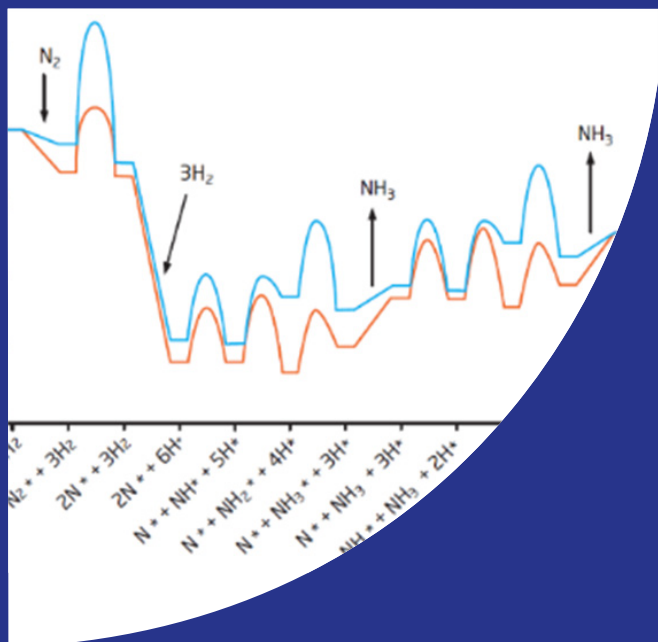
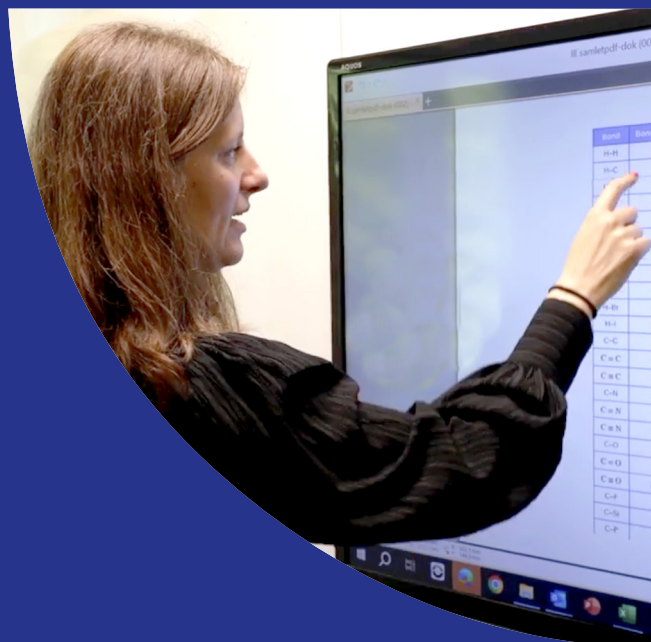
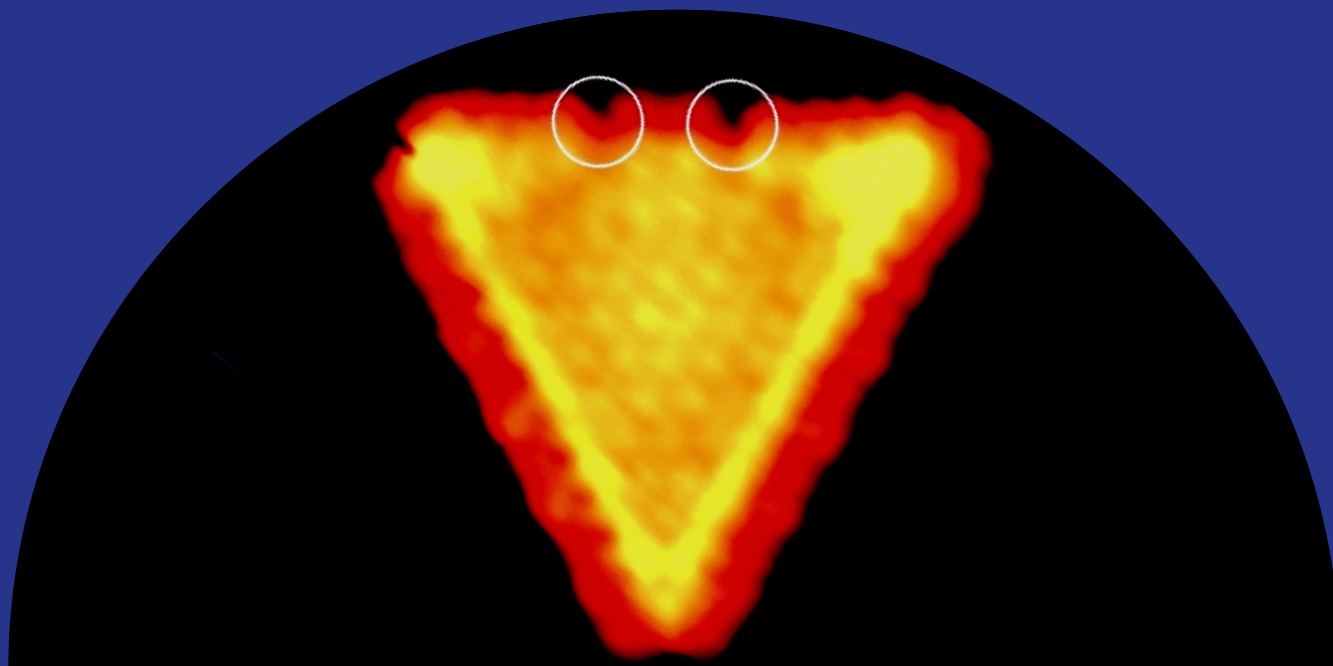


Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe



Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe

Undervisnings og Projektmaterialer
til filmen

Mads Leth (red.), Bjørn Grøn og Olav Lyndrup

© 2020 Konceptet: *Træk virksomhederne ind i undervisningen* tilhører forfatterne til lærebogssystemet *Hvad er matematik?* Bjørn Grøn, Bodil Bruun og Olav Lyndrup.
© 2025 undervisningsmaterialer til filmen *Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe* er produceret af *HEM – Produktion og Formidling*.

Grafisk koncept: Ulla Korgaard, Designeriet.

Filmene og de tilhørende projektmaterialer hostes af Lindhardt og Ringhof / Praxis på websitet: [Træk virksomhederne ind i undervisningen \(praxis.dk\)](https://praxis.dk)

Filmene og de tilhørende projektmaterialer kan frit downloades og anvendes til selvstudium og i undervisningen. Hverken film eller projektmaterialer må gøres til genstand for kommerciel udnyttelse. Henvendelser om materialerne kan rettes til Bjørn Grøn: bjgro1@gmail.com.

Undervisningsmaterialer til filmen *Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe*.
Forfattere: Mads Leth (red.), Bjørn Grøn og Olav Lyndrup

Vi har forsøgt at finde eventuelle rettighedsindehavere, som kan tilkomme honorar i henhold til loven om ophavsret. Skulle der mod forventning være rettighedsindehavere, som måtte have krav på vederlag, vil dette blive håndteret, som om der var indgået en aftale.

Projektet *Træk virksomhederne ind i undervisningen* er forankret på Rysensteen Gymnasium.
Film og tilhørende materialer er produceret med støtte fra Novo Nordisk Fonden

Indholdsfortegnelse

0. Indledning	5
1. Ammoniaksyntesen	6
1.1 Kunstgødning, fødevarerproduktion og befolkningstal	8
1.2 Bindingsregnskab for ammoniaksyntesen	10
1.3 Katalyse og katalytiske processer	12
1.4 Reaktionsmekanisme for ammoniaksyntesen	14
1.5 Ammoniak og Power to X	15
2. Katalysatorer, krystaller og nanopartikler	17
2.1 Metaller og krystaller	18
2.2 Katalysen foregår på kanterne	22
3. Elektronmikroskopet – at se med elektroner	25
3.1 Kvantemekanik	27
3.2 de Broglies bølgelængde-formel – klassisk	28
3.3 Den specielle relativitetsteori	32
3.4 Den relativistiske version af de Broglies formel	40
4. Lineær algebra og afstemning af kemiske reaktionsligninger	45
4.1 Støkiometri på kemiske reaktionsligninger	46
4.2 Gauss elimination på ammoniaksyntesen	46
4.3 Grafisk illustration af løsningen	48
4.4 Generalisering af Gauss elimination på 2 ligninger med 3 ubekendte	49
4.5 Symmetriske ligninger i 2 dimensioner	51
4.6 Symmetriske ligninger i 3 dimensioner	52
4.7 Symmetriske ligninger i højere dimensioner	54
5. Reaktionskinetik	57
5.1 Definition af reaktionshastighed	58
5.2 Hastighedsudtryk og reaktionsorden	60
5.3 Temperatures betydning - Arrheniusligningen	69
5.4 Katalysatorens betydning	73
6. Teorien bag Arrheniusligningen	75
6.1 Kemiske processer	76
6.2 Idealgasligningen og Boltzmanns konstant	80
6.3 Boltzmann-fordelingen og Arrhenius	84
6.4 Sandsynligheden for kollision	87
7. Vindenergi, strøm og Nernst-ligningen	90
7.1 Produktion af strøm med vindenergi	91
7.2 Nernst-ligningen for basisk elektrolyse af vand	93
7.3 Nernst-ligningen for ammoniaksyntesen	94
7.4 Simplificeret version af Nernst-ligningen	96
8. Statistik og strømafbrydelser i Europa	97

0. Indledning

I projektet *Træk virksomhederne ind i undervisningen* bliver der produceret 12 film med tilhørende undervisningsmaterialer til hver film. Det foreliggende er skrevet i tilknytning til filmen **Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe**. Enkelte steder opfordres til at se korte sekvenser i filmen, men hovedparten af materialet kan sagtens anvendes uafhængigt af filmen. Så man behøver ikke have filmen kørende, mens man arbejder med de matematiske problemer. Som alle film i serien er også denne produceret med henblik på, at alle elever på et hold vil kunne følge med og forstå, hvad der foregår. Med undervisningsmaterialerne er det anderledes: Nogle kapitler kan man arbejde med på indledende niveauer, andre kræver mere viden, træning og erfaring.

Materialet er opdelt i en række kapitler, der kan gennemgås hver for sig. Det enkelte kapitel bygger således ikke på de foregående. Med symboler er det markeret, at dette kapitel eller afsnit kan man arbejde med, når man er på pågældende niveau. Man kan naturligvis også have glæde af at se et stof på nye måder, selv om man selv nu befinder sig på et lidt højere niveau. Og man kan prøve at udfordre sig selv ved at gå i krig med et emne og øvelser, der er markeret til et højere niveau end ens eget. Niveauerne er markeret med symbolerne:

 9. klasse og 1.g	 Slut 1.g og 2.g	 3.g
--	---	---

Gå selv på opdagelse: Du vil finde mange forslag til mindre projekter som afleveringsopgaver, til SRP'er og til at eleverne kan arbejde eksperimenterende med stoffet. Emner som *ligningssystemer* indgår i filmen på et grundlæggende niveau. I kapitlet om *støkiometri* løfter vi det op og demonstrerer styrken i fx Gauss metode.

Arrhenius-ligningen behandles både praktisk og teoretisk, og det sidste er ikke behandlet på dansk andre steder. Ligeledes er kapitlet om Nernst-ligningen unikt, og vil kunne give grundlag for nye emner til SRP.

Film og materialer er til fri download og anvendelse i undervisning og selvstudier. Bliver undervisningsmaterialet downloadet og dele af det kopieret, skal der angives kilde.

Forkortelsen HEM står for lærebogssystemet: *Hvad er matematik?* Fra HEM's website: [Hvad er matematik - LRU.dk \(praxis.dk\)](http://Hvad%20er%20matematik%20-%20LRU.dk%20(praxis.dk)) kan der bla. frit hentes mange projekter.

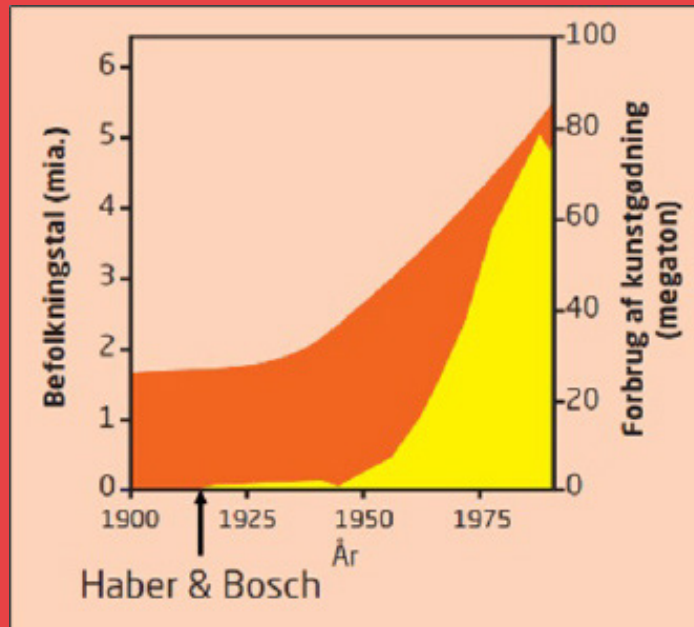
Hvor der er markeret **Link til 7** (og andre tal) angives, at her kan der hentes ekstra materialer ind. Disse tilgås via website for filmen. Find nummeret og klik.

Vi vil meget gerne have feedback med kommentarer og forslag, der kan forbedre de kommende samlinger af undervisningsmaterialer.

Film og undervisningsmaterialer produceres med støtte fra Novo Nordisk Fonden.

1.

Ammoniaksyntesen



Kemiske reaktioner har til alle tider haft afgørende betydning i naturens kredsløb og vores hverdag og for samfundets økonomiske og teknologiske udvikling. Planternes oxygendannende fotosyntese, dyr og menneskers respiration, organiske forrådnelsesprocesser, afbrænding af fossile brændsler, dannelse af plastic ud fra råolie, syntese af lægemidler og elektrokemiske reaktioner i batterier er blot nogle få vigtige eksempler.

I løbet af de sidste 100 år er verdens befolkningstal vokset fra 2 milliarder til mere end 8 milliarder – mere end en firedobling! En så voldsom populationsvækst har kun været mulig fordi, der i stor udstrækning har været mad nok til at brødføde befolkningen, hvilket blandt andet skyldes en katalysereaktion, som blev opdaget i 1909: ammoniaksyntesen.

1. Ammoniaksyntesen

I dette kapitel får du lidt af fortællingen om én af de allervigtigste kemiske reaktioner i hele menneskehedens historie, nemlig ammoniaksyntesen, dvs. fremstillingen af ammoniak (NH_3) ud fra dihydrogen (H_2) samt atmosfærens dinitrogen (N_2). Ammoniaksyntesen blev opdaget helt tilbage i starten af 1900-tallet, men processens betydning for både verdens befolkningstal den dag i dag og udviklingen af industrielle katalysatorer er helt uvurderlig, og så spiller den kemiske forbindelse ammoniak også en rolle i Power to X teknologien.

1.1 Kunstgødning, fødevareproduktion og befolkningstal

Kvælstof eller dinitrogen (N_2), som er det korrekte kemiske navn, udgør mere end 78% af den atmosfæriske luft på jorden. Selve grundstoffet Nitrogen (N) er blandt andet en vigtig bestanddel af de aminosyrer og proteiner, som levende væsner består af, men uheldigvis er hverken dyr eller planter i stand til at optage N_2 -gas direkte fra atmosfæren. Mennesker og dyr får nitrogen via kosten i form af proteiner, hvorimod planter får grundstoffet fra naturlige forekomster af ammoniak (NH_3) og næringssalte som ammonium (NH_4^+), nitrat (NO_3^-) og nitrit (NO_2^-), som optages fra jorden via planternes rødder.

En begrænsende faktor for planters vækst er derfor jordens indhold af disse næringsstoffer. I landbruget tilfører man i dag kvælstof til jorden ved enten at sprede gylle, som indeholder urinstof ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) eller vha. kunstgødning, som indeholder de nødvendige næringsstoffer. I starten af 1900-tallet var kunstgødning endnu ikke opfundet, så praktisk taget al gødning stammede fra enten gylle eller fra guano også kaldet chilesalpeter (ionforbindelsen NaNO_3), som man fik fra ekskrementer fra fugle og flagermus aflejret på klippeformationer primært ud for Nord- og Sydamerikas vestkyst.



Gyllespredning på mark

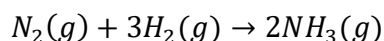
Kilde: <https://pxhere.com/da/photo/811754>



"Guanobjerg" ved den canadiske vestkyst

Kilde: <https://flickr.com/photos/99326392@N00/19934445716>

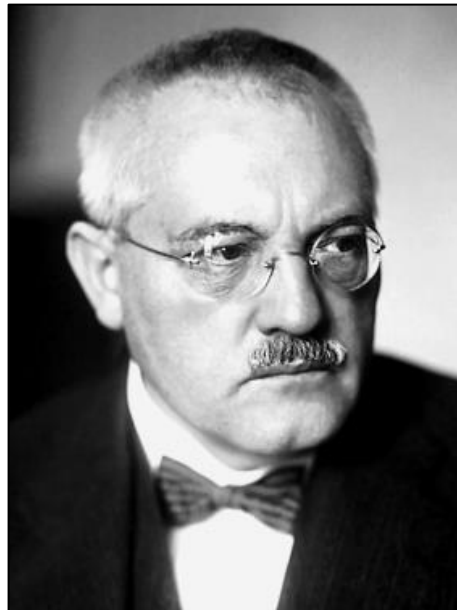
Derfor var det intet mindre end revolutionerende, da den tyske kemiker Fritz Haber i 1909 opfandt en metode til syntetisk fremstilling af ammoniak ud fra dihydrogen og dinitrogen ved hjælp af katalyse og højt tryk:



Habers opfindelse blev opkøbt af firmaet BASF og processen blev skaleret op til industrielt brug i 1913 af en anden tysk kemiker, Carl Bosch. Metoden kaldes derfor i dag for Haber-Bosch syntesen. De to kemikere modtog senere nobelprisen i kemi for deres banebrydende arbejde.



Fritz Haber (1868-1934)



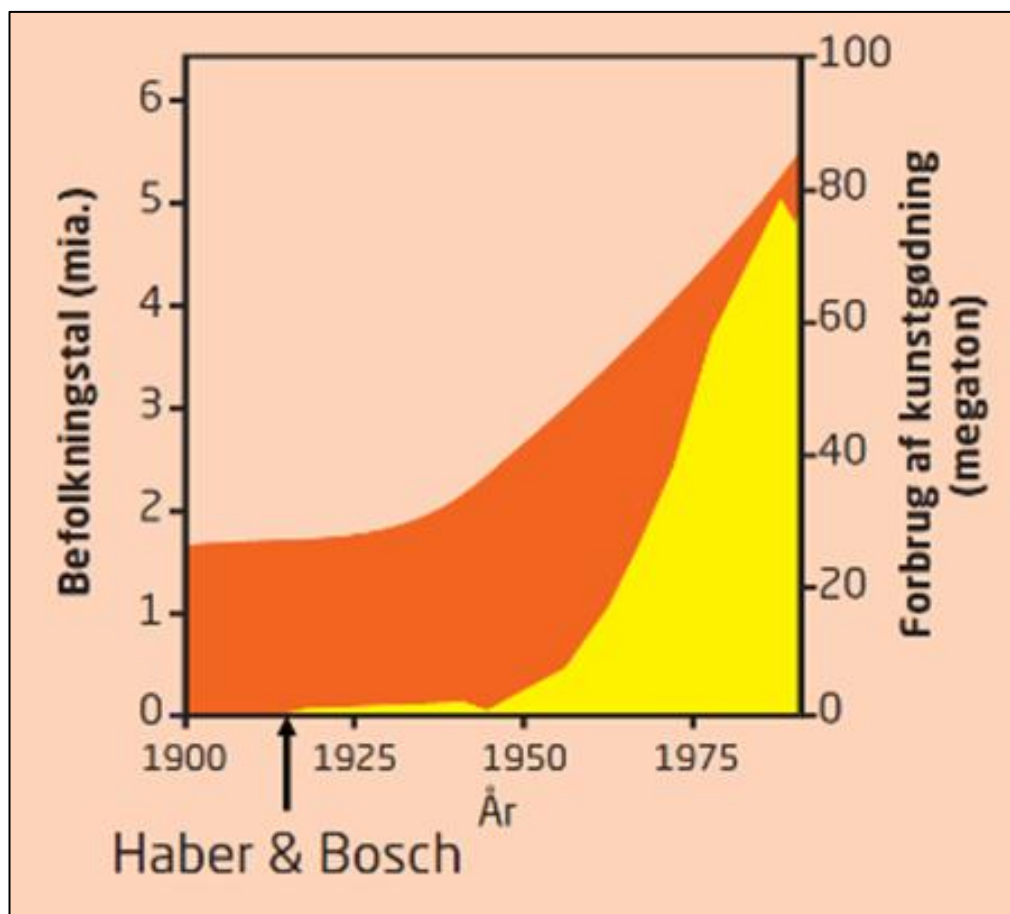
Carl Bosch (1874-1940)

Siden tiden efter første verdenskrig og frem til i dag fremstilles stort set al kunstgødning i verden ud fra processer, der er baseret på ammoniak lavet ved Haber-Bosch syntesen, så det er helt umuligt at forestille sig, hvordan verden ville have set ud, hvis ikke den var blevet opfundet. Forskere har estimeret, at op mod en tredjedel af den årlige fødevareproduktion i verden benytter sig af ammoniak fra Haber-Bosch syntesen, og at denne fødevaremængde brødføder næsten halvdelen af jorden befolkning¹. Ammoniaksyntesen må derfor siges at være intet mindre end en triumf i kampen mod sult.

Øvelse 1.1

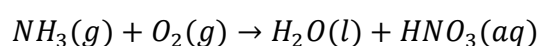
- a) Grafen herunder illustrerer den verdenshistoriske betydning af Haber-Bosch syntesen. Forklar figuren for din klassekammerat. Hvad er der på grafens akser? Hvilke tendenser ser man?
- b) Hvorfor ser det ud til, at forbruget af kunstgødning først for alvor tager fat omkring 1950? Hvorfor tror du, at verdensforbruget af kunstgødning ser ud til at falde lidt i tiden efter år 2000?
- c) Hvordan tror du, at verdens befolkningstal ville se ud, hvis Haber-Bosch syntesen aldrig var blevet opfundet?

