

# CO-Oxydation auf Platin

---

## 1. CO-Oxydation

Katalysator: - ist jeder Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne im Endprodukt zu erscheinen (herabsetzen der Aktivierungsenergie – sonst T größer)

Chemisorption: Atome an Oberfläche haben weniger Nachbarn und können daher Bindungen eingehen bestehende Verbindungen werden dabei modifiziert oder sogar gebrochen (dissoziativ) so gebildete Oberflächenspezies können von einer Stelle zu einer benachbarten springen und dort mit einer anderen Spezies reagieren die dabei entstehenden Produktmoleküle verlassen dann die Oberfläche (Desorption)

Lennard-Jones-Potential: Wechselwirkung zwischen Atomen (Energie gegen Abstand)

$A_{2,ad}$  – gebundenes Molekül,  $2A_{ad}$  – als 2 Atome gebunden

$A_2$  – freies Molekül,  $E_{diss}$  – Dissoziationsenergie (Trennung  $A_2$ )

Schnittpunkt = Aktivierungsenergie für dissoziative Chemisorption

Autoabgaskatalysator: würde vollständig von CO bedeckt sein, wenn konstanter CO und  $O_2$  Strom

→ würde  $O_2$  Adsorption verhindern und so die Reaktion verhindern

→ ausreichend hohe Temperatur wird eingestellt ( $\geq 450K$ ), damit CO kontinuierlich desorbiert und  $O_2$  an die Stelle treten kann

→ deshalb funktioniert er üblicherweise bei Kälte nicht

Produktionsgeschwindigkeit hängt üblicherweise von Temperatur und den Partialdrücken von CO und Sauerstoff ab

Kann aber auch zu zeitlichen Oszillationen kommen

$E_{LH}$  – Aktivierungsenergie (Langmuir – Hinshelwood – Mechanismus)

Woher kommen diese?

## 2. Nichtlineare DGL

- Analoges Beispiel ist das Jäger-Beute Verhalten (Hase und Luchs)
- Variation der Populationszahlen kann mittels zweier gekoppelter nichtlinearer DGL näherungsweise beschrieben werden
- ebenso verhält es sich auch bei der CO-Oxydation, wenn auch komplizierter

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_k, B) \quad i = 1, 2, \dots, f \quad f - \text{Freiheitsgrade}, B - \text{Bedingungskomplex}$$

Bedingung stationäre Lösungen (gewisse Zeit ist Struktur aufrecht erhalten)

$$f_i(X_k, B) = 0$$

- fasst man die Lösungen von  $X_i$  als Punkte im Phasenraum auf, beschreibt  $X(t) = \{X_1(t), X_2(t), \dots\}$  eine Trajektorie
  - Verlauf charakterisiert die zeitliche Entwicklung der Lösung
  - stationäre Zustände entsprechen dann zeitlich fixierten Punkten (singuläre Punkte)

lineares System:

$$f_i = \sum_{k=1}^f a_{ik} X_k + b_i$$

- für den stationären Zustand gibt es eine eindeutige Lösung des Systems, wenn die Determinante ungleich 0 ist
- $X_i^{(0)}$  muss mit  $B^{(0)}$  mit dem Gleichgewichtszustand übereinstimmen
- bei einer nichtlinearen Funktion  $f_i$  der Variablen  $X_k$  existieren in der Regel mehrere physikalisch sinnvolle Lösungen, die verschiedene stationäre Zustände beschreiben
- da alle physikalischen Größen Schwankungen unterworfen sind, werden die Zustände bevorzugt realisiert, die stabil gegenüber diesen Schwankungen sind

asymptotische Stabilität:

$$X_i(t) = X_i^{(s)} + \delta X_i \quad X_i^{(s)} - \text{stationärer Wert}$$

- liegt vor, wenn eine zur Zeit  $t=t_0$  vorliegende Schwankung ( $\neq 0$ ) nach einer gewissen Zeit  $(t-t_0) \gg \tau$  ( $\tau$  - Relaxationszeit) spontan abklingt oder generell stabil, wenn sich die Schwankung nicht aufschaukelt, sondern in gewissen Grenzen bleibt (Kriterium im Sinne von Ljapunow)

$$|\delta X_i(t)| = |X_i(t) - X_i^{(s)}| \rightarrow 0 \quad \text{für } t \rightarrow \infty$$

