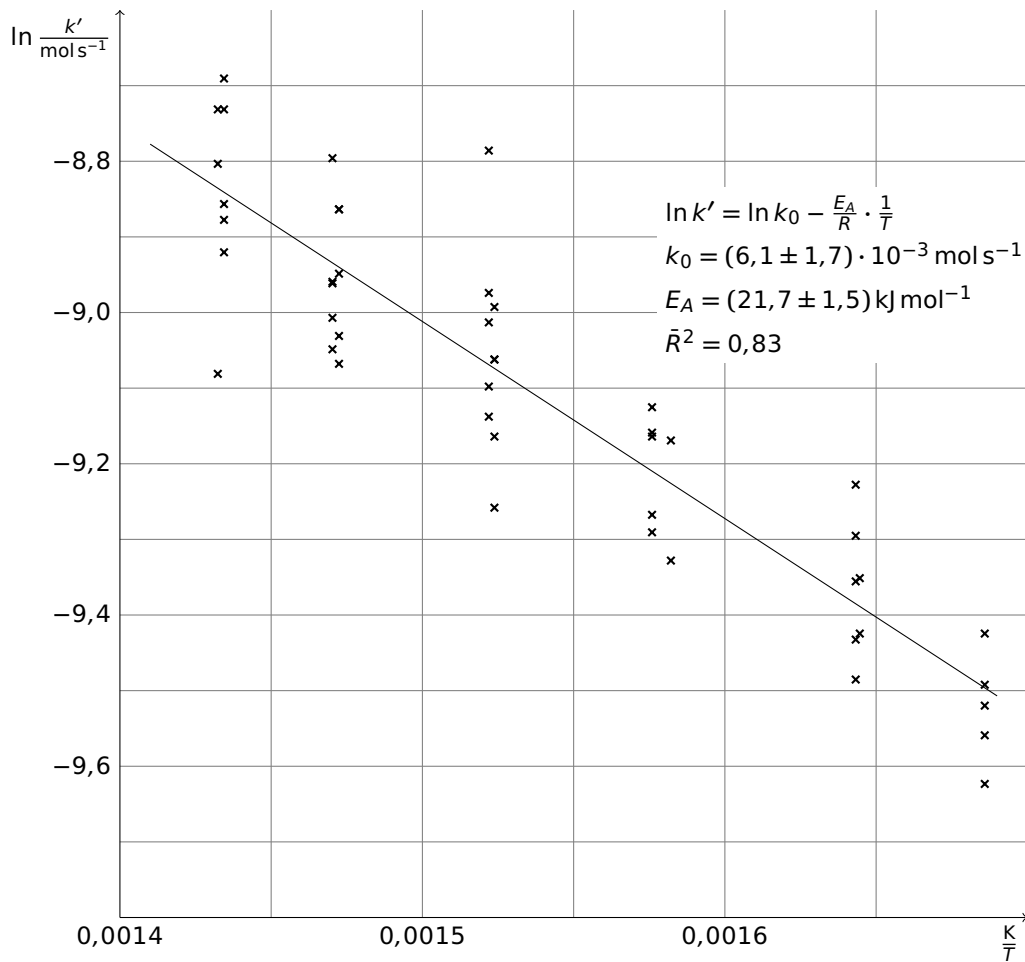


Abbildung 2: Lineare Regression nach der ARRHENIUS-Gleichung für die Zersetzungsreaktion von HCOOH zu H₂ und CO₂ an Ag bei verschiedenen Temperaturen. \bar{R}^2 ist der angepasste Korrelationskoeffizient.