¹ <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-fritz-haber-and-carl-bosch-feed-the-world/>



Øvelse 1.2

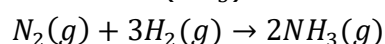
Fritz Habers og Carl Boschs opdagelse blev i tiden omkring første verdenskrig også brugt til mindre fredelige formål, da ammoniak kan omdannes til salpetersyre (HNO_3)), der f.eks. kan benyttes til fremstilling af sprængstoffer. Omdannelsen af ammoniak til salpetersyre sker ved følgende katalytiske proces:



- Prøv om du kan afstemme reaktionen ovenfor. Du skal have det samme antal grundstofatomer på begge sider af reaktionspilen.
- Undersøg på internettet hvordan Fritz Haber og Carl Bosch medvirkede i det tyske produktionsapparat under første verdenskrig. Hvad skete der med dem senere hen?

1.2 Bindingsregnskab for ammoniaksyntesen

Dinitrogen-gas (N_2) og dihydrogen-gas (H_2) reagerer ikke bare spontant med hinanden og danner ammoniak (NH_3):



Det skyldes blandt andet den relativt stærke trippelbinding, vi finder i dinitrogenmolekylet N_2 : $N \equiv N$.

For at gennemføre ammoniaksyntesen skal vi bryde denne trippelbinding. Desuden skal der brydes tre H-H enkeltbindinger, én i hvert af de tre H_2 -molekyler. Til gengæld får vi i syntesen dannet 6 N-H enkeltbindinger, tre i hvert NH_3 -molekyle.

Generelt koster det energi at bryde kemiske bindinger, hvorimod man får energi ud af at danne kemiske bindinger.

Øvelse 1.3

Herunder er vist en tabel med styrken af nogle forskellige kemiske bindinger. Enheden for bindingsstyrke er $\frac{kJ}{mol}$.

Table 1: Average Bond Energies (kJ/mol)							
Single Bonds				Multiple Bonds			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C = C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C $\equiv$ C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O = O	495
H—Br	363	N—Cl	200			C = O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—H	347	C $\equiv$ O	1072
		N—O	201	S—F	327	N = O	607
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253	N = N	418
C—C	347	O—O	146	S—Br	218	N $\equiv$ N	941
C—N	305	O—F	190	S—S	266	C $\equiv$ N	891
C—O	358	O—Cl	203			C = N	615
C—F	485	O—I	234	Si—Si	340		
C—Cl	339			Si—H	393		
C—Br	276	F—F	154	Si—C	360		
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	452		
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

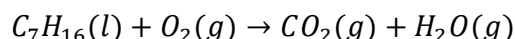
*C $\equiv$ O(CO₂) = 799

Kilde: <https://chem.libretexts.org/>

- Hvor meget energi koster det i alt at bryde en $N \equiv N$ trippelbinding og 3 $H - H$ enkeltbindinger?
- Hvor meget energi får man ved at danne 6 $N - H$ enkeltbindinger?
- Hvordan ser det samlede kemiske energiregnskab for ammoniaksyntesen ud? Får man energi ud af det, eller koster det energi?

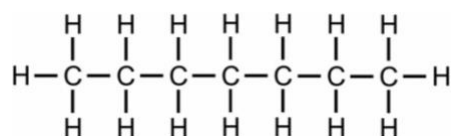
Øvelse 1.4

Den fuldstændige forbrænding af forbindelsen heptan (C_7H_{16}), der er en vigtig bestanddel af benzin kan illustreres med følgende reaktion:



- a) Afstem reaktionen, så der er det samme antal grundstofatomer på begge sider af reaktionspilen.

Rensebenzin (C_7H_{16}) består udelukkende af C-H enkeltbindinger og C-C enkeltbindinger. Strukturformlen for forbindelsen kan tegnes således:



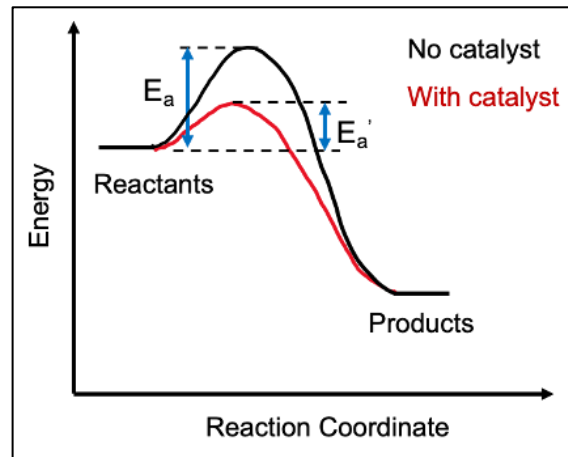
- b) Hvor mange C-H enkeltbindinger skal der brydes i alt? Hvor mange C-C enkeltbindinger skal der brydes i alt?
- c) Dioxygen består af $O = O$ dobbeltbindinger. Hvor mange af disse skal der brydes i alt?
- d) Et CO_2 -molekyle består af to $C = O$ dobbeltbindinger. Hvor mange af disse får vi dannet i alt?
- e) Et H_2O -molekyle består af to $H - O$ enkeltbindinger. Hvor mange af disse får vi dannet i alt?
- f) Vis, at det samlet set koster $14135 \frac{kJ}{mol}$ at bryde de ønskede bindinger.
- g) Vis, at vi samlet set opnår $18658 \frac{kJ}{mol}$ ved at danne de ønskede bindinger, så det samlede energiregnskab derved bliver en gevinst på $4523 \frac{kJ}{mol}$.

1.3 Katalyse og katalytiske processer

I øvelse 1.3 ovenfor fik du måske regnet dig frem til, at der er en energimæssig gevinst ved ammoniaksyntesen: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, men som nævnt forløber processen ikke bare uden videre. Det skyldes, at reaktionen har en såkaldt aktiveringsenergi, dvs. en barriere der skal overvindes, før molekylerne reagerer med hinanden. Barrieren kan overvindes på forskellige måder. Man kan blandt andet øge trykket og temperaturen, men dette indebærer både sikkerhedsmæssige og prismæssige udfordringer. Derfor benytter man sig af fænomenet katalyse. En katalysator er et stof, der kan defineres på følgende vis:

Definition: En katalysator er et stof, der forøger en kemisk reaktionshastighed uden selv at forbruges ved reaktionen.

En katalysators virkemåde beror altså på, at den indgår i reaktionen, så der skabes en anden reaktionsvej med lavere aktiveringsenergi. Efter reaktionen findes katalysatoren på samme form som i starten og forbruges således ikke selv ved reaktionen. Katalysatoren "skubber" bare det hele i gang. Det kan f.eks. illustreres således:



Kilde: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catalyst_Energy_Diagram.png

Den sorte kurve på grafen ovenfor illustrerer et reaktionsforløb uden katalysator. x-aksen repræsenterer reaktionsforløbet, f.eks. tiden, og y-aksen repræsenterer den potentielle energi. Højde af den sorte bakketop er E_a er aktiveringsenergien for reaktionen. Den røde graf illustrerer samme reaktion men med katalyse. Vi ser at starttilstanden og slutttilstanden er præcis den samme for de to reaktionsforløb, men aktiveringsenergien E_a' med katalyse er betydeligt lavere end uden katalyse.

Selve katalysatoren fungerer ved at reaktanterne *adsorberer* (dvs. sætter sig fast) på kanten af katalysatorens overflade, hvorefter de reagerer med hinanden og bliver til produkter, der *desorberer* (river sig løs) fra katalysatoren.

Det er vigtigt, at katalysatorens overflade har den helt rigtige struktur til, at reaktanterne kan adsorbere, og produkterne kan desorbere. Til ammoniaksyntese benyttes typisk en katalysator, der bestående af noget keramisk materiale samt magnetit (Fe_3O_4), kaliumoxid (K_2O) og aluminiumoxid (Al_2O_3). Katalysatorernes præcise struktur og sammensætning er fabriktionshemmeligheder.



Forskellige industrielle katalysatorer

Kilde: <https://itoldya420.getarchive.net/amp/media/catalyst-samples-and-equipment-419f47>

Industrielle katalysatorer består oftest af uorganiske metalforbindelser, men katalyse spiller faktisk også en stor rolle i organisk kemi og i biologiske processer. Enzymer er biologiske katalysatorer, som findes i levende organismer. Enzymer er opbygget af proteiner ofte kombineret med metalioner eller andre betydningsfulde kemiske grupper.

Øvelse 1.5

Enzymer kender du også fra hverdagen, og mange produkter fra supermarkedet indeholder enzymer. Kan du komme i tanker om nogen?

Øvelse 1.6

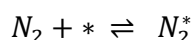
Nogle af de vigtigste enzymer i menneskekroppen er: amylase, laktase, lipase og protease. Undersøg hvilke biologiske processer disse fire enzymer katalyserer.

Fælles for både industrielle katalysatorer og enzymer er, at deres geometriske opbygning og overfladestruktur har stor betydning for virkemåden.

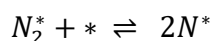
1.4 Reaktionsmekanisme for ammoniaksyntesen

I filmen om Topsoe illustrerer Hanne, hvordan ammoniaksyntesens totalreaktion $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ kan deles op i mindre reaktioner, der viser, hvorledes katalysatoren egentlig virker. * repræsenterer en plads på katalysatorens overflade:

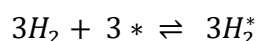
Trin 1 (dinitrogenmolekylet sætter sig fast på katalysatorens overflade):



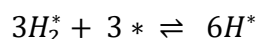
Trin 2 (dinitrogenmolekylet spaltes til to nitrogenatomer, der optager to pladser på katalysatorens overflade):



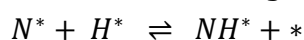
Trin 3 (tre dihydrogenmolekyler sætter sig fast på tre pladser på katalysatorens overflade):



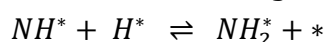
Trin 4 (de tre dihydrogenmolekyler spaltes til seks hydrogenatomer, der optager i alt seks pladser på katalysatorens overflade):



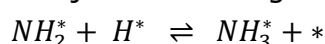
Trin 5 (den første N-H binding etableres):



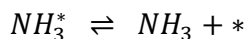
Trin 6 (den anden N-H binding etableres):



Trin 7 (den tredje N-H binding etableres):



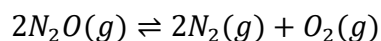
Trin 8 (det dannede ammoniakmolekyle desorberes fra katalysatorens overflade):



Trinene 5-8 gentages nu for det andet ammoniakmolekyle, der dannes i reaktionen.

Øvelse 1.7

Spaltning af dinitrogenoxid også kaldet lattergas (N_2O) til dinitrogen (N_2) og dioxygen (O_2) er en proces, der katalyseres af guld-atomer (Au). Totalreaktionen ser således ud:



eller skrevet med strukturformler:



- a) Giv et forslag til, hvordan guld-katalysatoren virker ved at dele reaktionen op i delreaktioner på katalysatorens overflade *.

1.5 Ammoniak og Power to X

I Topsoe-filmen forklarer Hanne, at den overordnede idé med Power to X teknologi er at "vende" energiflowet om fra det "traditionelle":

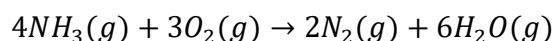
kemisk energi → termisk energi → mekanisk energi → elektrisk energi

til:

elektrisk energi → kemisk energi

I den forbindelse spiller ammoniaksyntesen også en central rolle. Dels fordi ammoniak som beskrevet kan benyttes til fremstilling af kunstgødning og dermed være medvirkende til at forbedre verdens fødevarer-sikkerhed.

Derudover kan ammoniak benyttes som brændstof:

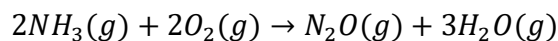


Ovenstående reaktion, der katalyseres af eksempelvis kobber eller chrom, er exoterm, dvs. den afgiver varmeenergi, hvilket kan udnyttes i forbrændingsmotorer.

Øvelse 1.8

- a) Hvilke fordele er der ved forbrændingsreaktionen ovenfor i forhold til eksempelvis afbrænding af benzin eller kul?

Ammoniak som brændstof er dog forbundet med visse teknologiske udfordringer. Først og fremmest er ammoniak giftigt, og derudover kan en uheldig sidereaktion forløbe, hvis temperaturen er for lav eller katalysen for ineffektiv:



Øvelse 1.9

Tabellen herunder viser såkaldte GWP-værdier (Global Warming Potential) for udvalgte gasser:

Forbindelse	Kemisk formel	GWP
Carbondioxid	CO_2	1
Methan	CH_4	30
Dinitrogenoxid	N_2O	298
Nitrogentrifluorid	NF_3	17000
Svovlhexafluorid	SF_6	23000

Kilde: <https://ghgprotocol.org/sites/default/files/2024-08/Global-Warming-Potential-Values%20%28August%202024%29.pdf>

- Hvad viser tabellen ovenfor? Hvordan skal GWP-værdier fortolkes?
- Hvorfor er en effektiv katalyse i ammoniakforbrænding derfor nødvendig?

På trods af de nævnte udfordringer forskes der intensivt i anvendelse af ammoniak som brændstof til blandt andet skibsmotorer, hvor de første prototyper forventes at komme på markedet i 2025².



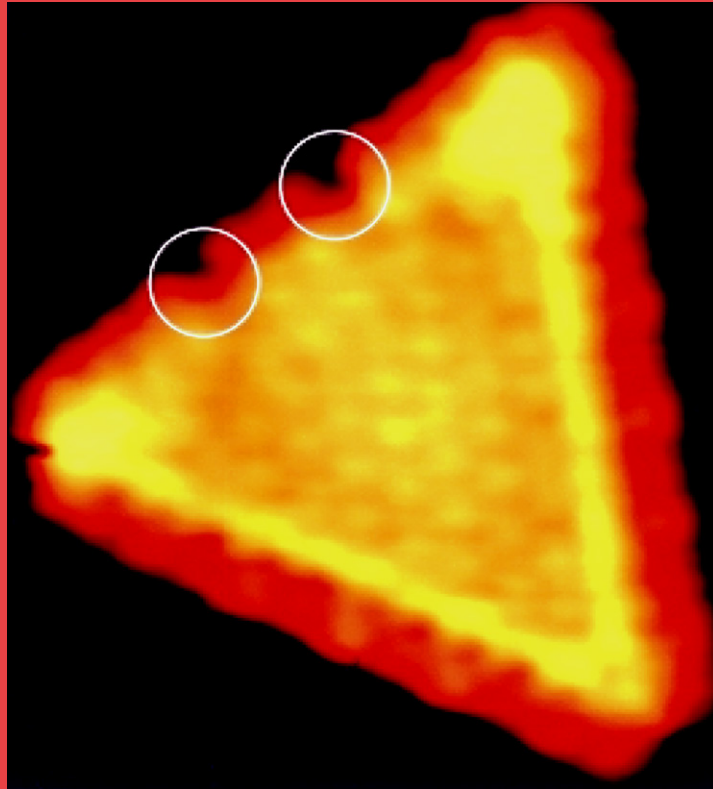
Ammoniak er muligvis fremtidens brændstof til skibsmotorer

Kilde: <https://www.asahi.com/ajw/articles/15159500>

² <https://www.dtu.dk/newsarchive/2024/06/ammoniak-bliver-et-af-de-vigtigste-groenne-skibsbraendstoffer>

2.

Katalysatorer, krystaller og nanopartikler



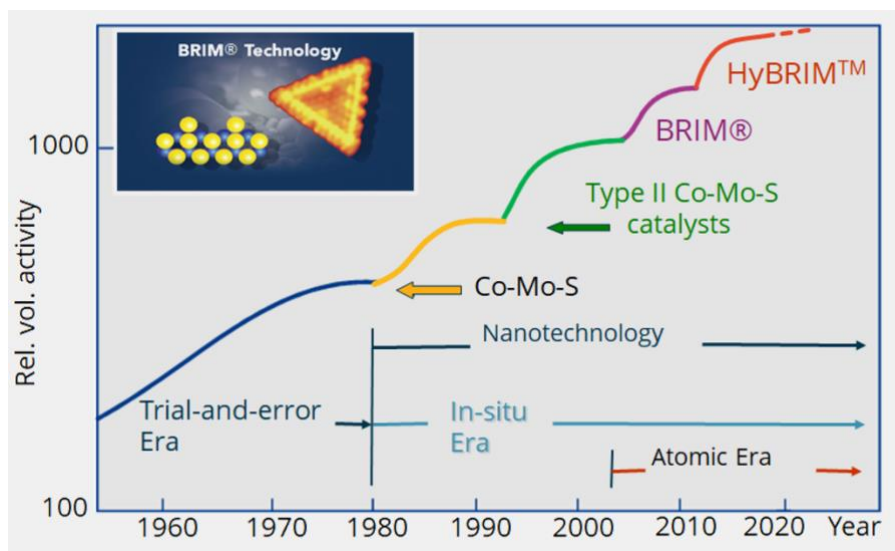
Med Scanning tunneling microscope (STM) og Elektronmikroskoperne fik forskere og ingeniører nogle virkeligt kraftfulde værktøjer til at opnå en større indsigt i, hvad der sker under en katalytisk proces. Det satte gang i en proces med at designe de ultrasmå katalytiske partikler. I dette kapitel gennemregner vi nogle eksempler, der illustrerer betydningen af denne indsigt.

2. Katalysatorer, krystaller og nanopartikler

Nogle kemiske processer forløber spontant, som da den første frie ilt på jorden, der blev dannet af cyanobakterier, bandt sig til bl.a. jern i klippematerialer (og dannede rust). Mange kemiske reaktioner er imidlertid ikke spontane – ellers ville vore omgivelser jo på et splitsekund ændre sig og nye ligevægte ville opstå. Kemiske reaktioner som afbrænding af kul kræver normalt, at der tilføres energi, og i så store mængder, at det overstiger en aktiveringsenergi for pågældende reaktion.

Hele Topsoes virke tager sigte på at finde genveje i de kemiske reaktioner, så vi ikke behøver at anvende helt så megen energi. Og at finde genveje er at finde gode katalysatorer, der kan nedsætte aktiveringsenergien betydeligt.

Man har i den kemiske industri længe haft kendskab til eksistensen af katalysatorer, dvs. stoffer, der kan fremme en kemisk proces uden selv at blive forbrugt. Men hvordan denne magi udfoldede sig nede på molekylært og atomart niveau, var et mysterium. Disse virksomheder, som fx Topsoe, karakteriserer selv denne periode som "Trial and error" – eller sagt meget kort: Man prøver sig frem og drager erfaringer om, hvad der fungerer, og hvad der ikke gør.



Man prøver sig frem og drager erfaringer om, hvad der fungerer, og hvad der ikke gør.

2.1 Metaller og krystaller

Erfaringen fortalte tidligt, at gode katalysatorer altid er metaller eller metallegeringer. Man havde også en vis fornemmelse af, hvorfor det er sådan: I metaller er der typisk "frie" eller såkaldt "delokaliserede" elektroner. Det kan man registrere ud fra deres villighed - og evne - til at binde sig til andre stoffer. Og ud fra, at de ofte er gode ledere af både elektrisk energi og varme.

I forbindelse med katalyse er særligt de såkaldte overgangsmetaller velegnede. Mange katalysatorer er derfor baseret på f.eks. vanadium (V), chrom (Cr), cobalt (Co), nikkel (Ni), molybdæn (Mo), kobber (Cu), platin (Pt) eller guld (Au). Overgangsmetallerne er placeret i grupperne 3-12 i det periodiske system, som også kaldes undergrupper. Rent kemisk har overgangsmetallerne det til fælles, at de i deres elektronkonfiguration, dvs. den måde, hvorpå elektronerne er fordelt i atomernes skaller og underskaller, opfylder d-orbitalerne. Vi vil ikke komme nærmere ind på orbitaler her men blot konstatere, at overgangsmetallerne er i besiddelse af meget "fleksible" ydre d-orbitalelektroner, som gør det nemt for disse grundstoffer at lade andre molekyler og partikler adsorbere på og desorbere fra metaloverfladen i katalyseprocesser. Du kan læse mere om adsorption og desorption i forbindelse med katalyse i Kapitel 1.

Periodic table of the elements

Alkalies: 1, 2 (IA, IIA)
 Transition metals: Groups 3-10
 Post-transition metals: Groups 11-12
 Metalloids: Groups 13-16
 Nonmetals: Groups 17-18
 Lanthanide series: Elements 57-71
 Actinide series: Elements 89-103

Overgangsmetallerne i det periodiske system er placeret i grupperne 3-12

I en katalyseproces, hvor man ønsker at to bestemte atomer eller molekyler skal binde sig til hinanden, da er "genvejen", at begge disse reaktanter binder sig til det katalytiske stof, de fastholdes her og derved bringes tættere sammen, så der lettere kan foregå en reaktion.

Det er klart at hastigheden af en reaktion må afhænge af mængden af katalytisk stof – men meget mere kunne man ikke slutte sig til med sikkerhed. Man havde en forholdsvis sikker hypotese om, at reaktionerne foregår på overfladen, og at overfladearealet derfor er en vigtig parameter i katalyseprocessen.

Men hvad mener vi med *overfladen af et stof*? Overfladen af vand, $H_2O(l)$ eller af dihydrogengas, $H_2(g)$ giver ikke nogen mening. Heller ikke overfladen af et flydende metal som kviksølv, $Hg(l)$. Vi taler om stoffer i fast form.