- bei einer Aufschaukelung der Amplitude (Amplifikation) liegt eine Instabilität vor
  - stationärer Ausgangszustand wird spontan verlassen
  - kommt erst wieder zur Ruhe, wenn es einen benachbarten stationären und stabilen Zustand erreicht hat

Trajektorien:

- ist  $t > t_0$  spricht man von einer positiven Halbtrajektorie, bei  $t < t_0$  von einer negativen
- mit Ausnahme singulärer Punkte erfüllen die DGL der Trajektorien eine Eindeutigkeitsbedingung
  - durch einen beliebigen regulären Punkt geht also nur eine Trajektorie
  - besitzt eine Halbtrajektorie für  $t \rightarrow \pm\infty$  einen Limespunkt, so entspricht dies einer singulären Stelle
- außer Trajektorien mit Anfang und Ende gibt es noch geschlossene (entsprechen periodischen Bewegungen – Ellipse im Phasenraum bei der Bewegung des harmonischen Oszillators)

- besondere Form sind Grenzyklen, bei der alle Trajektorien in der Nachbarschaft Spiralen sind, die sich auf sie hin winden
  - stabiler Grenzyklus, wenn sich eine positive Halbtrajektorie aufwindet
  - negativer bei Aufwinden einer negativen Halbtrajektorie

1 Freiheitsgrad:

$$\frac{dX}{dt} = f(X)$$

stationäre Lösungen:

$$f(X^{(s)}) = 0$$

Stabilitätsuntersuchung (kleine Abweichungen von der Gleichgewichtslage):

$$\delta(t) = X(t) - X^{(s)}$$

Dynamik der Trajektorie an dem Punkt:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{d}{dt}(X(t) - X^{(s)}) = \frac{dX}{dt} = f(X) = f(X^{(s)} + \delta)$$

Taylorentwicklung um  $X^{(s)}$ :

$$\frac{d\delta}{dt} = f(X^{(s)}) + (X^{(s)} + \delta - X^{(s)}) \cdot f'(X^{(s)}) + \frac{(X^{(s)} + \delta - X^{(s)})^2}{2} f''(X^{(s)}) + \dots$$

lineare Näherung und  $f(X^{(s)}) = 0$ :

$$\frac{d\delta}{dt} = p\delta \quad p = f'(X^{(s)})$$

Lösung:

$$\delta(t) = \delta(0)e^{pt}$$

Ljapunow:

$$|\delta(t)| = |\delta(0)e^{pt}| \rightarrow 0 \quad \text{für } t \rightarrow \infty$$

→ Lösung ist für  $p < 0$  asymptotisch stabil und für  $p > 0$  instabil, für  $p = 0$  genauere Betrachtung vonnöten

→ nur die beiden Standard-situationen: exponentielles Abklingen der Abweichung vom stationären Zustand und exponentielles Anwachsen

2 Freiheitsgrade:

$$\frac{dX_1}{dt} = f_1(X_1, X_2) \quad \frac{dX_2}{dt} = f_2(X_1, X_2)$$

stationäre Lösungen:

$$f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0 \quad f_2(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0$$

Stabilitätsuntersuchung:

$$\delta_1 = X_1 - X_1^{(s)} \quad \delta_2 = X_2 - X_2^{(s)}$$

Dynamik:

$$\frac{d\delta_1}{dt} = f_1(X_1^{(s)} + \delta_1, X_2^{(s)} + \delta_2) \quad \frac{d\delta_2}{dt} = f_2(X_1^{(s)} + \delta_1, X_2^{(s)} + \delta_2)$$

Taylorentwicklung um  $(X_1^{(s)}, X_2^{(s)})$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\delta_1}{dt} = & f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) + (X_1^{(s)} + \delta_1 - X_1^{(s)}) \cdot \frac{\partial}{\partial X_1} f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) \\ & + (X_2^{(s)} + \delta_2 - X_2^{(s)}) \cdot \frac{\partial}{\partial X_2} f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) + \dots \end{aligned}$$

lineare Näherung:

$$\frac{d\delta_1}{dt} = a_{11}\delta_1 + a_{12}\delta_2 \quad \frac{d\delta_2}{dt} = a_{21}\delta_1 + a_{22}\delta_2$$

$$a_{12} = \frac{\partial}{\partial X_2} f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)})$$