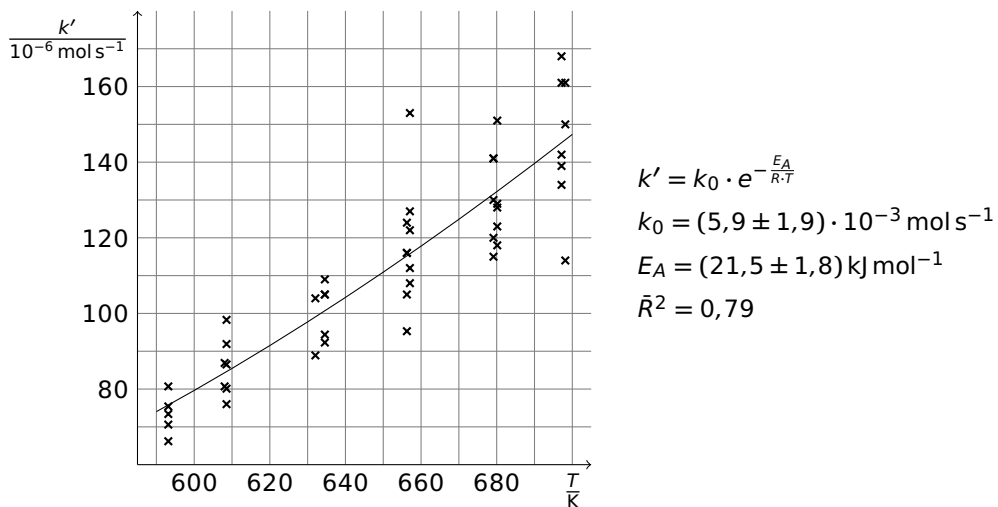


Abbildung 3: Anpassung der ARRHENIUS-Gleichung an die direkte Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit k' gegen die absolute Temperatur T . Fitkurve als schwarze Linie.

5.3 Katalysatoraktivität

Die spezifische Aktivität R_m des Katalysators berechnet sich nach Gleichung 21, die Umsatzfrequenz nach Gleichung 23. Beispielsweise ergibt sich für den Messwert von $k' = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ eine spezifische Aktivität von

$$R_m = \frac{7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}{2,59 \text{ g}} \\ = 0,028 \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

und eine Umsatzfrequenz von

$$TOF = \frac{7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \cdot 107,87 \text{ g mol}^{-1}}{2,59 \text{ g}} \\ = 0,0031 \text{ s}^{-1}$$

Analog ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Werte (für Wertepaare annähernd gleicher Temperatur jeweils berechnet für den Median der k').

Tabelle 3: Für verschiedene Temperaturen berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Umsatzfrequenzen, jeweils aus den Medianen der Messwerte (Werte mit * in Tabelle 1) berechnet.

$\frac{\theta}{^\circ\text{C}}$	$\frac{k'}{10^{-6} \text{ mol s}^{-1}}$	$\frac{R_m}{\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$	$\frac{TOF}{\text{s}^{-1}}$
320,0	73	0,028	0,0031
335,4	86	0,033	0,0036
358,9	104	0,040	0,0043
383,1	116	0,045	0,0048
407,0	128	0,050	0,0053
424,5	146	0,056	0,0061

6 Fehlerbetrachtung

6.1 Fehlerquellen

Die vermutlich größte experimentelle Fehlerquelle lag in der fehlenden Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit. Neben möglichen Diskontinuitäten in der Reaktion selbst waren hierfür auch Undichtigkeiten in der Apparatur verantwortlich. Letztere führten zwischenzeitlich zu rückläufigen Bewegungen der Seifenblasen bis sie durch Nachjustieren der Schlauchklemmen behoben wurden. Aus diesem Grund konnte auch nicht garantiert werden, dass der gesamte Strom an Zersetzungsgasen tatsächlich im Strömungsmesser registriert wurde. Der so zustande gekommene Fehler lässt sich nur schwer quantifizieren. Unter der Annahme, dass er sich hauptsächlich als zufälliger Fehler in der gemessenen Zeit äußert, wird er mit $\pm 0,5 \text{ s}$ abgeschätzt.

Bei der manuellen Registrierung von Volumen und dafür benötigter Zeit kam es sowohl zu Ablesefehlern als auch zu Reaktionszeiten. Beide haben sowohl einen statistischen als auch einen systematischen Anteil, wobei die statistischen Anteile aufgrund der Mehrfachmessung vernachlässigbar sind. Der systematische Fehler durch die Reaktionszeit trat sowohl beim Starten als auch beim Stoppen der Uhr auf, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, sodass er ebenfalls zu vernachlässigen ist.

Der systematische Fehler bei der Volumenbestimmung ist schwierig abzuschätzen, es werden ± 2 mL angenommen.

Temperatur und Druck am Versuchstag sind nicht genau bekannt. Die Bedingungen von 298 K und 1000 mbar sind deshalb nur Schätzwerte. Die geschätzten Fehler betragen ± 3 K und ± 30 mbar.