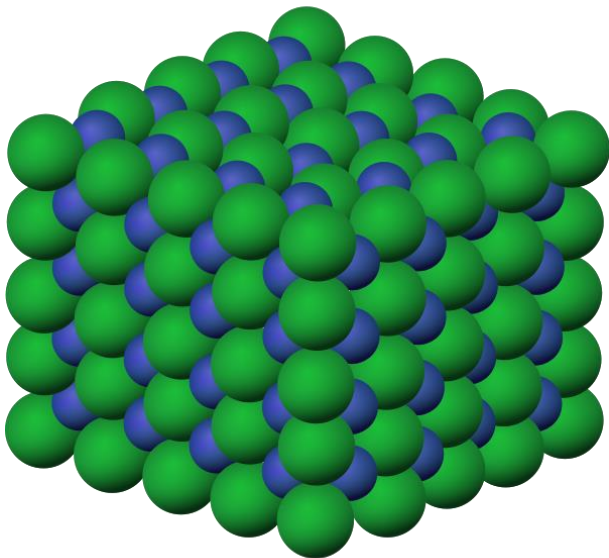
Her viser det sig, at ionforbindelser og molekyler meget ofte binder sig til hinanden i simple mønstre, der gentages og gentages – i såkaldte krystalgitter. Mønstrene træder også frem på makroniveau, hvor vi finder blanke flader og kanter med bestemte vinkler osv. Et eksempel ses her. Det er ionforbindelsen kobbersulfat, $CuSO_4$, af og til benævnt med tilføjelsen *pentahydrat*, da der er "indlejret" fem vandmolekyler pr. $CuSO_4$ -enhed i krystalstrukturen. Det skriver vi således: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Krystalvandet er sammen med de ydre d-orbitalelektroner i kobbersulfat-pentahydrat medvirkende til forbindelsens intense blå farve. Kobbersulfat er et krystal, som man selv kan fremstille, og over nogle uger kan lade "gro" til noget som dette. Se evt. youtube-videoen her:

[How To Make Beautiful Blue Crystal - Amazing Science Experiments with Home Science](#)



Billedet er lånt fra Wikimedia Commons, krystallen er groet af en Stephanb

I matematik kan vi konstruere rigtig mange forskellige polyedre, hvis kravet ikke er at de skal være regulære (dem er der kun 5 af). Men i krystallernes verden er der faktisk ikke ret mange forskellige krystalgitre. Et af disse er en terning, som vi fx finder i almindeligt natriumchlorids (NaCl) måde at danne krystaller på.



Et NaCl krystalgitter på mikro- og makroniveau

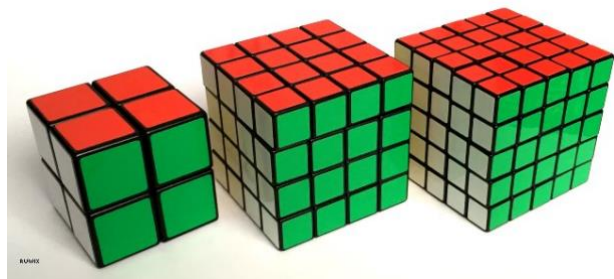
Selv om natrium er et metal, så er NaCl ikke en velegnet katalysator (natrium er jo heller ikke et overgangsmetal). Men derfor kan vi godt som en øvelse regne på en katalysator, hvis krystalform er en terning.

Øvelse 2.1 Overfladen af en terning, der opdeles i terninger

I slutningen af Topsoe-filmen fortæller Olivia om, hvordan kanter, hjørner og flader vokser, når vi opdeler en terning i stadig mindre terninger. Lad os sige, at start-kantlængden er a .

a) Hvad er rumfang og overfladeareal af terningen?

b) Vi skærer nu terningen op som på det første billede. Hvad er kantlængde og hvad er overfladeareal af en af de små terninger? Hvad er det samlede overfladeareal af de små terninger?



c) Da vi delte kantlængden på a i to, så kan vi jo tælle, at der fremkom 8 små terninger. Hvor mange små terninger er der i den midterste figur? Hvor mange i figuren til højre? Hvad er formelen for antallet af små terninger, hvis vi opdeler kantlængden a i n stykker?

d) Hvad er overfladearealet af en af de små terninger i figuren til højre? Hvad er det samlede overfladeareal af alle de små terninger?

e) Svar på samme spørgsmål, hvor vi opdeler kantlængden a i n stykker.

f) Det samlede overfladeareal ved opdelingen af kantlængden i n stykker kan betragtes som en funktion af n . Opskriv forskriften for denne funktion, $f(n)$. Hvad er det for en type funktion?

g) Lad os nu bevæge os ned på det atomare niveau. Et atoms diameter er af størrelsesorden $10^{-10} m$. Det er ufatteligt småt, men vi er dog langt fra nede på atomkerne-niveau, endsige elektron-niveau.

- En tusindedel meter hedder en millimeter: $1mm = 10^{-3} m$.

- En tusindedel millimeter hedder en mikrometer: $1\mu m = 10^{-3} mm = 10^{-6} m$

- En tusindedel mikrometer hedder en nanometer: $1nm = 10^{-3} \mu m = 10^{-9} m$

- En tusindedel nanometer hedder en picometer: $1pm = 10^{-3} nm = 10^{-12} m$

- En tusindedel picometer hedder en femtometer: $1fm = 10^{-3} pm = 10^{-15} m$

Lad os sige, at $a = 1cm$. Ved en eller anden teknik knuser vi den oprindelige krystal så det hele er blevet til nanopartikler, dvs. kantlængden er nu 1 nm.

Hvad er n som skal indsættes i funktionen f ?

Hvad er $f(n)$? Sammenlign med arealet af en fodboldbane!

Studieretningsprojekt: Beregninger på andre krystalformer.

I øvelse 2.1 fandt du, at en cm^3 af en katalysator teoretisk kan give et samlet aktivt areal på nanometer-skala svarende til en fodboldbane. Hvis vi betragter de 7 forskellige typer af krystalgitre til højre, så kan man se, at størrelsesforholdene i udregningen ikke har så meget at gøre med, at vi her regnede på terninger (kuber).

Formen på en del af dem, som den første type, triklin, afhænger af størrelsen af de angivne vinkler og naturligvis sidelængderne. Faktisk er grundstrukturen i kobbersulfat en triklin. Med kendskab til talværdier, så kan vi vha. trigonometri

Triklin	
	simpel
	$\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$
monoklin	
	simpel
orthorhombisk	
	simpel
hexagonal	
trigonal (tidl. rhomboedrisk)	
tetragonal	
kubisk	

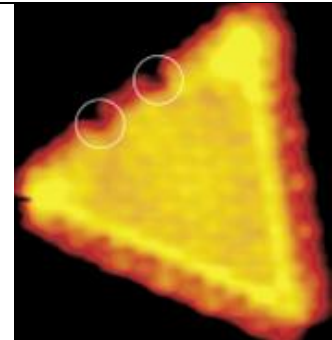
beregne arealer og rumfang af disse figurer.		
--	--	--

2.2 Katalysen foregår på kanterne

Scanning tunneling microscope (STM) blev opfundet i 1981-1982 af Gerd Binnig og Heinrich Rohrer. De udviklede en metode til at undersøge elektrisk ledende overfladers struktur, hvilket førte til udviklingen af STM som det første instrument, der kunne se individuelle atomer på overflader. Binnig og Rohrer modtog Nobelprisen i fysik i 1986 for deres opfindelse.

Ved at lade en ultratynd metalspids glide tæt hen over en elektrisk ladet overflade, fx af guld-atomer, men uden at røre, og samtidig lægge en spændingsforskel mellem spids og overflade, så kan man kvantemekanisk vise, at hvis afstanden holder sig under 1 nm, så vil der vil løbe en strøm mellem spidsen og overfladen.

Det er dette fænomen, der kaldes 'Tunnelling'. Strømmen afhænger entydigt af afstanden, så hvis systemet indstilles, så der løber en konstant strøm, så vil nålen tegne 'landskabet' op. Billedet her er et af de første man fik frem på den måde. Det er godt nok ikke verdens skarpeste billede, men pludselig så man faktisk ned i atomernes verdens. I filmen demonstrerer Lars en anden teknik, der også udnytter kvantemekaniske fænomener – dette er behandlet i kapitel 3.



Ikke nok med at man så ned i atomernes verden, men man så faktisk katalysen i spil – og så, at de aktive dele af de katalytiske partikler her var kanterne. Det er bekræftet siden i mange andre undersøgelser. Dvs. vi er interesseret i *så meget kant som mulig!*

En af de meget anvendte katalysatorer hos Topsoe er MoS_2 , molybdændisulfid. Når man arbejder med denne, sker det oftest sammen med tilsætning af frie svovlatomer – det skyldes først og fremmest, at MoS_2 derved danner hexagonale (sekskantede) krystaller, jvf. illustrationerne ovenfor.

Vi vil nu regne på situationen, hvor vi tilfører en kemisk reaktion 1 g af MoS_2 . Vi antager, at dette ene gram er knust til nanopartikler, og at disse er regulære sekskanter.

Den hexagonale struktur bestemmer de vandrette lag. I den lodrette struktur er der blot lagt lag på lag af disse. Vi betragter ét lag, der er 0,615 nm højt.

Øvelse 2.2 Den samlede kantlængde af MoS_2 på nanopartikel-niveau.

- Tegn en regulær sekskant. Vis, at hvis kantlængden er 5 nm, så er diameteren af katalysepartiklen 10 nm.
- Man kan slå densiteten af MoS_2 op: den er $5,06 \text{ g/cm}^3$. Argumenter for at 1 g af stoffet fylder $1,197 \text{ cm}^3 = 1,197 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

c) Udregn nu arealet af den vandrette flade af en enkelt af de hexagonale partikler: Start med at opdele den i 6 ligesidede trekanter. Vis først, at arealet af én af disse er:

$$A_{\text{en trekant}} = \frac{1}{4} \cdot \tan(60) \cdot \ell^2, \text{ hvor } \ell \text{ er kantlængden, der her er oplyst til } 5 \text{ nm}$$

og dermed, at de 6 trekanter giver arealet: $A_{\text{en trekant}} = \frac{3}{2} \cdot \tan(60) \cdot 5^2$

d) Vis, at volumen af nanopartiklen bliver:

$$Vol \approx 40 \text{ nm}^3 = 40 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

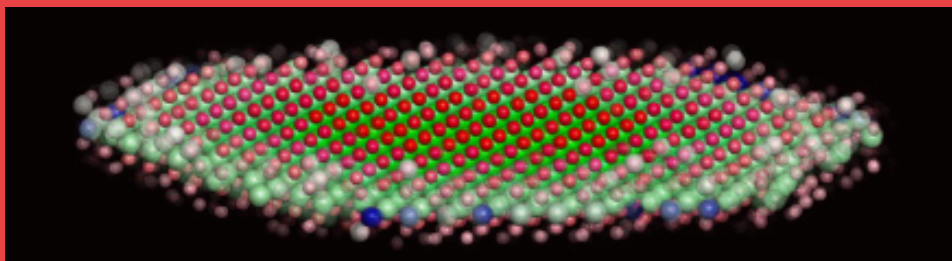
e) Kombiner nu b) og d) til at beregne antallet af partikler i 1 g. Du skal få:

$$4,9 \cdot 10^{18} \text{ partikler}$$

f) Hver har en kantlængde på $6 \cdot 10 = 30 \text{ nm}$. Udregn nu den samlede kantlængde og sammenlign denne med afstanden til solen, der er 150 millioner km.

3.

Elektronmikroskopet – at se med elektroner



For at være i stand til at optimere kemiske reaktioner vha. katalyse og gøre dem tidsmæssigt og økonomisk effektive, er det nødvendigt at kunne følge reaktionerne på mikroniveau. Det er vigtigt at kunne iagttage de enkelte atomare og molekulære sammenstød, der i sidste ende fører til kemisk reaktion. Atomerne er dog så små, det kræver helt særlig teknologi at ”se” dem: elektronmikroskopi, som er baseret på kvantemekanik og relativitetsteori.

3. Elektronmikroskopet – at se med elektroner

Lys er elektromagnetiske svingninger. Alle svingninger er karakteriseret ved en *frekvens*, dvs. antal svingninger pr. sekund, og en *bølgelængde*, dvs. afstanden mellem to efterfølgende bølgetoppe. Frekvens vil vi angive med f og bølgelængde med λ .

Øvelse 3.1 Bølgelængde og frekvens

- a) Argumenter for, at en bølges hastighed v målt i m/s kan udregnes som $v = f \cdot \lambda$.
- b) Det lys, mennesker kan se, er naturligvis individuelt, men man angiver normalt et interval for bølgelængderne fra ca. 380 nm til ca. 750 nm, hvor nm står for *nanometer*. $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$. Vi vender senere tilbage til lysets hastighed, men her antager vi bare værdien 300.000 km/sek. Udregn, hvilke *frekvenser* mennesker kan opfange med øjet.

Øvelsen fortæller, hvor begrænset et spektrum af de elektromagnetiske bølger, vi kan registrere med vores øjne. *Uden* hjælpemidler kan unge mennesker med gode øjne skelne fladen af et hår, der er skåret over – diameteren er en tiendedel mm, dvs. ca. 10^{-4} m .

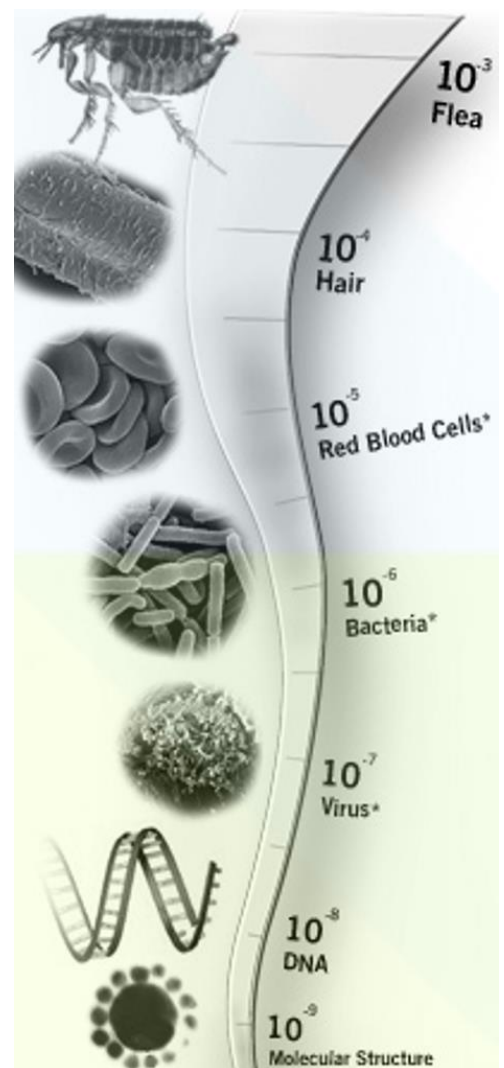
Med hjælpemidler, som et godt mikroskop, kan vi se mere, men det er stadig de samme bølgelængder vi kan se. Og det er bølgelængden, der afgør, hvor små detaljer fra virkeligheden, vi kan se.

Som en tommelfingerregel kan vi med et godt mikroskop ikke skelne detaljer, der er mindre end halvdelen af bølgelængden. Dvs. grænsen er på ca. 200 nm. Virus er generelt en del mindre – fx er diameteren af Corona-virus ca. 125 nm, og det er en af de større vira.

Øvelse 3.2 Hvad kan vi se, uden og med mikroskop?

På illustrationen til højre er der en skala fra størrelsen af en loppe til molekyllære strukturer.

- a) Hvilke af de angivne objekter kan vi se uden mikroskop?
- b) Hvad kan vi se med mikroskop?
- c) Find på nettet størrelsen af et atom.



Lars forklarer i filmen, at i de første årtier af Topsoes eksistens var metoden til at undersøge effektiviteten af en katalysator "trial and error". Men i slutningen af sidste århundrede begyndte der at komme gode elektronmikroskoper på banen – og her er der principielt ingen grænse for, hvad man kan "se".

3.1 Kvantemekanik

Elektronmikroskopet er en praktisk udnyttelse af den indsigt i de mindste ting, som kvantemekanikken har givet os, specielt dette, som Lars forklarer, at bølger og partikler er to sider af samme sag. Lys og andre elektromagnetiske bølger kommer i små "pakker", vi kalder fotoner, og som i visse situationer optræder, *som om det er partikler*. Og de små elementarpartikler, som fx elektroner, optræder tilsvarende i nogle situationer, som om det er *bølger*. Og det virkeligt sære i kvantemekanikken er, at det ikke er "enten-eller" men derimod "både-og", da de optræder *samtidigt* som bølger og som partikler.

Kvantemekanikkens oprindelse kan dateres til år 1900, hvor den tyske fysiker Max Planck i en vis forstand sætter punktum for mange års forsøg på at give en tilfredsstillende matematisk beskrivelse af den elektromagnetiske udstråling, som alle varme legemer udsender. Alle hidtidige forsøg på at beskrive det endte med absurde resultater, når man regnede på det, fordi man behandlede stråling som et kontinuert fænomen.

Planck opstiller nu først hypotesen, at hvis man for en bestemt temperatur ser på stråling med *samme* frekvens, så er energien af denne *proportional* med frekvensen: $E = h \cdot f$, hvor E er energien af bølgen med frekvensen f .

Proportionalitetskonstanten betegnede han h (som efter overleveringen stod for "hilfsgrösse" (hjælpestørrelse)). I dag kaldes h naturligvis for Plancks konstant, og det er en af de fundamentale naturkonstanter.

I de følgende år med især bidrag fra Einstein formulerede de yderligere tesen om, at elektromagnetisk stråling som lys ikke er kontinuert, men kommer i små "pakker" vi nu kalder for fotoner.

Plancks hypotese er siden bekræftet gennem mange eksperimenter. Tallet h er bestemt til: $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sek}$, hvor J står for Joule

Øvelse 3.3 Hvor mange fotoner pr sek. udsender en lille lampe?

Plancks formel må give os mulighed for at udregne energien af én foton

a) Hent fra øvelse 3.1, eller regn det ud forfra, hvad frekvensen er for rød-grønt lys med en bølgelængde på ca. 500 nm. Du skal få $f \approx 6 \cdot 10^{14}$ svingninger pr. sek.

b) Brug Plancks formel til at udregne *energien af en enkelt foton* i dette lysspektrum.

Du skal få $E = h \cdot f \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

c) Hvor mange fotoner pr. sek. udsender en lille pære med en effekt på 1 W?

Du skal få: Antal fotoner/sek = $2,5 \cdot 10^{18}$.

Resultatet i øvelse 3.3 er et så vanvittigt stort tal, at vi aldrig vil se det som andet end en kontinuert stråle af lys.

Men det endnu mere interessante – og mærkelige – fænomen træder frem, når vi betragter en strøm af elektroner, som jo i sagens natur, ville man sige, er en strøm af diskrete partikler. Men her træder dualiteten frem: Ligesom lys har en partikel-karakter, sådan har en elektronstrøm en bølgekarakter.

3.2 de Broglies bølgelængde-formel – klassisk

Einstein bidrog til at udvikle forståelsen af dualiteten mellem bølge og partikel, samtidig med at han selv arbejdede på at færdiggøre *Den specielle relativitetsteori*, der udkom i 1905, og som vi gennemgår nedenfor.

I det videre arbejde med begreberne og i diskussion med andre forskere nåede han frem til den formel, man nok uden videre kan kalde verdens mest berømte:

$$E = m \cdot c^2$$

Her er m massen af en given partikel, c er lysets hastighed og E partiklens totalenergi. Vi gennemfører et argument for formlen nedenfor, men først vil vi se på, hvordan den blev anvendt i 1920'erne.

Det var den franske fysiker Louis de Broglie, der først direkte formulerede partikel-bølge dualiteten, altså at partikler som fx elektroner også har en bølgenatur. Det sker i hans Ph.D. afhandling fra 1924 – og da det eksperimentelt bekræftes i 1927, får han efterfølgende Nobelprisen. Han har sammenfattet sine synspunkter i en læseværdig artikel, hvor det meste kan tegnes af gymnasieelever, og [som du kan finde her \(link til 3.1\)](#).

de Broglie udvikler en formel for bølgelængden af en masse-partikel, som fx en elektron, ved hjælp af en lige portion *intuition* og stort *overblik* over teoriens stilling på hans tidspunkt.

Udgangspunktet er betragtningen af en elektromagnetisk bølge, med frekvens f og bølgelængde λ . Bølgen bevæger sig med lysets hastighed, c , så vi har: $c = \lambda \cdot f$

Fra Plancks formel har vi også: $E = h \cdot f$

Øvelse 3.4. Første version af de Broglies bølgeformel

a) Vis ud fra de to formler, at: $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

b) Udnyt formlen $E = m \cdot c^2$ til at vise: $\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$

Denne formel, der vedrører en foton, generaliserer de Broglie nu, og postulerer, at der for en *partikel* med masse m gælder, at dens bølgelængde kan bestemmes af formlen:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

I det følgende, hvor vi begynder at tage relativitetsteorien med i betragtningerne, vil vi anvende to symboler for masse: m_0 , der står for partiklens hvilemasse, og m der er massen af en partikel i bevægelse.

Anvendelse af de Broglies formel

Vi omtalte i starten af kapitlet, at bølgelængden for synligt lys ligger på omkring 400 nm, dvs. $400 \cdot 10^{-9}$ m, og at man som en tommelfingerregel regner med, at man kan skelne noget der er halvt så stort.

Men et atom har en diameter på ca. 10^{-10} m, altså 4000 gange mindre. Og atomkerner har en diameter på ca. 10^{-14} m. Så dem har vi ingen chance for at se med almindelige lysbølger. Men her kommer kvantemekanikken os og Topsoe til hjælp, fordi vi kan frembringe elektronbølger med tilstrækkeligt små bølgelængder. Og det har Topsoe god brug for, da de har stor interesse i at finde ud af, hvor katalyseprocesserne egentlig foregår.



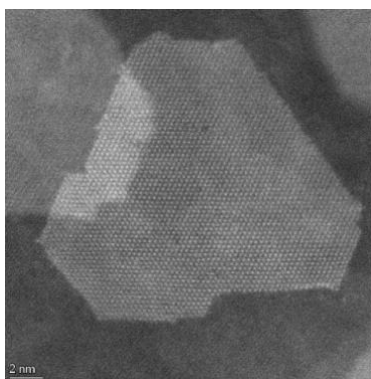
Lars demonstrerer Topsoes elektronmikroskop. Elektronerne trækkes ud øverst i cylinderen og accelereres så ned gennem det lange rør, hvor elektronbølgen til sidst rammer den prøve, vi vil analysere. Inde i røret er der vakuum, da elektronerne ved sammenstød med partikler ville blive spredt.

I filmen ser vi nogle af de billeder, de frembringer vha.

elektronmikroskopet. Prøven, der analyseres, er ét atomlag tykt!

Billedet til højre er en katalysatorpartikel, hvor man tydeligt ser gitteret af atomer. Det øvede øje kan se, at nogle atomer har forladt deres pladser, og se hvilke det er. Når processen er til ende, finder de tilbage igen.