Lösung des Exponentialansatzes  $\delta_i(t) \sim e^{pt}$  über charakteristische Gleichung:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - p & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - p \end{vmatrix} = p^2 - (a_{11} + a_{22})p + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0$$

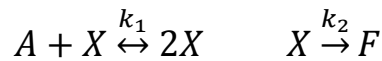
Lösungen:

$$\delta_1(t) = A_{11}e^{p_1 t} + A_{12}e^{p_2 t} \quad \delta_2(t) = A_{21}e^{p_1 t} + A_{22}e^{p_2 t}$$

→ Art des Gleichgewichtspunktes hängt vom Charakter von  $p_1$  und  $p_2$  ab

- beide sind reell und negativ (stabiler Knoten – Annäherung durch aperiodisch gedämpfte Bewegung)
- beide sind reell und positiv (instabiler Knoten – Entfernung durch aperiodisch selbsterregte Bewegung)
- beide sind komplex und haben negative Realteile (stabiler Strudel – gedämpfte periodische Schwingung)
- beide sind komplex und haben positive Realteile (instabiler Strudel – periodische Schwingung mit anwachsender Amplitude)
- beide sind reell und besitzen verschiedene Vorzeichen (instabiler Sattel – Entfernung vom zentralen Gleichgewichtszustand in vorgegebener Richtung bei geringer Abweichung)
- beide sind rein imaginär (stabiler Wirbel – ungedämpfte Schwingung)

### 3. Beispiel



$$\dot{C} = k_1 C_A C - k_2 C - k_{-1} C^2$$

stationäre Zustände:

$$C^{(0)} = 0 \quad C^{(1)} = \frac{k_1 C_A - k_2}{k_{-1}} \text{ für } C_A > \frac{k_2}{k_1}$$

Stabilität:

$$p = -2k_{-1}C^{(s)} + k_1 C_A - k_2$$

$$C^{(0)} - \text{ stabil für } C_A < \frac{k_2}{k_1}$$

$$C^{(0)} - \text{ instabil für } C_A > \frac{k_2}{k_1}$$

$$C^{(1)} - \text{ stabil für } C_A < \frac{k_2}{k_1}$$

- hat Komponente A nur eine geringe Konzentration, ist der stationäre Zustand  $C^{(0)}$  stabil
- oberhalb des kritischen Werts wird dieser aber instabil (kleine Schwankung klingt nicht mehr ab, sondern schaukelt sich auf)
  - exponentielles Anwachsen, das in einem Grenzwert einmündet

### 4. Ausblick auf die Lösung

- normalerweise 1x2 Struktur - geringere Adsorptionsenergie für die Chemisorption von Co als bei 1x1
  - lokale Umwandlungen von 1x2 -> 1x1, sobald CO-Konzentration größer als 0.2 Monoschichten
  - Haftkoeffizient für dissoziative Bedeckung von  $O_2$  bei 1x1 um 50% größer

DGL:

$$\dot{u} = p_{CO} \kappa_C S_C \left( 1 - \left( \frac{u}{u_s} \right)^q \right) - k_d u - k_r u v$$

$$\dot{v} = p_{O_2} \kappa_O S_O \left( 1 - \frac{u}{u_s} - \left( \frac{v}{v_s} \right)^2 \right) - k_r u v$$

$u, v$  – CO/O<sub>2</sub> Konzentration

$\kappa$  – Auftreffrate auf Oberfläche nach Gastheorie

$s$  – Haftkoeffizient

$u_s, v_s$  – Sättigung

$k_r$  – Reaktionsrate

$k_d$  – Desorbtratesrate CO

– Auftreffrate auf Oberfläche nach Gastheorie

- dunklere Bereiche = O, hellere = CO

## 5. Quellen

- Angewandte Chemie Volume 120 Issue 19  
(Gerhard Ertl)
- Reactions at Solid Surfaces  
(Gerhard Ertl)
- Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen  
(Werner Ebeling)
- Selbstorganisation in der Zeit  
(W. Ebeling, Harald Engel, Hanspeter Herzel)
- Physik der Evolutionsprozesse  
(W. Ebeling, Andreas Engel, Rainer Feistel)