6.2 Fehlerrechnung

Nach dem GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetz 1. Ordnung gilt für den Gesamtfehler der Reaktionsgeschwindigkeit, die in der Auswertung nach Gleichung 17 berechnet wird:

$$u(k') = u(p) \cdot \left| \frac{\partial k'}{\partial p} \right| + u(V_{gas}) \cdot \left| \frac{\partial k'}{\partial V_{gas}} \right| + u(R) \cdot \left| \frac{\partial k'}{\partial R} \right| + u(T) \cdot \left| \frac{\partial k'}{\partial T} \right| + u(t) \cdot \left| \frac{\partial k'}{\partial t} \right|$$

Bei vernachlässigbarer Unsicherheit von R ergibt sich nach Einsetzen und Vereinfachen

$$u(k') = k' \cdot \left(\frac{u(p)}{p} + \frac{u(V_{gas})}{V} + \frac{u(T)}{T} + \frac{u(t)}{t} \right)$$

Beispielsweise für $k' = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ bei $\vartheta = 320^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned} u(k') &= 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \cdot \left(\frac{\pm 30 \text{ mbar}}{1000 \text{ mbar}} + \frac{\pm 2 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} + \frac{\pm 3 \text{ K}}{298 \text{ K}} + \frac{\pm 0,5 \text{ s}}{5,50 \text{ s}} \right) \\ &= 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \cdot (\pm 24\%) \\ &= \pm 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die anderen in Tabelle 4 angegebenen Fehler.

Der Fehler der nach Gleichung 23 berechneten Umsatzfrequenzen ergibt sich analog nach

$$u(TOF) = u(k') \cdot \left| \frac{\partial TOF}{\partial k'} \right| + u(M_{Ag}) \cdot \left| \frac{\partial TOF}{\partial M_{Ag}} \right| + u(m_{Ag}) \cdot \left| \frac{\partial TOF}{\partial m_{Ag}} \right|$$

Dabei sind die Fehler von M_{Ag} und n_{Ag} vernachlässigbar, sodass

$$u(TOF) = \frac{TOF}{k'} \cdot u(k')$$

Im obigen Beispiel also

$$\begin{aligned} u(TOF) &= \frac{0,0031 \text{ s}^{-1}}{7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}} \cdot (\pm 1,7 \text{ mol s}^{-1}) \\ &= 0,0007 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die anderen in Tabelle 4 angegebenen Fehler.

Auch für die nach Gleichung 21 berechnete spezifische Aktivität ist $u(m_{kat})$ vernachlässigbar, sodass sich die Unsicherheit spezifischen Aktivität nach

$$\begin{aligned} u(R_m) &= u(k') \cdot \left| \frac{\partial R_m}{\partial k'} \right| \\ &= \frac{u(k')}{m_{kat}} \end{aligned}$$

berechnet. Im obigen Beispiel:

$$\begin{aligned} u(TOF) &= \frac{\pm 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}{2,59 \text{ g}} \\ &= \pm 0,007 \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die anderen in Tabelle 4 angegebenen Fehler.

7 Zusammenfassung

Tabelle 4: Für verschiedene Reaktionstemperaturen bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten k' und Umsatzfrequenzen TOF der Zersetzung von $HCOOH$ an Ag sowie die abgeschätzten Fehler $u(k')$ und $u(TOF)$.

$\frac{\theta}{^{\circ}C}$	$\frac{k'}{10^{-6} \text{ mol s}^{-1}}$	$\frac{u(k')}{10^{-6} \text{ mol s}^{-1}}$	$\frac{R_m}{\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$	$\frac{u(R_m)}{\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$	$\frac{TOF}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{u(TOF)}{\text{s}^{-1}}$
320,0	73	± 17	0,028	$\pm 0,007$	0,0031	$\pm 0,0008$
335,4	86	± 16	0,033	$\pm 0,006$	0,0036	$\pm 0,0007$
358,9	104	± 21	0,040	$\pm 0,008$	0,0043	$\pm 0,0009$
383,1	116	± 24	0,045	$\pm 0,009$	0,0048	$\pm 0,0010$
407,0	128	± 28	0,050	$\pm 0,011$	0,0053	$\pm 0,0012$
424,5	146	± 34	0,056	$\pm 0,013$	0,0061	$\pm 0,0014$

Die (scheinbare) Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt $(21,7 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}$.

8 Diskussion

8.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \dots 14,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$. Die Geschwindigkeit der Reaktion verdoppelt sich also bei Erhöhung der Temperatur um etwa 125 K. Diese Beobachtung ist nicht mit der RGT-Regel verträglich, die eine Verdopplung bis Vervielfachung bei Erhöhung der Temperatur um 10 K vorhersagt. Die Abweichung kann damit begründet werden, dass die RGT-Regel einerseits für Reaktionen mit Aktivierungsenergien von $50 \text{ kJ mol}^{-1} \dots 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ gilt und sich andererseits auf den Bereich der Raumtemperatur bezieht. Die vorliegende Reaktion weist dagegen einerseits mit etwa 20 kJ mol^{-1} eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie auf; andererseits wurden Temperaturen untersucht, die die Raumtemperatur wesentlich überschreiten.