Med elektronmikroskopet kan de på Topsoe nu se, at processerne for en væsentlig del foregår på kanterne af katalysatorerne. Dvs. de har brug for katalysator-partikler med så meget kant som muligt! De billeder, der frembringes i dag er betydeligt skarpere, som man vil se i filmen.



Et elektronmikroskop er flere meter højt!

I filmen gennemgår Lars den teoretiske baggrund for elektron-bølgerne: Se evt. filmens sekvens om at "Se Atomerne", fra 20:28 til 27:06.

Udgangspunktet er de Broglies bølgeformel, her anvendt på elektroner:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v}, \text{ hvor } m_0 \text{ er elektronens masse}$$

Elektronerne accelereres i et spændingsfelt, og vi vil her udregne den samlede bevægelsesenergi, en elektron tilføres på to måder.

1) Når en elektron accelereres op af 1 Volt, tilføres den en energi, der betegnes 1 *elektron-Volt*³. Accelereres den op af X Volt tilføres den en energi på $eV = X \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} J$, hvor J er energienheden *Joule*, og hvor vi bevarer Lars' symbol fra filmen, eV .

2) Den klassiske formel for kinetisk energi er $\frac{1}{2} \cdot m_0 \cdot v^2$, hvor v er elektronens hastighed. Vi får heraf følgende ligning for *den kinetiske energi af en elektron*:

$$eV = \frac{1}{2} \cdot m_0 \cdot v^2$$

Øvelse 3.5 Omskrivning af de Broglies formel

a) Redegør nu selv for de følgende omskrivninger:

$$2 \cdot m_0 \cdot eV = m_0^2 \cdot v^2 = (m_0 \cdot v)^2$$

$$m_0 \cdot v = \sqrt{2 \cdot m_0 \cdot eV}$$

og indsæt i de Broglies formel:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_0 \cdot eV}}$$

Lad os regne! Talværdier og enheder kan hentes på nettet:

- Plancks konstant: $h = 6.62607015 \times 10^{-34} J \cdot sek$
- Elektronens masse: $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31} kg$
- Elektronens ladning: $1.602 \cdot 10^{-19} Coulombs$.

b) Udregn størrelsen af eV , når spændingsfaldet er $X=200000$ Volt.

c) Udregn nu bølgelængden. Du skal få et tal i nærheden af $\lambda = 2,7 \cdot 10^{-12}$

(Du skal ikke her bekymre dig om enhederne, de er afstemt, så bølgelængden angives i meter)

Øvelse 3.6 Hvilken hastighed accelereres elektroner til?

Udnyt beregningen af elektronens kinetiske energi i forrige øvelse, samt formelen:

$$\text{Kinetisk energi} = E_{kin} = 0,5 \cdot m_0 \cdot v^2$$

til at bestemme elektronernes hastighed.

Lars afslutter med at sige, at vi her egentlig skal inddrage *relativitetsteorien*.

Det gør vi i det følgende.

³ Vi erindrer om, at Volt er energi pr elektrisk ladning, så $1 \text{ Volt} = 1 \text{ Joule} / \text{Coulomb}$. En elektron har ladningen $1,602 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$, så $1 \text{ elektronvolt} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$

3.3 Den specielle relativitetsteori

Bemærk, at vi her præsenterer relativitetsteorien på grundlag af en matematik, der er tilgængelig i gymnasiet, og ikke som du kan møde på Niels Bohr Institutet. Du kan finde en indledende præsentation fra NBI her: [link til 3-2](#).

I 1905 udgiver Einstein sin *Specielle relativitetsteori*, der ligesom kvantemekanikken vender op og ned på mange vante begreber. Og ligesom med kvantemekanikken er udgangspunktet undersøgelser af lyset. I kvantemekanikken er det spørgsmålet, om lyset er kontinuert eller diskret – eller begge dele. Ved relativitetsteorien er det overvejelser om lysets hastighed, der munder ud i Einsteins løsning.

3.3.1 Lysets hastighed

I dag ved vi, at lyset har en endelig hastighed på ca. 300.000 km/sek. Men for beboere på en planet med omkreds på kun 40.000 km er det helt utænkeligt, at vi ville kunne observere dette lokalt. Her på Jorden forekommer det som om, at lyset udbredes øjeblikkeligt. Der er ingen tøven, fra en projektør tændes på en bakketop langt borte, til vi ser det.

Lysets Tøven

Men vi er jo også beboere af solsystemet, og det var her *lysets tøven* blev opdaget første gang af den danske astronom Ole Rømer under et ophold på det nye franske observatorium i Paris i 1672. Han var inviteret med derved af den franske astronom Picard, der var på besøg i Danmark for at fastlægge længde- og breddegrad for Uranienborg på øen Hven, som Tycho Brahe havde anvendt, da han sidst i 1500-tallet havde foretaget sine mange observationer af stjerner og planeter. De franske astronomer skulle bruge koordinaterne for Uranienborg, da de ønskede at transformere Tycho Brahes data til brug i Paris.

Breddegrader kan man bestemme ud fra solhøjden, men at bestemme længdegrader kræver et godt ur. De stabile kronometre blev først konstrueret i 1700-tallet, men man havde noget andet – et kosmisk urværk, som kunne iagttages gennem en god kikkert. Galilei var den første, der så de fire store måner omkring Jupiter, og de blev siden da, for observatorier med gode kikkerter, det stabile urværk. De enkelte måner tager naturligvis altid samme tid for en tur rundt om planeten, og man havde tabeller over, hvornår de passerede Jupiters skygge

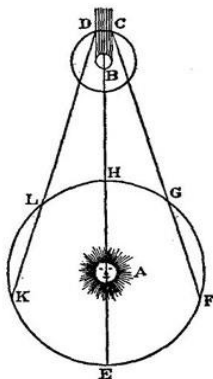


Jupiter med de 4 Galileiske måner, Io, Europa, Ganymedes og Callisto

Picard anvendte en sådan tabel med observationer foretaget i Paris af tidspunkterne for, hvornår Io passerer ind i skyggen

Øvelse 3.7. Bestemme breddegrad og længdegrad

- a) Tegn en cirkelmodel af Jordens tværsnit med Nordpolen øverst og sydpolen nederst. Udpeg et bestemt sted P på kanten. Breddegraden af stedet P er vinklen v , som en linje fra centrum til P danner med ækvator-linjen. Beskriv, hvordan man kan bestemme breddegraden, når man står i P . (Hint: Tegn horisontlinjen, og se, hvor v også findes.)
- b) Til hver observation i tabellen fra Paris er angivet *tidspunktet* for, hvornår Io passerer skyggen. Lad os antage, at tidspunktet er fastlagt med et ur, der i Paris viser klokken 12, når Solen er højest på himlen. Ios omdrejning om Jupiter tager 42,5 time, og lad os antage tabellen også rækker frem i tiden. Picard befinder sig nu på Hven en skyfri nat, og observerer tidspunktet for Ios passage af skyggen. Han bruger et ur, der netop er indstillet så den på Hven viser 12, når Solen er højst på himlen. Han sammenligner med tabellens tal for pågældende døgn. Hvordan kan de oplysninger fortælle ham, hvilken længdegrad øen Hven ligger på.



Ole Rømers tegning af Jupiter med skygge og Jordens (store) cirkel om Solen. [Find mere om Rømers opdagelse her: link til 3.3](#)

Ole Rømer bliver nu tilknyttet Observatoriet i Paris og fortsætter her et helt år arbejdet med at observere Ios omdrejning om Jupiter. Månen bør jo komme frem af skyggen hver gang, der er gået 42,5 time. Men det begynder at tage længere og længere tid. Lyset fra Io – og dermed, slutter Rømer også: Lyset fra Jupiter "tøver". Det er forsinket!

Rømer er en dygtig astronom, og han ved godt, hvor planeterne står i forhold til hinanden i løbet af det års tid. Og han ræsonnerer nu, at forsinkelsen må skyldes, at Jorden i sin bane bevæger sig fra at være tættest på til at være længst fra Jupiter.

Øvelse 3.8. Anslå lysets hastighed

Ole Rømers observationer giver en maksimal forskel på 22 minutter. Hvad er Rømers bud på Lysets hastighed?

(En mere nøjagtig måling ville give 16 min og 40 sek.)

Ole Rømer var uhyre aktiv og teknologisk innovativ hele livet, men de fleste af hans papirer, optegnelser og instrumenter gik desværre tabt ved Københavns brand i 1728. Hvis man under et besøg i Paris vælger at besøge slotsanlægget i Versailles, så nyd de mange springvand. Det er Ole Rømer, der har konstrueret dem.

Michelson-Morleys eksperiment

Da lys åbenbart udbreder sig i tid, fx gennem verdensrummet fra Jupiter til os, så er det oplagte spørgsmål: Hvordan bevæger lyset sig? Lyd bevæger sig gennem luften, men hvad bevæger lyset sig i? Det er ikke sært, at det radikale svar – at det ikke bevæger sig i noget, men skaber sin bevægelse – ikke var det første bud.

Man opfandt et mystisk medium, som lyset måtte bevæge sig i, og kaldte dette for "æteren". Da det havde fået et navn, var det som det virkeligt eksisterede, og der blev brugt mange kræfter på at påvise dets eksistens. Det repræsenteres af de små hvide streger, der er animeret i videoen om *"The most famous failed experiment in history"*:

[michelson morley eksperiment - Google-søgning](#)

De to amerikanske fysikere Michelson og Morley havde fundet en genial måde, hvorpå de ikke bare kunne påvise æteren, men måle hastigheden af den ætervind, planeterne suser igennem. Se tegningen: Ætervinden påvirker lysets vandrette bevægelse, men ikke den ortogonale.

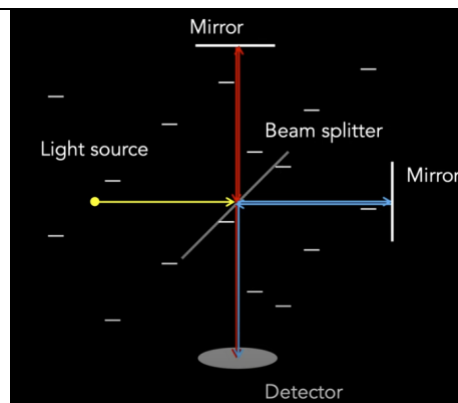


Illustration lånt fra videoen. De farvede linjer er lysstrålens gang, hvor den gule kilde først splittes i den røde og den blå, der så begge reflekteres og lander i detektoren nederst.

Øvelse 3.8 Sum af to hastigheder

Hvis en dygtig rytter også er bueskytte, så hun kan skyde fra sin galoperende hest, så vil pilen bevæge sig med en hastighed, der er summen af den, hun giver pilen med sin spændte bue, og hestens fart. Den samme regel antog man måtte gælde for kombinationen af lysets og ætervindens hastigheder. Man kendte selvfølgelig ikke ætervindens retning, men den forsøgsopstilling, der er illustreret ovenfor, lå stabilt i et bad af kviksølv og kunne her langsomt drejes, så man målte i alle retninger. Afstanden fra centrum til de to spejle er lige store. Så lysstrålerne, der følger den røde og den blå har tilbagelagt samme distance, når de rammer detektoren. Men de har brugt forskellig tid!

Hvis lysets hastighed kaldes C og ætervindens hastighed kaldes v , så er hastigheden på den lodrette C hele vejen. Men på den blå er hastigheden mod højre $C - v$ og mod venstre $C + v$. Og det ophæver ikke hinanden!

I videoen gennemgås det generelt, for de ville jo bruge det til at bestemme v . Men prøv selv at regne på følgende eksempel:

En fugl flyver 100 km/t. Den tilbage lægger en distance på 50 km ud i modvind og 50 km hjem i medvind. Vindens hastighed er 20 km/t. Vis, at fuglen ikke tager en time, men derimod 62,5 minutter.

Den forskel i ankomsttid til detektoren, som du har godtgjort i øvelsen ovenfor, betyder at lysstrålerne er ude af fase! Og det kan påvises ved at analysere spektret. Det brugte Michelson og Morley megen tid på, og førte omfattende journaler over, hvad de fandt. Og de fandt ingenting!

Emne til Studieretningsprojekt?

Vi vil ikke gå ned i alle detaljer i dette forsøg, men er du interesseret, så se denne rigtig gode video igennem – og regn med undervejs. Måske kan du formulere en SRP om dette – den kan lægges op i mange forskellige sværhedsgrader.

Hvad gør man, når et eksperiment slet ikke vil vise det, ens teori forudsiger? Det første i sådanne situationer er næsten altid, at man prøver at redde fænomenet "ætervind"

ved alle mulige søforklaringer og nye forsøg. Det er heller ikke så let at finde en vej frem, for det man står overfor, er måske et egentligt *paradigmeskift*: Den gamle teori skal skiftes ud!

3.3.2. Einsteins løsning – de to aksiomer:

Det var præcis Einsteins radikale løsning. Han mente konklusionen lå lige for: Ætervinden findes ikke, lyset bevæger sig "af sig selv" ved at skabe et elektrisk og magnetisk felt. Og endnu mere radikalt: Lyset bevæger sig i vakuum med samme hastighed overalt og i alle retninger.

Einstein var nu sikker på, at den klassiske mekanik og fysik ikke giver et tilstrækkeligt grundlag til at beskrive og forstå verden med. Han vælger at gøre det både enkelt og radikalt. Han formulerer to aksiomer, der bliver grundlaget for relativitetsteorien. I formuleringen anvender han begrebet *inertialsystemer* om koordinatsystemer, der er i jævn bevægelse i forhold til hinanden. Det referer til Newtons begreb om *inerti*.

Einsteins to aksiomer

I. Alt i universet er i bevægelse i forhold til alt andet, der findes ikke absolut hvile. Fysikkens love er universelt gældende og har samme form i alle inertialsystemer. De parametre og variable der indgår, kan have forskellig størrelse.

II. Lysets hastighed i vakuum er den samme i alle inertialsystemer. Den betegnes c .

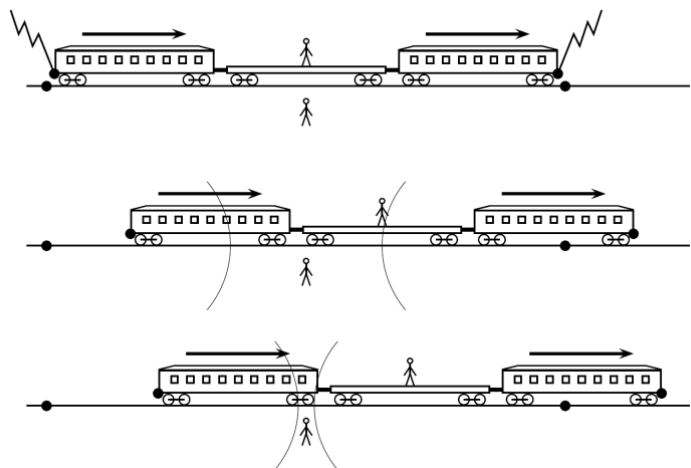
3.3.3. Konsekvenser af Einsteins aksiomer

Einsteins aksiomer har nogle konsekvenser, der – selv om de ikke er direkte absurde – strider mod vores normale opfattelse af verden. Vi giver nogle eksempler i det følgende:

Samtidighed bryder sammen

En påstand om at to begivenheder er sket på samme tid, kan ikke opretholdes absolut. Lad os illustrere det med et af Einsteins berømte tog-eksempler.

Et tog kører i rasende fart forbi en iagttager på perronen, der dog alligevel iagttager, hvad der sker i toget. Lyn slår ned i togets forende og bagende. Set fra perronen sker det samtidigt – cirkelbuerne repræsenterer lyssignalerne, der udgår fra for- og bagende, og som når manden på perronen samtidig. Men mens lyset bevæger sig, gør toget det også. Så togets iagttager ser signalet fra forenden først – se det midterste billede. Så set fra

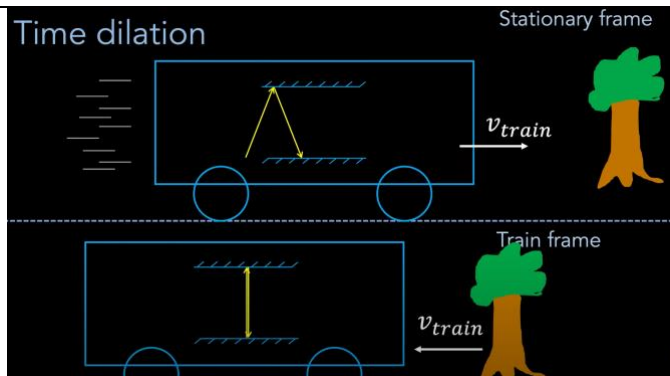


toget har lynene ikke slået ned samtidig	Illustrationen er lånt fra Mogens Dam, Introduktion til den specielle relativitetsteori, Niels Bohr Institutet.
--	---

Absolut tid bryder sammen

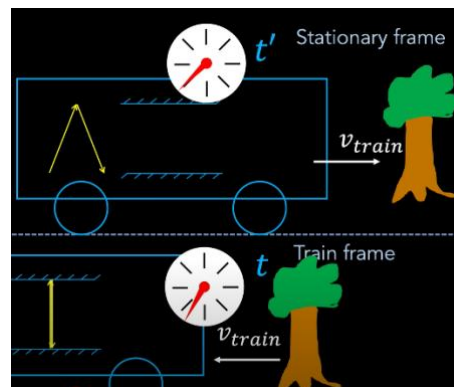
Det er måske ikke så overraskende, at når samtidighed bryder sammen, så vil begrebet om en fælles tid også bryde sammen. Kigger vi udefra ind i et tog, der kører forbi i meget høj fart – se øverste tegning – så vil vores registrering af tidsforløb i toget være anderledes, end den en passager inde i togvognen foretager – se nederste tegning.

I vognen er der et spejl i gulv og loft, og et signal sendes op, reflekteres og går ned igen. Sådan opleves det inde i vognen. Men i den øverste figur er illustreret, hvordan vi oplever det udefra: Lysstrålen afsendes fra samme sted, men da den når spejlet har toget bevæget sig, og tilsvarende med den reflekterede stråle. Så det ser ud som om lyset har fulgt "trekanten" altså en længere vej.

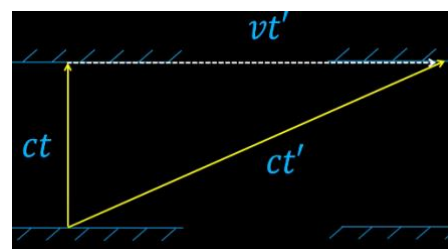


Illustrationerne er lånt fra DeepBeans video 'Time Dilation and Length Contraction | Special Relativity'

Men en vej der tilbagelægges med hastigheden v i løbet af tiden t har længden $v \cdot t$. Nu er det lys, så hastigheden er for begge togvogne c . Målt inde i vognen er strækningen $c \cdot t$. Da den tilbagelagte vej set udefra er længere i den øverste tegning, og c er den samme, er eneste forklaring, at tiden t' , vi måler på perronen, ikke kan være den samme, som den vi ser i togvognen. Der er brugt længere tid t' , da det tilbagelagte ("trekantede") stykke er længere, end det lodrette stykke - eller sagt med andre ord: *tiden ser ud til at gå langsommere i togvognen, der buldrer forbi.* Hvad er så sammenhængen mellem t og t' ?



Kombinerer vi de to tegninger får vi noget som dette:



Øvelse 3.9 Formel for tidsforlængelse

- Argumenter for tegningen og de tre størrelser.
- Anvend Pythagoras og isoler $(c \cdot t')^2$
- Vis, at vi kan få følgende formel for t' :

$$t' = \frac{t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \text{ eller } t' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot t$$

Den faktor, vi her møder for første gang kaldes *gamma-faktoren*: $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

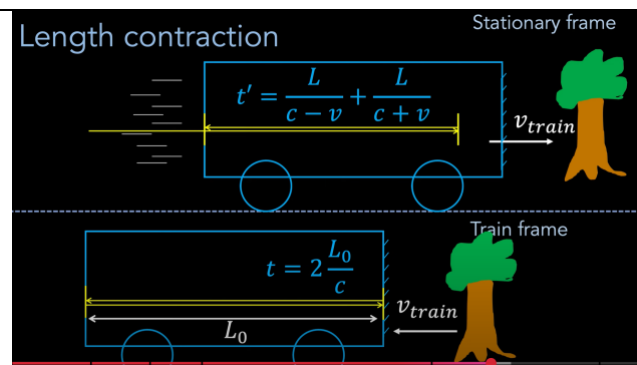
Anvender vi den kan vi skrive: $t' = \gamma \cdot t$, eller: $t = \frac{t'}{\gamma}$

Gamma-faktoren optræder igen og igen i relativitetsteorien. Da $\gamma > 1$, betyder det altså, at $t' > t$, dvs. igen: et ur i togvognen / raketten i fuld fart går langsommere.

Fast længdemål bryder sammen

Når tiden måles forskelligt i togvognen og set udefra, er det ikke så underligt, at længdemålet også bryder sammen. Inde i den meget lange vogn kan man måle længden med et meget langt målebånd og får derved en værdi, som vi kalder L_0 . Men vi er egentlig ikke interesseret i den konkrete opmåling, men i en sammenligning af længden målt i vognens eget inertialsystem og længden målt i perronens stationære system.

Det vil vi gøre ved dels at udnytte den viden, vi fandt ovenfor om sammenligning af tiden i de to inertialsystemer, og dels at udnytte at c er den samme i de to systemer. Vi sender derfor en lysstråle frem til et spejl og tilbage igen til en detektor. Her måles den tid t det tog set fra vognen.



Øvelse 3.10 Formel for tiden, lysstrålen bruger set inde fra vognen

a) Argumenter for, at der må gælde $2L_0 = c \cdot t$.

b) Isolér t , så du får: $t = 2 \cdot \frac{L_0}{c}$

Øvelse 3.11 Formel for tiden, lysstrålen bruger set fra perronens system

Inddrag øvelse 3.9 om sammenhængen mellem tiderne t og t' og vis, at lysstrålen målt i perronens system vil bruge tiden

$$t' = \frac{2L_0}{c} \cdot \gamma$$

Set fra perronens inertialsystem har vognen en længde på L . Personen på perronen ser, at der inde i vognen udsendes en lysstråle, der i løbet af tiden s_1 når spejlet. Men samtidig har toget og dermed spejlet bevæget sig stykket $v \cdot s_1$, så lysstrålen skal tilbagelægge strækningen:

$$L + v \cdot s_1$$

Da dette sker i løbet af tiden s_1 , gælder der derfor:

$$c \cdot s_1 = L + v \cdot s_1$$

$$c \cdot s_1 - v \cdot s_1 = L$$

Vi isolerer s_1 :

$$(c - v) \cdot s_1 = L, \quad \text{dvs.} \quad s_1 = \frac{L}{(c - v)}$$

Når lyset rammer spejlet, reflekteres strålen og når frem til detektoren i løbet af tiden s_2 . Men samtidig har toget bevæget sig yderligere $v \cdot s_2$, så lysstrålen skal kun gennemløbe strækningen $L - v \cdot s_2$.

$$L - v \cdot s_2 = c \cdot s_2$$

Argumenter nu selv for:

$$L = (v + c) \cdot s_2$$

$$s_2 = \frac{L}{(v + c)}$$

Den samlede tid, vi observerer fra perronens system, er altså:

$$t' = s_1 + s_2 = \frac{L}{(c - v)} + \frac{L}{(v + c)}$$

Øvelse 3.12 Udlledning af formlen for længde-sammentrækningen

a) Gennemfør nu følgende omskrivninger:

$$t' = \frac{L}{(c - v)} + \frac{L}{(v + c)} = L \cdot \left(\frac{2c}{c^2 - v^2} \right) = \frac{L}{c^2} \cdot \left(\frac{2c}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right) = \frac{2L}{c} \cdot \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{2L}{c} \cdot \gamma^2$$

b) Inddrag øvelse 3.11: $t' = \frac{2L_0}{c} \cdot \gamma$, og vis relativitetsteoriens formel for længde-sammentrækning: $L_0 = L \cdot \gamma$, og specielt: $L_0 > L$

c) Formuler selv med ord, hvad vi her har vist.

3.3.4. Masse og energi - Formlen for kinetisk energi

I forrige afsnit gennemgik vi tre berømte konsekvenser af Einsteins aksiomer, og vi opdagede, at gammafaktoren nærmest optræder universelt. Den optræder også i begrebet "relativistisk masse", som vi ikke gennemgår på samme vis, men i sammenhæng med energi. Det skyldes, at "masse" er et meget mere kompliceret begreb, som meget ofte optræder sammen med *acceleration*. Og vi husker, at i den specielle relativitetsteori bevæger initialsystemerne sig med *jævn* hastighed ift. hinanden. Her forekommer ikke acceleration. En tilbundsående behandling af massebegrebet foretager Einstein i *Den almene relativitetsteori*, og den rækker i niveau langt ud over, hvor vi er lige nu.

Vi vil her behandle *masse* sammen med *energi*, og vi vil specielt undersøge, om vi kan opstille en formel for kinetisk energi, ligesom vi kender i den klassiske mekanik:

$$E_{kin} = 0,5 \cdot m \cdot v^2$$

I relativitetsteorien fremtræder formlen noget anderledes:

$$E_{kin} = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$$

Hvor er hastigheden i denne formel? Den er gemt i udtrykket for m !

Bevis for formlen $E_{kin} = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$

Vi har en partikel med hvile-massen m_0 , der bevæger sig med hastigheden v_1 . Som i klassisk mekanik anvender vi Newtons 2. lov, der ifølge Einsteins aksiomer gælder universelt, altså: Kraft lig med masse gange acceleration, eller på formel:

$$F = m \cdot a = m \cdot v'$$

En størrelse som m er ikke et absolut tal, men derimod en relativ størrelse. Når hastighed er øget til v_1 , er massen af partiklen øget ift. hvilemassen til $m = \gamma(v_1) \cdot m_0$. For overskuelighedens skyld ser vi på endimensionelle retlinede bevægelser. At se på mere komplicerede bevægelser i flere dimensioner vil blot øge kompleksiteten i opskrivningerne, men ikke ændre på de grundlæggende sammenhænge.

Den kinetiske energi er den energi, der er tilført partiklen, idet vi har øget dens hastighed fra 0 til tiden $t = 0$, til hastigheden v_1 til tiden $t = t_1$.

Pga. princippet om energiens bevarelse, er den tilførte energi lig med det arbejde, der er udført på partiklen for at øge hastigheden fra 0 til v_1 . Hastigheden øges ved at der er en kraft F , der "skubber" partiklen op i fart. Processen fra start til slut kan dels betragtes ud fra *tiden*, der går, fra $t = 0$ til $t = t_1$ med "uendeligt mange små tidsskridt". Men den kan også betragtes ud fra *hastigheden*, der øges fra $v = 0$ til $v = v_1$, ligeledes gennem uendeligt mange skridt.

Arbejdet, der udføres ved at F "skubber" til v igennem hele intervallet fra $t = 0$ til $t = t_1$, kan opskrives med et integral således:

$$\int_0^{t_1} F \cdot v(t) dt = \int_0^{t_1} (m \cdot v'(t)) \cdot v(t) dt = \int_0^{t_1} m \cdot v(t) \cdot v'(t) dt$$

Vi vil nu foretage en substitution, hvor vi skifter variabel fra t til v .

Skiftet i variabel giver: $dv = v'(t) dt$

Skiftet i grænserne giver: når $t = 0$ er $v = 0$, og når $t = t_1$ er $v = v_1$:

Indsæt: $\int_0^{t_1} m \cdot v(t) \cdot v'(t) dt = \int_0^{v_1} m \cdot v dv$

Nu er m ikke en konstant, men hastighedsafhængig, så det er ikke en simpel stamfunktionsopgave!

Vi klarer integralet vha. *partiell integration* (delvis integration) således:

$$\int_0^{v_1} m \cdot v dv = \int_0^{v_1} 1 \cdot (m \cdot v) dv = [v \cdot (m \cdot v)]_0^{v_1} - \int_0^{v_1} v \cdot m dv$$

Øvelse 3.13 Partiel integration

Find formelen for partiel integration: $\int f(x) \cdot g(x) dx$, angiv hvad f og g svarer til og demonstrer, hvordan vi får ovenstående resultat

Når $v = 0$ er $m = m_0$, og når $v = v_1$ er $m = \gamma(v_1) \cdot m_0$, hvor $\gamma(v) = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

Vi indsætter dette og regner videre:

$$\begin{aligned} [v \cdot (m \cdot v)]_0^{v_1} - \int_0^{v_1} v \cdot m dv &= \gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot v_1^2 - \int_0^{v_1} v \cdot \gamma(v) \cdot m_0 dv \\ &= \gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot v_1^2 + m_0 \cdot \int_0^{v_1} \frac{-2 \cdot v}{2 \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} dv \end{aligned}$$

Øvelse 3.14 Stamfunktion som det omvendte af differentiation

Når vi differentierer $\sqrt{x}$, får vi som bekendt $\frac{1}{2\sqrt{x}}$. Forklar, hvordan vi differentierer en sammensat funktion. Anvend denne formel, eller opskrift, på funktionen $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$, hvor v er den uafhængige variabel. Du skal få det, der fremgår nedenfor.

$$\gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot v_1^2 + m_0 \cdot \left[\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} \cdot c^2 \right]_0^{v_1} = \gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot v_1^2 + m_0 \cdot \left(\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} \cdot c^2 - c^2 \right)$$

Øvelse 3.15 algebraiske manipulationer

a) Vis, at $\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} = \frac{1}{\gamma(v_1)}$

b) Vis dernæst, at ovenstående bliver til: $\gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot v_1^2 + \frac{1}{\gamma(v_1)} \cdot m_0 \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$

c) Vi reducerer udtrykket ved først at sætte $\gamma(v_1)$ udenfor parentes:

$$\begin{aligned} & \gamma(v_1) \cdot \left(m_0 \cdot v_1^2 + \frac{1}{(\gamma(v_1))^2} \cdot m_0 \cdot c^2 \right) - m_0 \cdot c^2 = \\ & \gamma(v_1) \cdot \left(m_0 \cdot v_1^2 + \left(1 - \frac{v_1^2}{c^2} \right) \cdot m_0 \cdot c^2 \right) - m_0 \cdot c^2 \end{aligned}$$

Udnyt din viden om formlen for $\gamma(v_1)$ og argumenter for følgende omskrivninger:

$$\begin{aligned} & = \gamma(v_1) \cdot m_0 \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2 \\ & = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2 \end{aligned}$$

Konklusion: Fra start til slut viser udregningerne, at $E_{kin} = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$

m_0 er partiklen eller legemets "hvilemasse" i det inertialsystem, hvor vi regner, og $m_0 \cdot c^2$ kan derfor opfattes som partiklens "potentielle energi", E_{pot} . Så vores udregning viser: $E_{kin} = m \cdot c^2 - E_{pot}$, hvoraf: $E_{kin} + E_{pot} = m \cdot c^2$

og udtrykket på højre side kan derfor opfattes som partiklens "totalenergi":

$$E_{tot} = m \cdot c^2 \text{ - men det er jo Einsteins berømte formel!}$$

3.4 Den relativistiske version af de Broglies formel

Vi vender nu tilbage til de Broglies formel for bølgelængden af en stråle af elektroner, der accelereres til hastigheder, som er sammenlignelige med lysets.

de Broglies formel er: $\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$, hvor p er impulsen,

I afsnit 3.2 undersøgte vi formlen i det klassiske tilfælde, hvor massen ikke er hastighedsafhængig – og vi betegnede den m_0 .

Massen m erstattes i formlen af den relativistiske masse: $m = \gamma \cdot m_0$, $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$,

Relativistisk de Broglie:
$$\lambda = \frac{h}{\gamma \cdot m_0 \cdot v} \quad (*)$$

Som i afsnit 3.2 ønsker vi at omskrive nævneren, så den kinetiske energi kommer til at indgå direkte.

3A. Omskrivning med brug af Einsteins formel for kinetisk energi

Den relativistiske formel for kinetisk energi, vi lige har vist, er:

$$E_{kin} = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$$

Indsæt $m = \gamma \cdot m_0$: $E_{kin} = \gamma \cdot m_0 \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$

Reducer: $E_{kin} = (\gamma - 1) \cdot m_0 \cdot c^2 \quad (**)$

Mellemregninger: A) $\gamma - 1 = \frac{(\gamma - 1) \cdot (\gamma + 1)}{(\gamma + 1)} = \frac{\gamma^2 - 1}{(\gamma + 1)}$

$$B) \gamma^2 - 1 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} - \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{\frac{v^2}{c^2}}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \gamma^2 \cdot \frac{v^2}{c^2}$$

Indsæt B) i A): C) $\gamma - 1 = \frac{\gamma^2 - 1}{(\gamma + 1)} = \frac{\gamma^2 \cdot \frac{v^2}{c^2}}{(\gamma + 1)} = \frac{\gamma^2}{(\gamma + 1)} \cdot \frac{v^2}{c^2}$

Øvelse 3.16 Algebraiske manipulationer af $\gamma - 1$

Gennemgå mellemregningerne ovenfor i alle detaljer.

Indsæt det fundne udtryk i formlen (**) for kinetisk energi:

$$D) E_{kin} = \frac{\gamma^2}{(\gamma + 1)} \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot m_0 \cdot c^2 = \frac{\gamma^2}{(\gamma + 1)} \cdot m_0 \cdot v^2$$

eller: $E_{kin} = \frac{\gamma^2}{(\gamma + 1)} \cdot m_0 \cdot v^2$

Vi prøver nu at følge gangen i den klassiske udregning – og indfører betegnelsen eV for

$$eV = \frac{\gamma^2}{\gamma + 1} \cdot m_0 \cdot v^2$$

E_{kin} : $m_0 \cdot eV \cdot (\gamma + 1) = \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot v^2$

$$m_0 \cdot eV \cdot (\gamma + 1) = (\gamma \cdot m_0 \cdot v)^2$$

Og heraf får vi, i stil med den klassiske version:

$$\gamma \cdot m_0 \cdot v = \sqrt{m_0 \cdot eV \cdot (\gamma + 1)}$$

Men venstresiden her er jo nævneren i formlen for elektronernes bølgelængde. Vi indsætter i (*) og får

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{m_0 \cdot eV \cdot (\gamma + 1)}}$$

(hvis $v \ll c$, går dette over i den klassiske formel – Vis det!)

Der findes andre versioner af den relativistiske de Broglies formel. På Topsoe arbejdes med den, vi udleder her nedenfor:

3B. Omskrivning med brug af Einsteins formel for impulsen

Einstein har lagt navn til mange formler. Den, vi her omtaler, og som bevises nedenfor, er følgende:

$$E^2 = (p \cdot c)^2 + (m_0 \cdot c^2)^2, \text{ hvor } E \text{ er totalenergien, og } p \text{ impulsen} \quad (***)$$

Formler for E og p :

$$E = \gamma \cdot m_0 \cdot c^2$$

$$p = \gamma \cdot m_0 \cdot v$$

Men vi har også:

$$E = \text{kinetisk energi} + \text{potentiell energi}$$

$$E = eV + m_0 \cdot c^2$$

Kvadrer den sidste:

$$E^2 = (eV + m_0 \cdot c^2)^2$$

$$E^2 = eV^2 + (m_0 \cdot c^2)^2 + 2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot c^2$$

Vi har nu to udtryk for E^2 , de må være ens, så vi får:

$$(p \cdot c)^2 + (m_0 \cdot c^2)^2 = eV^2 + (m_0 \cdot c^2)^2 + 2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot c^2$$

$$(p \cdot c)^2 = eV^2 + 2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot c^2$$

$$p^2 = \frac{eV^2}{c^2} + 2 \cdot eV \cdot m_0$$

$$p = \sqrt{2 \cdot eV \cdot m_0 + \frac{eV^2}{c^2}}$$

Indsættes i de Broglies formel får vi:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot eV \cdot m_0 + \frac{eV^2}{c^2}}}, \text{ som kan omskrives til: } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$$

Øvelse 3.17 Er de to formler i afsnit 3A og afsnit 3B ens?

Er udtrykkene: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$ og $\lambda = \frac{h}{\sqrt{m_0 \cdot eV \cdot (\gamma + 1)}}$ ens?

Det er de faktisk, selv om det ikke umiddelbart ser sådan ud.

Du kan se, at hvis vi kan vise, at

$$2 \cdot \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right) = (\gamma + 1),$$

så har vi vist, at de to udtryk ens. Prøv selv! Udnyt, at $eV = E_{kin} = m \cdot c^2 - m_0 \cdot c^2$

Bevis for Einsteins formel: $E^2 = (p \cdot c)^2 + (m_0 \cdot c^2)^2$

Einstein var en fremragende fysiker, og når han kunne "se" at noget måtte være rigtigt, skrev han det ned. Det var, som om han tænkte – *Hvis der er nogen, der er interesseret i det, kan de jo bare bevise det.* Vi, der måske ikke kan "se", at en sådan formel må være rigtig, vil gerne have sikker grund under fødderne ved at finde et argument, eller simpelthen en udregning. Lad os prøve at regne på udtrykket på højre side:

$$\begin{aligned}(p \cdot c)^2 + (m_0 \cdot c^2)^2 &= (\gamma \cdot m_0 \cdot v \cdot c)^2 + (m_0 \cdot c^2)^2 \\&= \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot v^2 \cdot c^2 + m_0^2 \cdot c^4 \\&= \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot c^2 \cdot \left(v^2 + \frac{1}{\gamma^2} \cdot c^2\right) \\&= \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot c^2 \cdot \left(v^2 + \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \cdot c^2\right) \\&= \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot c^2 \cdot (v^2 + c^2 - v^2) \\&= \gamma^2 \cdot m_0^2 \cdot c^4 \\&= (\gamma \cdot m_0 \cdot c^2)^2\end{aligned}$$

Men parenteser er jo formelen for totalenergien E . Så omskrivningerne viser formelen.

Dermed er vi ved vejs ende: Vi har vist de Broglies bølgeformel i det relativistiske tilfælde.

Øvelse 3.18 Talværdien i det relativistiske tilfælde

Vi erindrer om, hvad en elektronVolt er: Når en elektron accelereres op af et spændingsfald på 1 Volt, tilføres den en energi, der betegnes 1 *elektronVolt*⁴. Accelereres den op af X Volt tilføres den en energi på $eV = X \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} J$, hvor J er energienheden *Joule*.

⁴ Vi erindrer (igen) om, at spændingsfaldet som måles i Volt er energi pr elektrisk ladning, så 1 Volt = 1 Joule / Coulomb. En elektron har ladningen $1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb, så 1 elektronvolt = $1,602 \times 10^{-19}$ Joule

Vi vil anvende formlen:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot eV \cdot m_0 \cdot \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$$

Talværdier og enheder er som tidligere nævnt:

- Plancks konstant: $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sek}$
- Elektronens masse: $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- Elektronens ladning: $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulombs}$.

a) Udregn størrelsen af eV, når spændingsfaldet er $X=200000 \text{ Volt}$.

b) Udregn nu bølgelængden og sammenlign med den, vi fandt i øvelse 3.5.

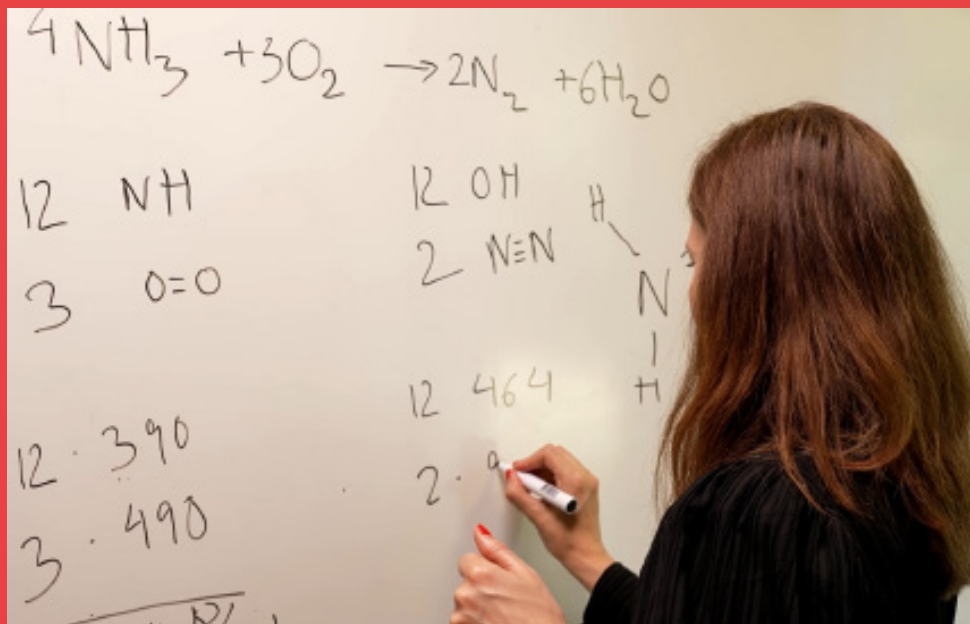
c) Vis, at bølgelængden er ca. 8,5% kortere end i det klassiske tilfælde.



*Portrætfoto af Albert Einstein fra 1905,
året hvor han udgav sin specielle relativitetsteori*

4.

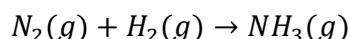
Lineær algebra og afstemning af kemiske reaktionsligninger



I filmen om Topsoe ser vi, hvordan Hanne afstemmer kemiske reaktionsligninger, noget som du sikkert også har prøvet i kemitimerne. I dette kapitel skal vi se på, hvordan afstemningen kan reduceres til et rent matematisk problem, der kan løses vha. matricer og lineær algebra.

4.1 Støkiometri på kemiske reaktionsligninger

Læren om mængdeforhold i kemiske reaktioner kaldes for støkiometri. Lad os starte med at se på ammoniaksyntesen fra Kapitel 1:



Her er reaktionsligningen opskrevet uafstemt, for antallet af grundstofatomer er ikke det samme på de to sider af reaktionspilen. Reaktionen er ikke svær at afstemme ved blot at prøve sig lidt frem, men lad os se på, hvordan vi kan løse problemet med en rent matematisk tilgang.

I reaktionen indgår der to forskellige grundstofatomer nitrogen (N) og hydrogen (H). Antallet af forskellige grundstofatomer kalder vi for n , som altså her er 2.

Der indgår desuden to reaktanter dinitrogen (N_2) og dihydrogen (H_2), som giver et produkt: ammoniak (NH_3). Antallet af reaktanter og produkter tilsammen kalder vi for m , som altså her er 3.

Vi kan nu omformulere reaktionsligningen til et ligningssystem på matrixform med 2 rækker dvs. en række for hvert slags grundstofatom, og 3 søjler dvs. en søjle for hver af de to reaktanter og for produktet. Matrixligningen ser således ud:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & -3 \end{bmatrix} \cdot \vec{x} = \vec{0}$$

Øvelse 4.1

Forklar tallene i matricen: $\begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & -3 \end{bmatrix}$

Vi skal bestemme tallene i vektoren $\vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$.

Øvelse 4.2

Forklar tallene i vektoren $\vec{x}$ i forhold til antallet af reaktanter og antallet af produkter.