8.2 Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie der Reaktion wurde auf etwa 20 kJ mol^{-1} bestimmt. Im Vergleich zu Aktivierungsenergien anderer heterogen katalysierter Reaktionen, die typischerweise über 40 kJ mol^{-1} liegen,^[2] ist dieser Wert sehr gering. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, zu untersuchen, ob die Reaktion möglicherweise diffusionsgehemmt ist.

8.3 Hinweise auf Diffusionslimitierung

Unter Annahme eines Volumens von 100 mL bietet der Katalysatorraum bei den Reaktionstemperaturen Platz für etwa 2 mmol $HCOOH$, welche bei $320^{\circ}C$ in 28 s und bei $425^{\circ}C$ in 12 s umgesetzt werden. Diese Zeiten sind relativ klein, sodass die Annahme der Diffusionslimitierung plausibel erscheint.

Bei vollständig diffusionslimitierten Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Diffusionskoeffizienten, welcher proportional zu $T^{\frac{3}{2}}$ ist. Im untersuchten Temperaturintervall von etwa 600 K. . . 700 K wäre demzufolge nur eine Ver-1,28-fachung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen. Möglicherweise befindet sich die Reaktion im Grenzbereich zwischen diffusionsgehemmter und reaktionskontrollierter Kinetik.

8.4 Umsatzfrequenz

Die bestimmten Umsatzfrequenzen sind mit $0,0031\text{ s}^{-1}$. . . $0,0061\text{ s}^{-1}$ sehr gering. Vermutlich zeigt sich hierin jedoch lediglich eine schlechte Annahme: Die Anzahl der aktiven Zentren wurde mangels genauerer Werte mit der Anzahl der Ag-Atome gleichgesetzt. Da Silberwolfe typischerweise eine Dicke von mehreren hundert Atomlagen aufweist, sind jedoch nur eine Minderheit der Ag-Atome tatsächlich für die aus der Gasphase kommenden HCOOH-Moleküle zugänglich. Der Anteil der aktiven Zentren an der Anzahl zugänglicher Atome liegt dann nochmals nur bei einem Bruchteil. Die tatsächlichen Umsatzfrequenzen sollten somit wesentlich höher liegen und die berechneten Werte sind noch nicht einmal geeignet, die Größenordnung abzuschätzen.

8.5 Vergleich mit anderen Gruppen

Die Gruppe Schröter/Rüdiger hat eine Aktivierungsenergie von $(10,97 \pm 1,49)\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert liegt nur bei etwa der Hälfte des von uns bestimmten. Die Diskrepanz könnte mit dem großen Fehler des Experimentes erklärt werden. Unter Annahme von Diffusionshemmung könnte die Abweichung auch Ausdruck einer unterschiedlichen Geometrie der verwendeten Apparatur sein.

9 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Praktikum Physikalische Chemie für Fortgeschrittene. Versuch 9: Heterogene Katalyse – Zerfall von Ameisensäure an Silber, Fassung vom 14.05.2014 (abgerufen am 11.06.2014). https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/191240/mod_resource/content/2/Vorschriften/Versuchsvorschrift_PCI_HeterogeneKatalyse.pdf
- [2] H. Chu: *Catalyst Fundamentals*. <http://myweb.ncku.edu.tw/~chuhsin/ppt/Advanced%20Air%20Pollution%20Control%20Engineering/01-Catalyst%20Fundamentals.ppt>

Anhang: Originalmessdaten

T C F
 Versuch 9
 12.06.2014
 Mareike Luchas
 Toshiki Ishii

2,59 mg Katalysator

	$\frac{V_{\text{Handel}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{V_{\text{Katalysator}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{t_1}{\text{s}}$	$\frac{t_2}{\text{s}}$	$\frac{t_3}{\text{s}}$	$\frac{t_4}{\text{s}}$	$\frac{t_5}{\text{s}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$
13:40	430	320,0	6,10	5,50	5,35	5,72	5,00	20
13:55	453	335,4	7,97	7,56	6,59	6,16	7,00	30
		334,9	7,50	6,57				30
14:15	485	361,4	5,78	5,75	6,41	5,56	6,56	30
		359,9	5,81	13,25	6,81			30
14:30	512	383,1	6,35	5,22	4,87	5,78	5,22	30
		383,9	5,41	4,97	5,63	4,78	3,96	30
14:50	540	406	5,06	5,25	4,28	4,66	4,28	30
		407	4,71	4,72	5,15	4,00	4,94	30
15:05	565	424	3,60	4,25	4,53	3,75	4,34	30
		425	3,75	5,32	4,03			