Ligningssystemet på matrixform kan naturligvis også omformuleres til to ligninger med tre ubekendte:

$$2x_1 + 0x_2 - 1x_3 = 0$$

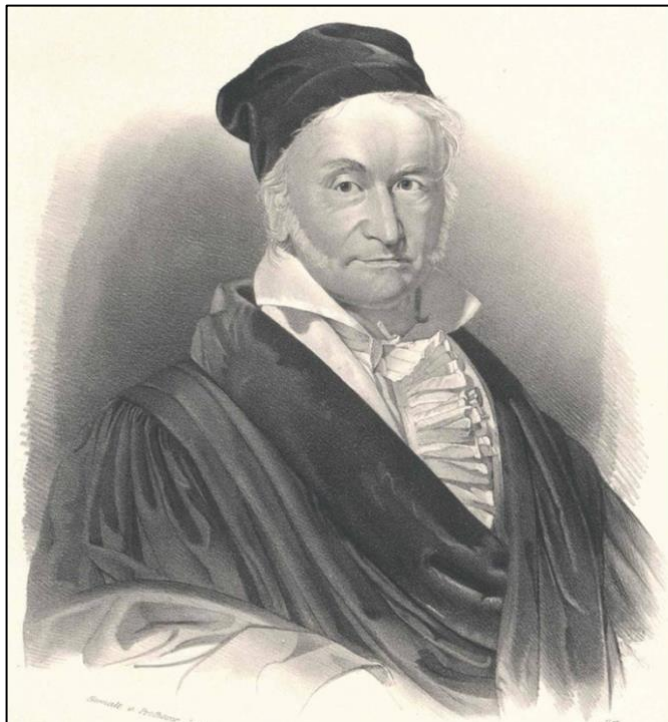
$$0x_1 + 2x_2 - 3x_3 = 0$$

4.2 Gauss elimination på ammoniaksyntesen

Nu vil vi se på, hvordan det problem kan løses rent matematisk vha. en algoritme kaldet Gauss elimination. Metoden er opkaldt efter den tyske matematiker Carl Friedrich Gauss (1777-1855), der var én af de første til at anvende den. Når man laver Gauss elimination på et ligningssystem, er der kort fortalt tre tilladte "operationer". Man må:

- ... bytte om på to ligninger (dvs. bytte om på to rækker i matricen)
- ... gange en ligning med et tal forskelligt fra 0
- ... lægge et multiplum af én ligning til en anden ligning

Vi vil ikke gå i dybden med Gauss elimination af matricer her, men du kan læse mere om emnet flere steder i litteraturen eller på internettet. Herunder vil vi blot illustrere, hvordan Gauss elimination kan anvendes til at afstemme kemiske reaktionsligninger.



Carl Friedrich Gauss, én af 1800-tallets største matematikere

Lad os vende tilbage til ammoniaksyntesen og det tilhørende ligningssystem:

$$2x_1 + 0x_2 - 1x_3 = 0$$

$$0x_1 + 2x_2 - 3x_3 = 0$$

Vi har to ligninger med tre ubekendte og derfor uendeligt mange løsninger. Vi vælger derfor $x_3 = k$ som en fri variabel. Dvs. ligningssystemet omskrives i første omgang til:

$$2x_1 + 0x_2 - 1 \cdot k = 0$$

$$0x_1 + 2x_2 - 3 \cdot k = 0$$

Ved hjælp af Gauss eliminationsalgoritmen kan vi i hver ligning gange med $\frac{1}{2}$:

$$\frac{1}{2} \cdot (2x_1 + 0x_2 - 1 \cdot k) = 0$$

$$\frac{1}{2} \cdot (0x_1 + 2x_2 - 3 \cdot k) = 0$$

Øvelse 4.3

Forklar, at ligningssystemet har samme løsningsmængde, selvom vi ganger med $\frac{1}{2}$.

Således får vi omformuleret ligningssystemet til:

$$x_1 + 0 \cdot x_2 - \frac{1}{2} \cdot k = 0$$

$$0x_1 + x_2 - \frac{3}{2} \cdot k = 0$$

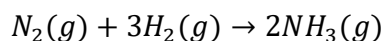
Dvs. $x_1 = \frac{1}{2} \cdot k$, $x_2 = \frac{3}{2} \cdot k$, $x_3 = k$.

Øvelse 4.4

Forklar disse løsninger.

Der er som nævnt uendeligt mange løsninger til ligningssystemet, og hvis vi leder efter heltalsløsninger, så kan vi vælge $k = 2$ og få: $x_1 = \frac{1}{2} \cdot 2$, $x_2 = \frac{3}{2} \cdot 2$, $x_3 = 2$.

Vi får derfor løsningen: $x_1 = 1$, $x_2 = 3$, $x_3 = 2$, og kan konkludere, at ammoniaksyntesen kan afstemmes til:



Øvelse 4.5

Forklar, at reaktionsligningen er afstemt.

Øvelse 4.6

- Bestem en løsning til ligningssystemet for $k = 4$. Giver løsningen mening rent kemisk?
- Bestem en løsning til ligningssystemet for $k = -2$. Giver løsningen mening rent kemisk?

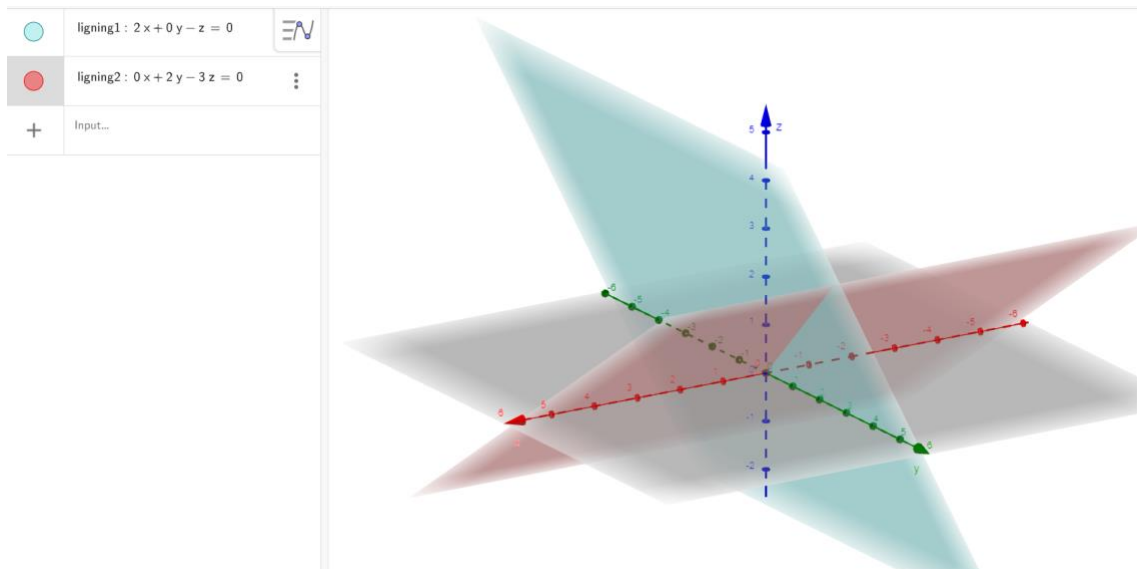
4.3 Grafisk illustration af løsningen

Vi kan illustrere ligningssystemet for ammoniaksyntesen grafisk. Vi vælger at omdøbe de tre variable x_1 til x , x_2 til y og x_3 til z . Dvs. vi får de to ligninger:

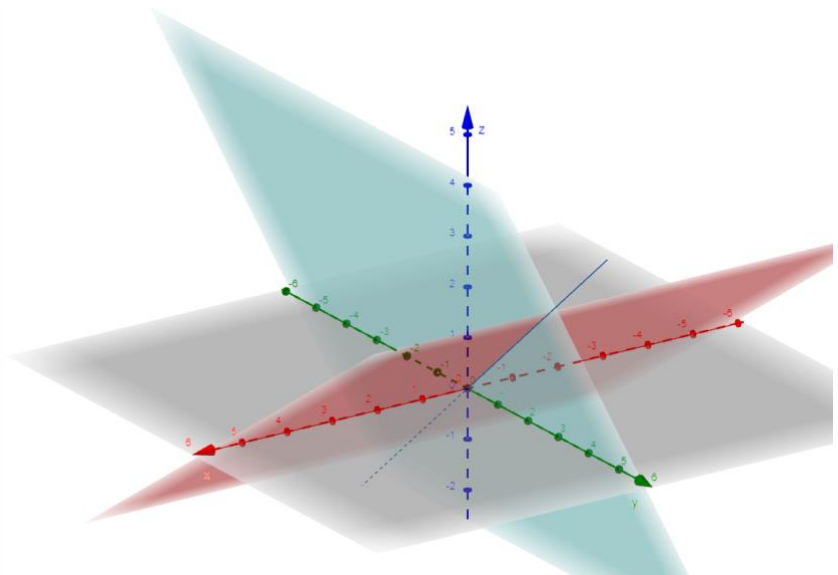
$$2x + 0y - 1z = 0$$

$$0x + 2y - 3z = 0$$

Hver af ligningerne svarer til en plan i et tredimensionalt koordinatsystem. I f.eks. værktøjsprogrammet GeoGebra kan vi tegne planerne således:



Vi kan se, at de to planer har punkterne på en linje som fællesmængde. I GeoGebra kan vi bruge skæringsværktøjet til at bestemme en parameterfremstilling for linjen.



Vi ser, at linjen har parameterfremstillingen: $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + t \cdot \begin{bmatrix} 2 \\ 6 \\ 4 \end{bmatrix}$.

Hvis vi vælger $t = \frac{1}{2}$, så får vi punktet med stedvektoren $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} 2 \\ 6 \\ 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 2 \end{bmatrix}$, hvilket stemmer overens med den mindste heltalsløsning, som vi bestemte med Gauss elimination.

Øvelse 4.7

- Indtegn de to planer i et dynamisk geometriværktøj.
- Bestem parameterfremstillingen for skæringslinjen mellem de to planer.
- Indtegn punktet med koordinatsættet (1,3,2) og se, at det ligger på skæringslinjen mellem de to planer.

4.4 Generalisering af Gauss elimination på 2 ligninger med 3 ubekendte

Vi kan generalisere vores ligningssystem fra ammoniaksyntesen til:

$$a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 = 0$$

$$b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 = 0$$

Hvor a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 og b_3 alle er konstanter.

Øvelse 4.8

Bestem værdierne af de seks konstanter a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 og b_3 for ammoniaksyntesen.

Vi indfører igen en fri variabel k svarende til x_3 . Dvs. vi får ligningssystemet:

$$a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot k = 0$$

$$b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot k = 0$$

Vi kan nu vælge at eliminere leddet med $b_1 \cdot x_1$ fra ligning nummer 2. Vi multiplicerer derfor ligning 1 med b_1 , og vi multiplicerer ligning 2 med a_1 og får ligningssystemet:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot (a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot k) &= b_1 \cdot 0 \\ a_1 \cdot (b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot k) &= a_1 \cdot 0 \end{aligned}$$

Øvelse 4.9

Forklar, at disse regneoperationer er gyldige.

Vi multiplicerer videre i de to parenteser:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ a_1 \cdot b_1 \cdot x_1 + a_1 \cdot b_2 \cdot x_2 + a_1 \cdot b_3 \cdot k &= 0 \end{aligned}$$

Vi kan nu subtrahere ligning 1 fra ligning 2, og da $a_1 \cdot b_1 \cdot x_1 = b_1 \cdot a_1 \cdot x_1$, så får vi:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ a_1 \cdot b_1 \cdot x_1 + a_1 \cdot b_2 \cdot x_2 + a_1 \cdot b_3 \cdot k - (b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k) &= 0 - 0 \end{aligned}$$

Vi får derfor ligningssystemet:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ a_1 \cdot b_1 \cdot x_1 + a_1 \cdot b_2 \cdot x_2 + a_1 \cdot b_3 \cdot k - b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 - b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 - b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \end{aligned}$$

Øvelse 4.10

Forklar, at denne regneoperation er gyldig.

Vi kan reducere videre i ligningssystemet:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ a_1 \cdot b_2 \cdot x_2 - b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + a_1 \cdot b_3 \cdot k - b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \end{aligned}$$

I ligning 2 er den eneste ubekendte nu x_2 , som vi kan isolere:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ (a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2) \cdot x_2 &= -a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k \end{aligned}$$

Som svarer til ligningssystemet:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot x_2 + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ x_2 &= \frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2} \end{aligned}$$

Øvelse 4.11

Forklar, at disse regneoperationer er gyldige.

Løsningsudtrykket for x_2 kan vi indsætte i ligning 1, og vi får:

$$\begin{aligned} b_1 \cdot a_1 \cdot x_1 + b_1 \cdot a_2 \cdot \left(\frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2} \right) + b_1 \cdot a_3 \cdot k &= 0 \\ x_2 &= \frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2} \end{aligned}$$

Svarende til:

$$x_1 = \frac{-b_1 \cdot a_2 \cdot \left(\frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2} \right) - b_1 \cdot a_3 \cdot k}{b_1 \cdot a_1}$$
$$x_2 = \frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2}$$

Svarende til:

$$x_1 = \frac{a_2 \cdot (a_1 \cdot b_3 \cdot k - b_1 \cdot a_3 \cdot k)}{(a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2) \cdot a_1} - \frac{a_3 \cdot k}{a_1}$$
$$x_2 = \frac{-a_1 \cdot b_3 \cdot k + b_1 \cdot a_3 \cdot k}{a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2}$$

Øvelse 4.12

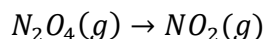
a) Forklar, at disse regneoperationer er gyldige.

b) Indsæt værdierne for de seks konstanter fra ammoniaksyntesen:

$a_1 = 2, a_2 = 0, a_3 = -1, b_1 = 0, b_2 = 2, b_3 = 3$ og $k = 2$ og vis, at det stemmer med $x_1 = 1, x_2 = 3$ og $x_3 = 2$.

4.5 Symmetriske ligninger i 2 dimensioner

Hvis der er det samme antal grundstofatomer n som antallet af reaktanter og produkter m , dvs. $n = m$, så får vi symmetriske ligningssystemer. Lad os se på et kemisk eksempel, omdannelsen af dinitrogentetraoxid til nitrogendioxid:



Vi vil afstemme med samme metode, som vi anvendte på ammoniaksyntesen. Vi har to forskellige grundstofatomer i reaktionsligningen N og O, og vi har en reaktant samt et produkt, således at vi har ligningssystemet på matrixform:

$$\begin{bmatrix} 2 & -1 \\ 4 & -2 \end{bmatrix} \cdot \vec{x} = \vec{0}, \text{ hvor } \vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}.$$

Øvelse 4.13

Forklar, at dette ligningssystem repræsenterer den kemiske ligning.

Vi omformulerer ligningssystemet på matrix form til ligningssystemet:

$$2x_1 - 1x_2 = 0$$
$$4x_1 - 2x_2 = 0$$

Øvelse 4.14

Forklar denne omformulering.

I dette tilfælde kan vi bruge Gauss elimination ved at multiplicere ligning 1 med 2 og derefter subtrahere ligning 1 fra ligning 2:

$$2 \cdot (2x_1 - 1x_2) = 2 \cdot 0$$

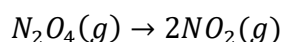
$$4x_1 - 2x_2 = 0$$

Vi får elimineret og ser, at:

$$4x_1 - 2x_2 = 0$$

$$0 = 0$$

Vi har derfor, at $2x_1 = x_2$. Den mindste heltalsløsning får vi, når vi vælger $x_2 = 2$, og dermed bliver $x_1 = 1$. Dvs. den afstemte kemiske reaktionsligning bliver:



Øvelse 4.15

Forklar løsningen med Gauss elimination, og afstemningen af den kemiske reaktionsligning er korrekt.

Øvelse 4.16

Oversæt ligningssystemet til et geometrisk problem ved at vælge $x_1 = x$ og $x_2 = y$ og konstruere i GeoGebra eller et andet værktøjsprogram.

Når vi har med symmetriske ligningssystemer, dvs. når $n = m$, kaldes den tilhørende matrix også symmetrisk. I dette tilfælde er det matricen $\begin{bmatrix} 2 & -1 \\ 4 & -2 \end{bmatrix}$.

Vi kan undersøge ligningssystemet ved først at udregne determinanten af matricen $\begin{bmatrix} 2 & -1 \\ 4 & -2 \end{bmatrix}$, hvor vi bruger samme determinantmetode, som for udregningen af vektorer i 2

dimensioner dvs.: $\det(\vec{a}, \vec{b}) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} = a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2$.

I vores tilfælde fås altså: $\det\left(\begin{bmatrix} 2 & -1 \\ 4 & -2 \end{bmatrix}\right) = \begin{vmatrix} 2 & -1 \\ 4 & -2 \end{vmatrix} = 2 \cdot (-2) - 4 \cdot (-1) = -4 + 4 = 0$.

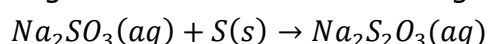
Øvelse 4.17

Forklar ovenstående udregninger af determinanten.

Generelt gælder det, at når determinanten for matricen til et symmetrisk ligningssystem er 0, så er der uendeligt mange løsninger eller ingen løsninger til ligningssystemet.

4.6 Symmetriske ligninger i 3 dimensioner

Vi vil nu betragte den kemiske reaktionsligning:



Natriumsulfit reagerer med atomart svovl og danner natriumthiosulfat.

Vi har her $n = 3$ og $m = 3$. På matrixform bliver vores kemiske ligning oversat til:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & -2 \\ 3 & 0 & -3 \end{bmatrix} \cdot \vec{x} = \vec{0}, \text{ hvor } \vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}.$$

Øvelse 4.18

a) Forklar, at dette ligningssystem repræsenterer den kemiske ligning.

b) Omskriv ligningssystemet til:

$$2 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 2 \cdot x_3 = 0$$

$$1 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 - 2 \cdot x_3 = 0$$

$$3 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 3 \cdot x_3 = 0$$

c) Vis ved Gauss elimination, at den mindste heltalsløsning til ligningssystemet er:

$x_1 = 1$, $x_2 = 1$ og $x_3 = 1$, så reaktionsligningen er allerede afstemt.

Præcis som før, kan vi igen generalisere vores ligningssystem til:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix} \cdot \vec{x} = \vec{0}, \text{ hvor } \vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}.$$

Igen har vi en symmetrisk $n \times m$ matrix, denne gang med 3 rækker og 3 søjler, og vi kan bestemme determinanten ved opdele matricen i tre dele:

Del 1 med fortegn +	Del 2 med fortegn -	Del 3 med fortegn +
$\begin{bmatrix} a_1 & - & - \\ - & b_2 & b_3 \\ - & c_2 & c_3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & a_2 & - \\ b_1 & - & b_3 \\ c_1 & - & c_3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & - & a_3 \\ b_1 & b_2 & - \\ c_1 & c_2 & - \end{bmatrix}$

I hver del har vi en matrix med 2 rækker og 2 søjler, og vi bruger vores metode til udregning af determinanten af sådanne matricer. Dvs. vi får:

$$\det \left(\begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix} \right) = a_1 \cdot \det \left(\begin{bmatrix} b_2 & b_3 \\ c_2 & c_3 \end{bmatrix} \right) - a_2 \cdot \det \left(\begin{bmatrix} b_1 & b_3 \\ c_1 & c_3 \end{bmatrix} \right) + a_3 \cdot \det \left(\begin{bmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{bmatrix} \right).$$

Øvelse 4.19

a) Forklar denne udregning.

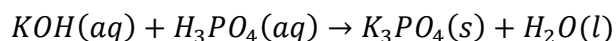
b) Udregn determinanten for matricen $\begin{bmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & -2 \\ 3 & 0 & -3 \end{bmatrix}$. Du skal få resultatet 0.

Generelt gælder, præcis som i 2 dimensioner, at når determinanten for en 3×3 -matrix er lig med 0, så er der uendeligt mange løsninger eller ingen løsninger til ligningssystemet.

4.7 Symmetriske ligninger i højere dimensioner

Øvelse 4.20

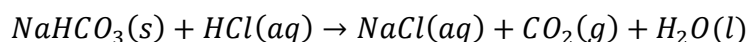
Den kemiske reaktions ligning for hydronolysen mellem kaliumhydroxid og phosphorsyre ser uafstemt således ud:



- Vis, at $n = m = 4$ for dette kemiske reaktionsligning.
- Omskriv den kemiske ligning til et ligningssystem med 4 ligninger og 4 ubekendte.
- Bestem en løsning til ligningssystemet med Gauss elimination.
- Afstem den kemiske ligning ud fra løsningen med Gauss elimination.

Øvelse 4.21

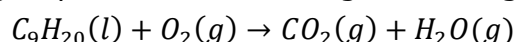
Reaktionen mellem natriumhydrogencarbonat og saltsyre ser uafstemt således ud:



- Vis, at $n = m = 5$ for denne kemiske reaktionsligning.
- Omskriv den kemiske ligning til et ligningssystem med 5 ligninger og 5 ubekendte.
- Bestem en løsning til ligningssystemet med Gauss elimination.
- Afstem den kemiske ligning ud fra løsningen med Gauss elimination.

Øvelse 4.22

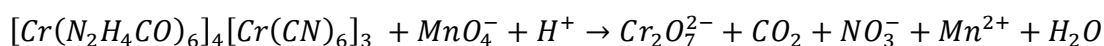
Afbrænding af petroleum kan foregå efter følgende reaktion:



- Vis, at $n = 3$ og $m = 4$ for denne kemiske reaktionsligning.
- Omskriv den kemiske ligning til et ligningssystem med 3 ligninger og 4 ubekendte.
- Bestem en løsning til ligningssystemet med Gauss elimination.
- Afstem den kemiske ligning ud fra løsningen med Gauss elimination.

Øvelse 4.23 - udfordring!

Umiddelbart kan det synes som en omstændelig proces at afstemme kemiske reaktionsligninger vha. lineær algebra, men nogle kemiske reaktioner bliver så vanskelige at løse med "kemisk viden", at lineær algebra faktisk er den nemmeste vej. Prøv f.eks. med følgende "afsindige" redoxreaktion, der er blevet kaldt "verdens sværeste redoxreaktion at afstemme"!



Selv reaktantens formelle kemiske navn på dansk er en "tungebrækker", idet $[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3$ på korrekt kemisk sprog hedder: *hexaureachrom(III)hexacyanochromat(II)*. Du får brug for et CAS-værktøj for at komme i mål:

- Start med at opstille 6 ligninger - én for hvert af grundstofatomerne: Cr, N, H, C, O og Mn.
- Tilføj endnu en ligning for den samlede ladning af ionerne på begge sider af reaktionspilen (der skal være ladningsbevarelse i en kemisk reaktion).
- Vis, at den til reaktionsligningen hørende 7×8 -matrix må være:

$$\begin{bmatrix} 7 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 66 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 96 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 42 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 4 & 0 & -7 & -2 & -3 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 2 & 0 & 1 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

- Vis at matricen vha. Gauss elimination kan omskrives til:

$$\begin{bmatrix} 7 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & -\frac{1}{7} & -2 & -3 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{192}{7} & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 12 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{11}{7} & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{565}{528} & -1 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1879}{565} & \frac{1176}{565} \end{bmatrix}$$

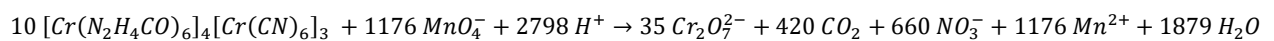
e) Vis, at hvis vi vælger $x_8 = k$, fås:

$$x_7 = k \cdot \frac{1176}{1879}, x_6 = k \cdot \frac{660}{1879}, x_5 = k \cdot \frac{420}{1879}, x_4 = k \cdot \frac{35}{1879}, x_3 = k \cdot \frac{2798}{1879}, x_2 = k \cdot \frac{1176}{1879} \text{ og} \\ x_1 = k \cdot \frac{10}{1879}$$

f) Vis, at den mindste heltalsløsning derfor er:

$$x_8 = 1879, x_7 = 1176, x_6 = 660, x_5 = 420, x_4 = 35, x_3 = 2798, x_2 = 1176 \text{ og } x_1 = 10.$$

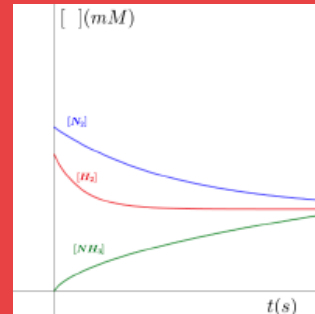
g) Vis endelig, at "verdens sværeste reaktionsligning" skal afstemmes således:



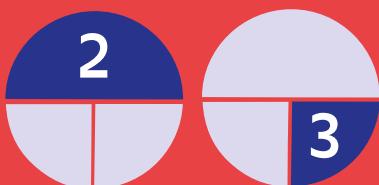
På linket her kan du se et eksempel på, hvordan udfordringen er løst i værktøjsprogrammet Maple. [Link til 4.1](#)

5.

Reaktionskinetik



Kemiske reaktioner foregår ved vidt forskellige hastigheder. Nogle reaktioner er uhyre hurtige, f.eks. eksplosioner, hvorimod andre processer er relativt langsomme, f.eks. jern der ruster eller forrådnelse af organisk materiale. Kendskab til reaktionshastigheder er for eksempel vigtigt i kemisk industri, hvor man oftest ønsker at fremstille produkter både hurtig og effektivt eller i lægemiddelkemi, hvor man ønsker at syntetisere medicin, der virker hurtigt og nedbrydes harmløst og uden bivirkninger. Læren om kemiske reaktionshastigheder kaldes for reaktionskinetik, og i dette kapitel skal vi se, hvordan det hænger sammen med katalyse og med både differentialregning og differentialligninger, som du kender fra matematikkens verden.



5 Reaktionskinetik

2

5.1 Definition af reaktionshastighed

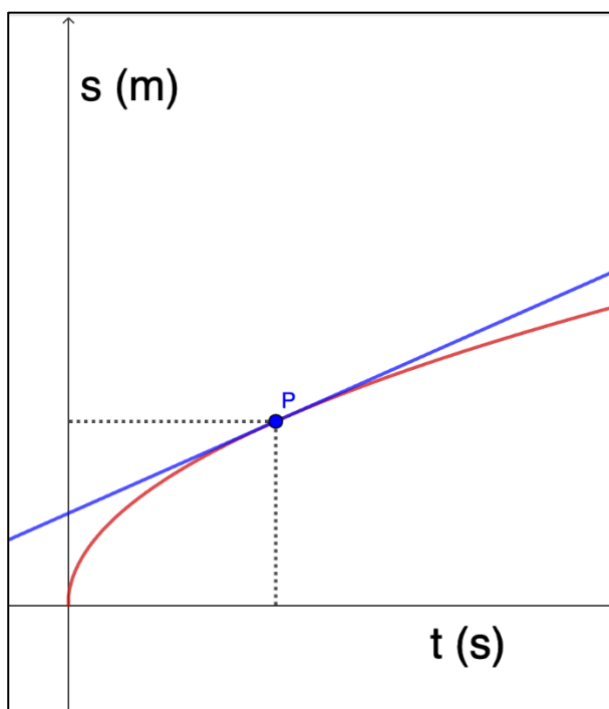
Øvelse 5.1

Nedenfor er angivet seks eksempler på kemiske reaktioner, som du måske kender fra hverdagen. Opstil reaktionerne i rækkefølge efter reaktionshastighed fra hurtigst til langsomst.

- Et kobbertag der irer: $2 \text{ Cu (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \text{ (s)}$
- Respirationsprocessen: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (s)} + 6 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 6 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O (g)}$
- Magnesium der opløses i saltsyre: $\text{Mg (s)} + 2 \text{ HCl (aq)} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
- Afbrænding af naturgas: $\text{CH}_4 \text{ (g)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$
- Alkoholgæring af glucose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (s)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH (aq)}$
- Opløsning af køkkensalt i vand: $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$

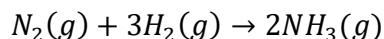
Når vi skal definere hastigheden for eksempelvis en bil i fysikkens verden, gøres det ved at måle bilens køretid Δt for en given strækning Δs . Hvis vi har $\Delta t = 4,0 \text{ s}$, og $\Delta s = 100 \text{ m}$, fås gennemsnitshastigheden for bilen til: $v = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{100 \text{ m}}{4,0 \text{ s}} = 25 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 90 \frac{\text{km}}{\text{h}}$.

Hvis bilen ikke kører med jævn hastighed, kan vi som bekendt finde øjeblikshastigheden vha. differentialregning: $v = \frac{ds}{dt}$ eller $v = s'(t)$. Hvis vi har en graf med bilens tilbagelagte strækning som funktion af tiden, svarer det jo til at finde tangentens hældning til det pågældende tidspunkt:



Denne hastighedsdefinition giver oplagt ikke meget mening i kemiens verden, da der ikke er nogen tilbagelagt strækning i kemiske reaktioner. I stedet for strækning benytter man sig i reaktionskinetik af mængden af forbrugt (eller dannet) stof pr. tid.

Lad os se på et konkret eksempel fra en reaktion, vi har betragtet i kapitel 1, ammoniaksyntesen:



Reaktionshastigheden v for reaktionen kan nu defineres som ændringen i stofmængdekonzentrationen af dinitrogen pr. tid:

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt}$$

Vi sætter et minustegn ud for definitionen, da dinitrogen jo forbruges ved reaktionen, så koncentrationen aftager. Enheden for reaktionshastighed bliver 'molær pr. sekund' $\frac{M}{s}$.

Af reaktionsskemaet fremgår, at der forbruges tre gange så meget dihydrogen som dinitrogen, så hvis vi definerer reaktionshastigheden for ammoniaksyntesen vha. dihydrogen fås:

$$v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[H_2]}{dt}$$

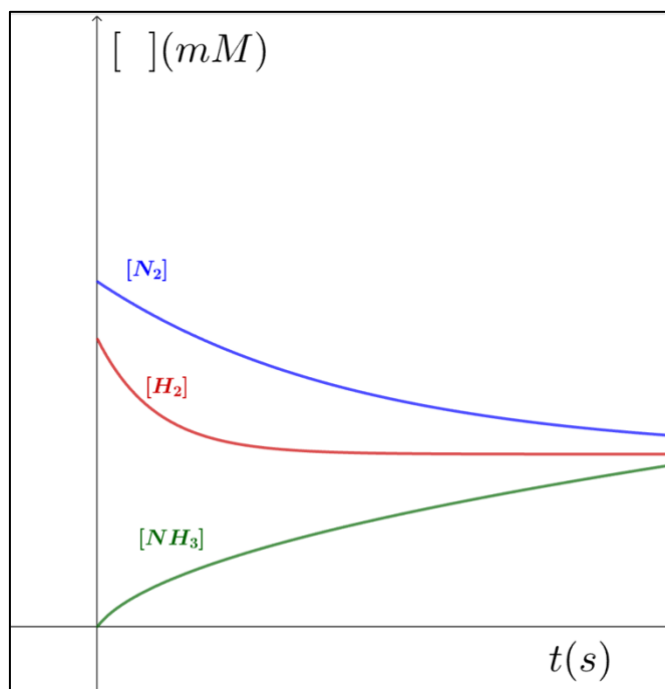
Og endelig kunne vi også definere hastigheden ud fra dannelsen af ammoniak. Dette giver os:

$$v = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Øvelse 5.2

Hvorfor er der ikke noget minustegn i hastighedsdefinitionen ud fra ammoniak? Hvorfor ganges med $\frac{1}{2}$ på højre side?

Rent grafisk kan man følge ammoniaksyntesens reaktionshastighed ved at afbilde koncentrationerne som funktion af tiden. det kunne f.eks. se således ud:



Øvelse 5.3

Kig på grafen ovenfor. Forklar grafernes udseende. Hvordan kan man se, at den blå, røde og grønne graf repræsenterer koncentrationerne af henholdsvis N_2 , H_2 og NH_3 ?

Vi kan opsummere med følgende generelle definition af hastigheden for en kemisk reaktion:

Definition:

For den kemiske reaktion: $A + 2B \rightarrow C$ definerer vi reaktionshastigheden til at være:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Enheden for reaktionshastighed er molær pr. tid (ofte sekunder).

Hastigheden for en kemisk reaktion afhænger af flere faktorer. De fire væsentligste er:

- Koncentrationen af reaktanterne i reaktionen
- Temperaturen
- Reaktanternes tilstandsform og overfladeareal
- Tilstedeværelsen af katalysatorer eller inhibitorer

Øvelse 5.4

Prøv at forklare betydningen af de fire faktorer ovenfor på mikroniveau. Hvorfor forløber kemiske reaktioner generelt hurtigere ved høje reaktantkoncentrationer? Hvorfor har temperaturen betydning? Hvorfor er reaktanternes overfladeareal vigtigt? Hvad er en inhibitor?

5.2 Hastighedsudtryk og reaktionsorden



5.2.1 Definition af hastighedsudtryk

Når man skal undersøge betydningen af reaktanternes koncentrationer for reaktionshastigheden opstiller man et såkaldt hastighedsudtryk for reaktionen. For den generelle reaktion $A + 2B \rightarrow C$ ser hastighedsudtrykket således ud:

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

k er hastighedskonstanten, x kaldes reaktionsordenen mht. reaktant A, og y kaldes reaktionsordenen mht. reaktant B. Tilsammen kaldes $x + y$ for reaktionens totale orden.

Hvis for eksempel hastighedsudtrykket ser således ud: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ er reaktionsorden mht. A lig med 2, reaktionsorden mht. B er 1, og den totale reaktionsorden må være 3. Enheden for hastighedskonstanten k bliver i dette tilfælde $\frac{1}{M^2 \cdot s}$.

Øvelse 5.5

Hvorfor får hastighedskonstanten for reaktionen med hastighedsudtrykket:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \text{ mon enheden } \frac{1}{M^2 \cdot s} ?$$

Øvelse 5.6

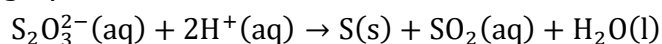
Angiv reaktionsorden for A og B samt den totale reaktionsorden og enheden for hastighedskonstanten for følgende udtryk:

- a) $v = k \cdot [A] \cdot [B]$
- b) $v = k \cdot [A]$
- c) $v = k \cdot [B]$
- d) $v = k$
- e) $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^2$

Reaktionsordener kan som udgangspunkt ikke forudsiges teoretisk. De skal bestemmes eksperimentel vha. forsøg med omhyggeligt planlagt variabelkontrol. Normalt er reaktionsordener små, hele tal: 0, 1, 2 eller i sjældnere tilfælde 3.

Øvelse 5.7

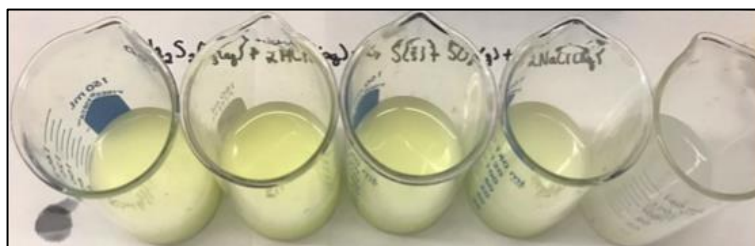
I et eksperiment ønsker man at bestemme hastighedsudtrykket for reaktionen mellem thiosulfat og syre. Reaktionsskemaet ser således ud:



Og hastighedsudtrykket er:

$$v = k \cdot [S_2O_3^{2-}]^x \cdot [H^+]^y$$

Man skal finde x og y . Reaktionen er nem at undersøge, for reaktionsforløbet kan følges visuelt, idet det dannede faste svovl $S(s)$ gør reaktionsblandingen ugenomsigtig:



Man laver derfor tre eksperimenter med variabelkontrol (konstant temperatur men forskellige startkoncentrationer af reaktanterne). Tiden det tager fra sammenblanding af reaktanter indtil opløsningen bliver uklar måles, og følgende resultater opnås:

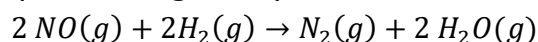
Forsøg	[H ⁺]	[S ₂ O ₃ ²⁻]	Δt
1	0,2 M	0,2 M	20 s
2	0,2 M	0,1 M	40 s
3	0,1 M	0,2 M	21 s

Hvad bliver x og y . Hvad er reaktionens totale orden? Hvilken enhed får hastighedskonstanten k ?

Øvelse 5.8

(Baseret på skriftlig eksamensopgave, Kemi A, stx, 26. maj 2010)

Nitrogenoxid kan reagere med dihydrogen og omdannes til dinitrogen, hvis man benytter en platinholdig katalysator:



Hastighedsudtrykket for omdannelsen kan skrives som:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

Der udføres en række eksperimenter med henblik på at bestemme reaktionsordenerne x og y . Nedenstående skema viser reaktionshastigheden ved forskellige begyndelseskonzentrationer af nitrogenoxid og dihydrogen.

Forsøg	$[\text{NO}]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)	v $\left(\frac{\text{M}}{\text{s}}\right)$
1	0,100	0,100	$2,53 \cdot 10^{-6}$
2	0,100	0,200	$5,05 \cdot 10^{-6}$
3	0,200	0,100	$10,10 \cdot 10^{-6}$
4	0,300	0,100	$22,80 \cdot 10^{-6}$

- Bestem reaktionsordenerne, x og y .
- Bestem værdien af og enheden på hastighedskonstanten, k .

Vi skal nu se på, hvordan differentialligninger bliver et nyttigt værktøj til bestemmelse af hastighedsudtryk ud fra eksperimentel data. Vi ser på simple tilfælde af hhv. nulte-, første- og andenordensreaktioner.

5.1.2 Nulteordens reaktioner

Vi ser på reaktionen: $A \rightarrow \text{produkter}$ og vil fokusere på betydningen af reaktanten A . Hvis reaktionen er af nulte orden mht. reaktanten A , har vi hastighedsudtrykket:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0$$

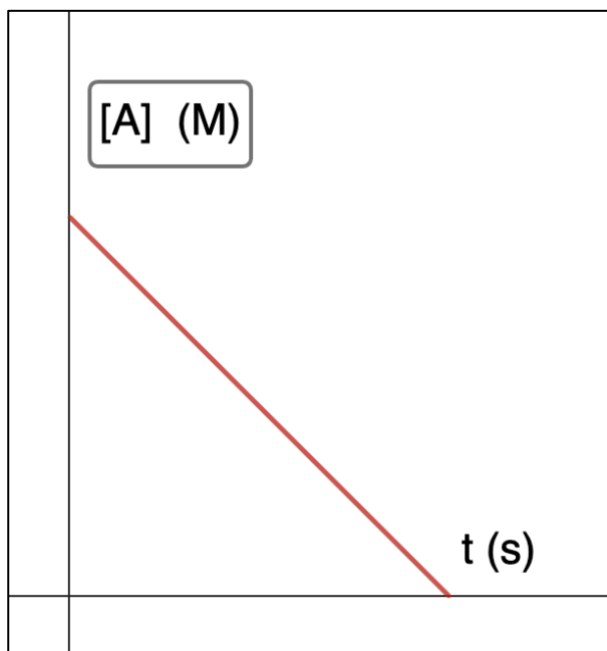
eller blot:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

som vi omskriver til:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k$$

Hastigheden for reaktionen er altså konstant og helt uafhængig af koncentrationen af reaktanten A. Grafisk vil koncentrationen $[A]$ som funktion af tiden være en ret linje med hældningskoefficienten $-k$:



Øvelse 5.9

Giv en fortolkning af grafens skæringer med koordinatsystemet akser på figuren ovenfor.

Øvelse 5.10

Vis, at løsningen til differentialligningen: $\frac{d[A]}{dt} = -k$ er det følgende lineære udtryk:

$$[A] = -k \cdot t + [A]_0$$

hvor $[A]_0$ er begyndelseskoncentrationen af reaktanten A.

Ofte er man interesseret i halveringstiden for en kemisk reaktion, dvs. det tidsrum, der går, førend halvdelen af startmængden af reaktanten er forbrugt.

Øvelse 5.11

Eftersom, der er tale om lineær vækst, er halveringstiden for en nulteordens reaktion ikke konstant. Den afhænger både af koncentrationen $[A]$ og af hastighedskonstanten k . Vis, at halveringstiden er givet ved formlen:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[A]_0}{k}$$

5.1.3 Førsteordens reaktioner

For mange kemiske reaktioner aftager reaktionshastigheden dog, når reaktantkoncentrationen bliver mindre. Rent intuitivt giver det god mening, da sandsynligheden for molekulære sammenstød jo formindskes ved mindre reaktantkoncentrationer. Det kan sammenlignes med vand, der løber ud af hullet i en spand. Hvis der er meget vand i spanden, vil trykket være stort, og strålen af vand, der løber ud af spanden vil være kraftig, men efterhånden som vandstanden falder, bliver strålen mindre og mindre kraftig.

Hastighedsudtrykket for en førsteordensreaktion er:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$$

eller blot:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

som vi omskriver til:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]$$

Denne differentiaalligning genkender du måske fra matematiktimerne som den såkaldt eksponentielle differentiaalligning: $y' = k \cdot y$.

Øvelse 5.12

Vis, at løsningen til differentiaalligningen: $\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]$

er det eksponentielle udtryk:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

hvor e er Eulers konstant og $[A]_0$ er begyndelseskoncentrationen af reaktanten A .

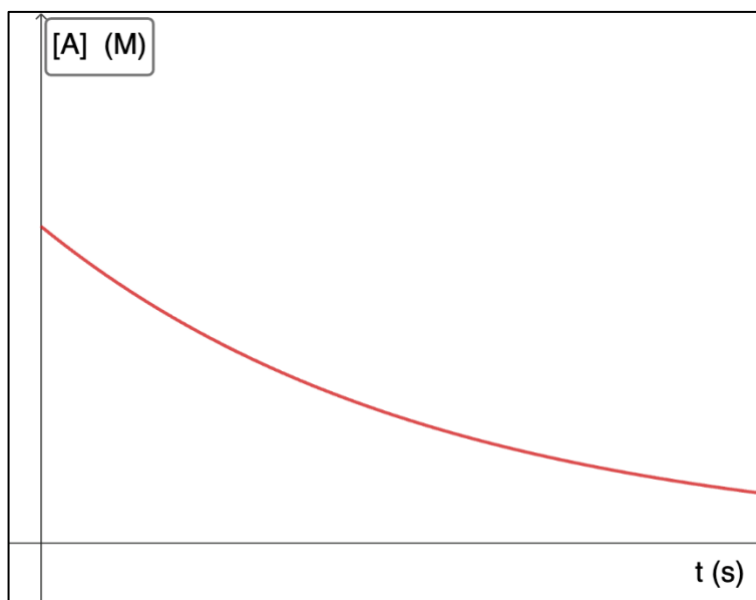
Her er løsningen altså en eksponentielt aftagende funktion, hvor halveringstiden udelukkende afhænger af hastighedskonstanten k og derfor er konstant.

Øvelse 5.13

Vis, at halveringstiden for en førsteordens reaktion er givet ved formlen:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$$

På nedenstående graf ses et eksempel på en førsteordens reaktion. Vi genkender grafens eksponentielle forløb:



Hvis man forsøger at bestemme i praksis om måledata følger en førsteordenskinetik, kan man afbilde $\ln([A])$ som funktion af tiden t . Hvis målepunkterne ligger på en ret linje, er reaktionen af første orden mht. reaktanten A .

Øvelse 5.14

Argumenter for, at udtrykket: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ giver en ret linje med hældningskoefficienten $-k$, hvis man afbilder $\ln([A])$ som funktion af t .

5.1.4 Andenordens reaktioner

Hvis reaktionen er af 2. orden mht. A har vi følgende hastighedsudtryk:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

eller blot:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2$$

Øvelse 5.15

Vis, at løsningen til differentialligningen: $\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2$ er givet ved:

$$[A] = \frac{1}{k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}}$$

hvor $[A]_0$ igen er begyndelseskonzentrationen af reaktanten A .

Ofte skrives løsningen til andenordens reaktionen mere praktisk som:

$$\frac{1}{[A]} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

Sidstnævnte skrivemåde har den fordel, at et plot af den reciproke koncentration af A som funktion af tiden vil være lineært med hældningskoefficienten k og skæring med andenaksen $\frac{1}{[A]_0}$.

Øvelse 5.16

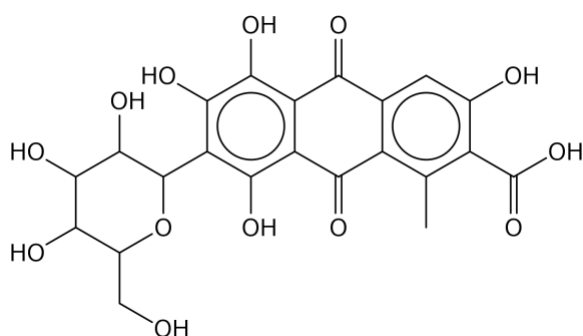
Vis, at halveringstiden for en andenordens reaktion er givet ved formlen:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$

Øvelse 5.17

(Baseret på skriftlig eksamensopgave, Kemi A, stx, 30. maj 2023)

Det røde farvestof carminsyre kan udvindes fra en bestemt type bladlus cochenille-lusen. Når carminsyre udsættes for lys nedbrydes stoffet langsomt og mister sin farve.



Formlen for carminsyre



Carmin-pulver og cochenillelus

I et eksperiment har man undersøgt nedbrydningen af carminsyre og fået følgende resultater:

Tid (timer)	[carminsyre] (mM)
0	0,832
1	0,797
2	0,758
3	0,736
4	0,696
6	0,635
9	0,591
12	0,528

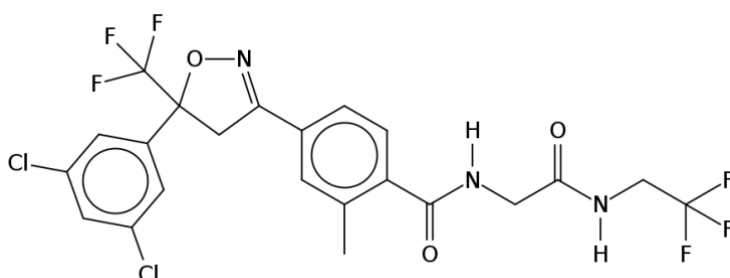
- a) Vis, at nedbrydningen af carminsyre kan beskrives som en andenordens reaktion med hensyn til carminsyre. Angiv funktionsudtrykket for nedbrydningen.

Øvelse 5.18

(Baseret på skriftlig eksamensopgave, Kemi A, stx, 22. maj 2025)



Hunde, der færdes i naturen, angribes ofte af flåter. Flåt- og loppeangreb kan forebygges ved at give hunden en Bravecto®-tablet, hvorved flåter og lopper dør indenfor kort tid. Det virksomme stof i Bravecto® er fluralaner, hvis struktur er vist herunder:



Nedbrydningen af fluralaner i hunde er undersøgt i et forsøg, hvor 10 hunde hver fik 56 mg fluralaner pr. kg kropsvægt. Koncentrationen af fluralaner i hundenes blod er blevet bestemt til forskellige tidspunkter.

tid (døgn)	[fluralaner] (µg/mL)
0	0,0
0,5	4,0
1	5,2
2	6,1
3	7,0
5	7,8
7	7,1
10	6,2
14	4,6
21	3,3
28	2,2
42	1,1
56	0,7
69	0,3
84	0,2

- Undersøg reaktionsordenen for nedbrydning af fluralaner i hunde efter den maksimale koncentration af fluralaner i blodet er opnået.
- Bestem halveringstiden for nedbrydningen af fluralaner i hunde.

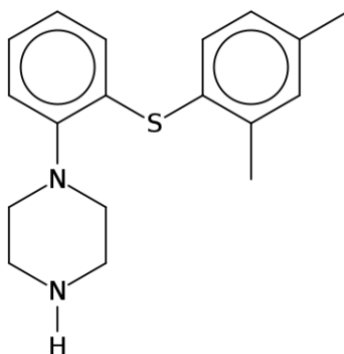
Øvelse 5.19

(Baseret på skriftlig eksamensopgave, Kemi A, stx, 28. maj 2024)

I 2022 fik den danske kemiker Morten Meldal Nobelprisen i kemi sammen med to amerikanske forskere for deres opdagelse af klik-kemi.

Klik-kemi benyttes blandt andet til fremstilling af lægemidler fx det antidepressive middel vortioxetin. I 2020 blev der i USA udskrevet mere end 1 million recepter på lægemidlet. I Danmark sælges vortioxetin af Lundbeck under navnet Brintellix®.

Herunder ses strukturformlen for vortioxetin.



vortioxetin

Nedbrydningen af vortioxetin blev undersøgt ved at give 18 raske, japanske mænd hver 1 tablet med 10 mg vortioxetin. I tiden efter indtagelsen af tabletten blev koncentrationen af vortioxetin målt i blodet. Resultaterne fremgår af tabellen nedenfor.

t (døgn)	[vortioxetine] (ng/mL)
0,083	0,60
0,17	1,70
0,25	3,45
0,50	3,33
0,67	3,12
1,0	3,00
1,5	2,62
2,0	2,30
3,0	1,78
4,0	1,40
5,0	1,05
6,0	0,85
7,0	0,70

- Vis, at nedbrydningen af vortioxetin er af 1. orden med hensyn til vortioxetin, efter den maksimale koncentration af vortioxetin i blodet er opnået.
- Bestem halveringstiden.

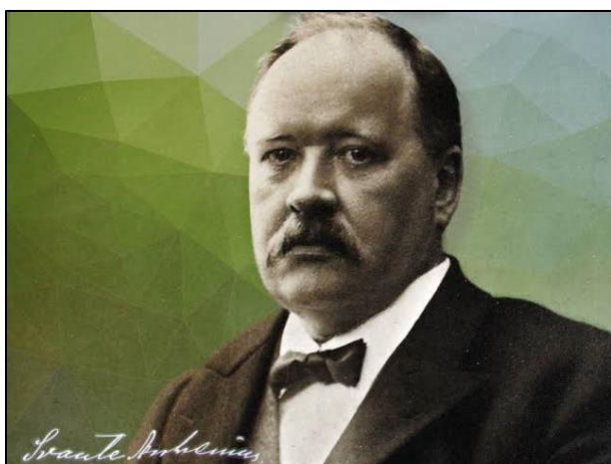
5.3 Temperaturenens betydning - Arrheniusligningen

Ud over reaktantkoncentrationer afhænger en kemisk reaktions hastighed også af temperaturen, hvilket er nemt at indse, hvis man tænker på, at molekylerne i en kemisk reaktion jo bevæger sig hurtigere ved høje temperaturer, hvilket forøger sandsynligheden for molekyllære sammenstød og dermed chancen for kemisk reaktion betydeligt.

Den svenske kemiker og Nobelprismodtager Svante Arrhenius opstillede i sidste halvdel af 1800-tallet en ligning, der beskriver hvordan kemiske reaktionshastigheder afhænger af temperaturen. Selve temperaturafhængigheden ligger gemt i hastighedskonstanten k :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

k er reaktionens hastighedskonstant, k_0 er en konstant for den pågældende reaktion, som har samme enhed som hastighedskonstanten. e er Eulers konstant, E_a er reaktionens aktiveringsenergi målt i enheden $\frac{J}{mol}$, R er gaskonstanten, som har værdien $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$, og endelig er T Kelvintemperaturen.



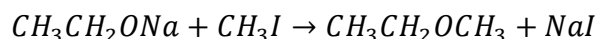
Svante Arrhenius, 1859-1927
Nobelprismodtager i kemi 1903



Jacobus van't Hoff, 1852-1911
Nobelprismodtager i kemi 1901

Arrhenius fremlagde ligningen i 1889 på baggrund af forarbejde fra 1884 af den hollandske kemiker Jacobus van't Hoff. van't Hoff havde foreslået en matematisk sammenhæng mellem temperatur og reaktionshastighed, men hypotesen manglede både teoretisk og empirisk fundament. Arrhenius fik ideen med at introducere begrebet aktiveringsenergi E_a , som den energibarriere molekyler skal overvinde for at igangsætte en reaktion.

Arrhenius havde et solidt empirisk grundlag for at postulere ligningen ud fra en række eksperimenter, han havde udført med natriumethanolat og methyliodid, hvorved han fik fremstillet ethylmethylether og natriumiodid:



Arrhenius' resultater viste med tydelighed en eksponentiel sammenhæng mellem reciproktemperatur og reaktionshastighed. I næste kapitel går vi på jagt efter en dybere forklaring på, hvorfor Arrheniusligningen egentlig passer godt på de fleste reaktioner. Indtil videre vil vi her blot se på ligningens anvendelighed i praksis.

Vi starter med at omskrive Arrheniusligningen:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Vi tager den naturlige logaritme på begge sider:

$$\ln(k) = \ln\left(k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}\right)$$

Logaritmeregneregler anvendes:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \ln\left(e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}\right)$$

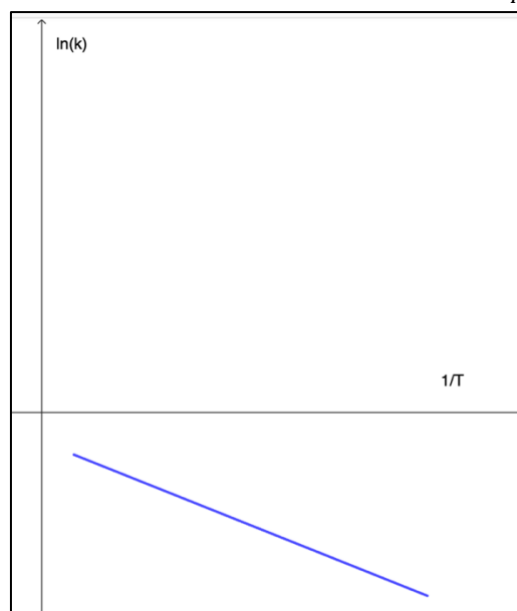
e^x og $\ln$ ophæver hinanden:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Brøkgregneregler:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0)$$

Derfor, hvis man skal tjekke, om en kemisk reaktion følger Arrheniusligningen, bestemmer man hastighedskonstanten ved forskellige temperaturer og laver et såkaldt Arrhenius-plot ved at afbilde $\ln(k)$ som funktion af $\frac{1}{T}$. Hvis reaktionen følger ligningen, vil man få en aftagende ret linje med hældningskoefficienten $-\frac{E_a}{R}$:



Et Arrhenius-plot

Øvelse 5.20

I et Arrheniusplot vil den rette linje aldrig skære y-aksen. Hvorfor ikke?

Som et kuriosum kan i øvrigt nævnes, at Svante Arrhenius var én af de første videnskabsmænd i verdenshistorien, der omtalte risikoen for en forøget drivhuseffekt på grund af afbrænding af fossile brændsler. Det skete i en artikel så langt tilbage som 1896⁵.

I praksis er det ofte vanskeligt og tidskrævende at udføre en stor måleserie med mange målepunkter på en kemisk reaktion, men selv hvis man kun har målt hastighedskonstanterne k_1 og k_2 for reaktionen ved to forskellige temperaturer T_1 og T_2 , kan man give et godt bud på aktiveringsenergiens størrelse. Der gælder nemlig:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Øvelse 5.21

Bevis formelen ovenfor vha. Arrheniusligningen og logaritmeregninger.

Øvelse 5.22

For en bestemt kemisk reaktion har man bestemt hastighedskonstanten k ved forskellige temperaturer:

T (K)	$k \frac{10^{-6}}{M \cdot s}$
278	1,25
288	1,49
298	2,21
318	2,81
338	4,48
358	5,98

- a) Lav et Arrheniusplot ud fra data og bestem aktiveringsenergien for reaktionen.

Øvelse 5.23

For en bestemt kemisk reaktion har man bestemt hastighedskonstanten k ved forskellige temperaturer:

T (°C)	15	25	35	45	55
$k \left(\frac{10^{-5}}{M \cdot s}\right)$	7,7	9,8	12,3	15,3	18,7

- a) Bestem aktiveringsenergien for reaktionen vha. et Arrheniusplot.
b) Ved hvilken temperatur foregår reaktionen dobbelt så hurtigt som ved 10°C ?

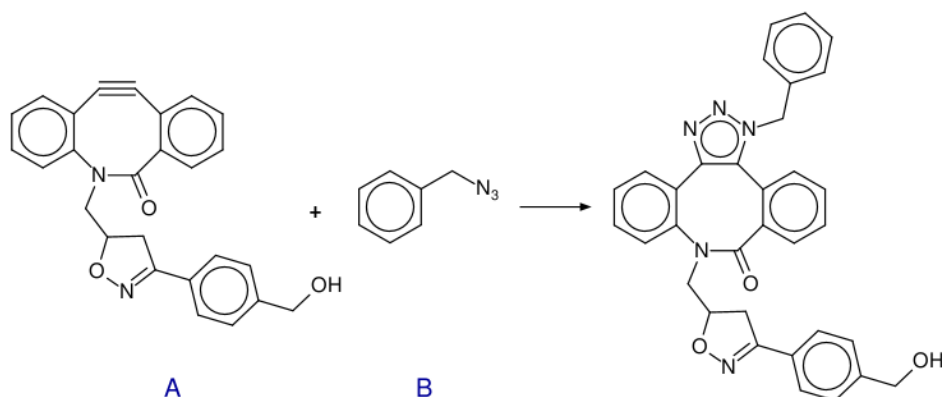
⁵ <https://www.lenntech.com/greenhouse-effect/global-warming-history.htm>

Øvelse 5.24

(Baseret på skriftlig eksamensopgave, Kemi A, stx, 4. juni 2024)

Carolyn Bertozzi, Morten Meldal og Barry Sharpless delte i 2022 Nobelprisen i kemi for udviklingen af klik-kemi og bio-ortogonal kemi. Bertozzi har udviklet den bio-ortogonale kemi, hvor klik-kemi anvendes til at lave kemiske reaktioner i levende celler.

Bertozzi har blandt andet undersøgt følgende bioortogonale klikreaktion, hvor stofferne A og B reagerer med hinanden:



Den bioortogonale klikreaktions hastighedskonstant, k , er blevet bestemt ved forskellige temperaturer. Resultaterne er vist i tabellen:

T (K)	k ($\frac{1}{M \cdot s}$)
283	0,51
288	0,68
293	0,91
298	1,12
303	1,32
308	1,71
313	2,13

a) Bestem aktiveringsenergien for reaktionen.

Hastighedsudtrykket for klikreaktionen mellem A og B kan skrives som: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

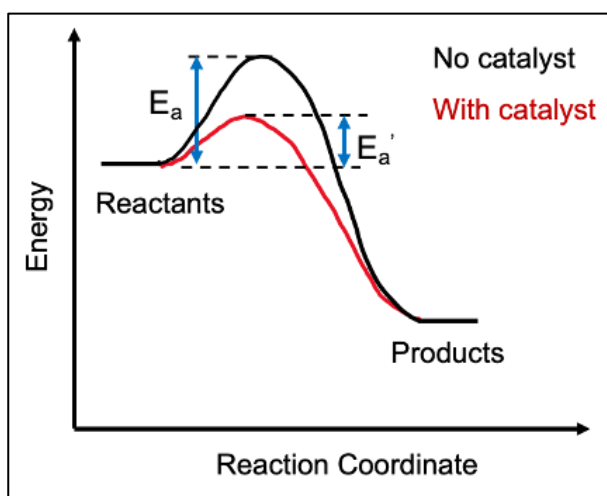
Man har undersøgt hastighedsudtrykket ved at bestemme initialhastigheden i en række deleksperimenter. Temperaturen er den samme i alle deleksperimenterne. Resultaterne er vist i tabellen herunder:

$[A]$ (M)	$[B]$ (M)	v ($10^{-4} \frac{M}{s}$)
0,012	0,012	1,41
0,006	0,012	0,69
0,003	0,012	0,35
0,012	0,006	0,70
0,012	0,003	0,35

c) Bestem x , y og k i hastighedsudtrykket.

5.4 Katalysatorens betydning

Som tidligere omtalt har katalysatorer den egenskab, at de får kemiske reaktioner til at forløbe hurtigere ved at nedsætte aktiveringsenergien:



Kilde: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catalyst_Energy_Diagram.png

Det kan være langtrukket arbejde at eksperimentere sig frem til aktiveringsenergier, men herunder er en tabel for tre udvalgte reaktioner, som alle i et vist omfang har betydning for Power to X teknologien⁶:

Reaktion	Katalysator	$E_a \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Ammoniaksyntese: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$	Ingen	335
	Wolfram	162
	Jern	180
Spaltning af hydrogenperoxid: $2 H_2O_2(aq) \rightarrow 2 H_2O(l) + O_2(g)$	Ingen	79
	Manganoxid	34
	Enzymet katalase	23
Hydrogen ud fra ammoniakboran: $NH_3BH_3(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow NH_4BO_2(aq) + 2 H_2(g)$	Ruthenium	47
	Palladium	44
	Nikkel-sølv	52
	Cobalt-wolfram	38
	Cobalt-wolfram-nikkel	29

⁶ https://www.researchgate.net/publication/284235370_A_novel_and_chemical_stable_Co-B_nanoflakes-like_structure_supported_over_titanium_dioxide_nanofibers_used_as_catalyst_for_hydrogen_generation_from_ammonia_borane_complex

Øvelse 5.25

Kig på katalysatorerne i tabellen. Hvor i det periodiske system finder man de fleste af dem?

Øvelse 5.26

Undersøg hvor man finder enzymet katalase, som kan spalte hydrogenperoxid. Hvorfor er det en vigtig biokemisk proces?

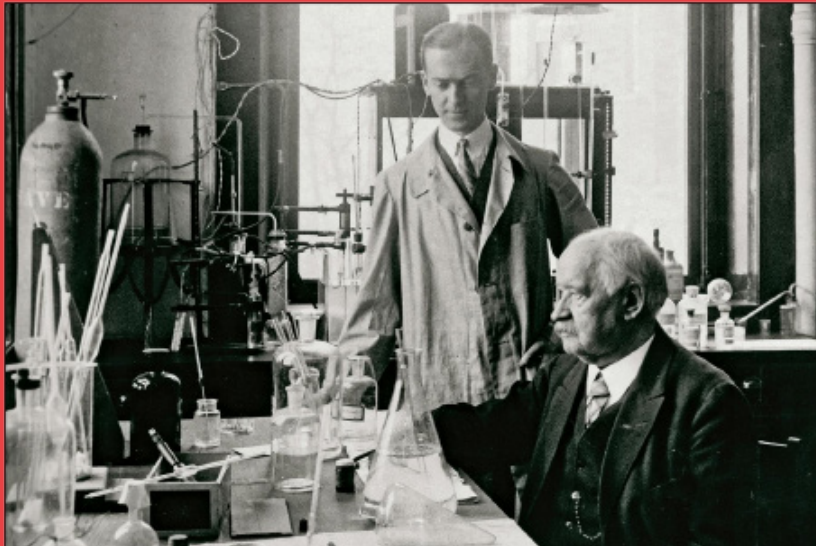
Øvelse 5.27

Ammoniaksyntesen foregår typisk ved en temperatur på 500 K.

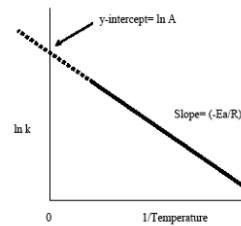
- a) Hvor mange gange hurtigere forløber syntesen, hvis man benytter jern som katalysator frem for ingen katalysator?
- b) Hvor mange gange hurtigere forløber processen, hvis man anvender en wolfram-katalysator frem for jern?
- c) Hvilke faktorer har betydning for valg af katalysator ud over aktiveringsenergiens størrelse?

6.

Teorien bag Arrheniusligningen



$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0)$$



Arrheniusligningen har stor empirisk styrke og passer eksperimentelt godt på mange kemiske reaktioner. Men hvad er egentlig baggrunden for den eksponentielle sammenhæng mellem reciproktemperaturen og hastighedskonstanten? Hvordan fortolkes størrelsen k_0 , og hvorfor indgår gaskonstanten i en formel, der generelt "bare" handler om reaktionshastigheder? Det ser vi nærmere på i dette kapitel.

6. Teorien bag Arrheniusligningen

Dette kapitel er inspireret af nogle af kapitlerne i open source-mediet Chemistry LibreTexts

I filmen møder vi Arrheniusligningen, hvor Hanne har præsenteret ammoniaksyntesen, og derefter diskuterer, hvor den optræder i naturlig form og i naturlige omgivelser. For planterne er ammoniaksyntesen helt essentiel, men det er samtidig en meget langsom kemisk proces. Set ud fra planternes verden er det ikke noget problem – sådan er det forløbet i mange hundrede millioner år.

Da menneskene "opfandt" landbruget og blev fastboende for at høste det, man havde lært sig at så, gav det *grundlag* for en stor befolkningstilvækst. Men her er det, at set fra menneskets perspektiv er langsomheden i ammoniaksyntesen et problem. Forsøget på at øge høstudbyttet førte ofte til en udpining af jorden. Naturen kan ikke følge med mht. naturlig nedbrydning og produktion af de stoffer og mineraler, planterne har brug for.

Man lærte sig godt nok, at naturlig gødning fra de husdyr, man havde tæmmet, gav et boost til planternes vækst. Men gødning fra husdyr er der trods alt kun begrænsede mængder af, så der var en barriere for befolkningstilvæksten – indtil man i moderne tid opdager, at vi selv kan fremstille "kunstgødning".

6.1 Kemiske processer

Brug først 3½ minut på at se afsnittet i filmen fra 7:52 til 11:25.

Da den svenske kemiker Svante Arrhenius (1859-1927) i 1889 formulerer den formel, der siden fik hans navn, havde Bohr endnu ikke formuleret sin atommodel – men det er ikke korrekt, når man i forskellige YouTube videoer beskriver situationen i forskningsmiljøerne i sidste del af 1800-tallet som om man knap vidste, at alt var opbygget af atomer og molekyler⁷.

⁷ En video fra Khans Academy - [Boltzmann's constant](#) - fortæller, at det var Boltzmann, der skabte den moderne atomteori, at alt er opbygget af atomer, imod den gængse opfattelse dengang, at fx luft eller et fast metal var kontinuert. Boltzmanns konstant møder vi senere i kapitlet.

Da den russiske kemiprofessor, Dmitri Mendelejev i 1869 præsenterede sit første forsøg på at opstille grundstofferne i en systematisk tabel, kendte man allerede ganske mange, som det fremgår af denne opstilling, lånt fra Wikipedia. Der var samtidig opsamlet en omfattende viden om kemiske reaktioner, som lå som et stort puslespil for datidens videnskabsfolk. Man opdagede her mønstre af beslægtede egenskaber, der blev grundlag for de første tabeller.

Legend:

- Known in antiquity (red)
- also known when (akw) Lavoisier published his list of elements (1789) (yellow)
- akw Mendeleev published his periodic table (1869) (light green)
- akw Deming published his periodic table (1923) (dark green)
- akw Seaborg published his periodic table (1945) (blue)
- also known (ak) up to 2000 (grey)
- ak to 2012 (purple)

Grundstoffernes opdagelse kortlagt til betydelige datoer for udviklingen af det periodiske system (præ-, per- og post-)

Tabellen ovenfor er den moderne opstilling af det periodiske system. Selv om det ikke er Mendelejevs tabel, som I kan se her i hans version fra 1871, så er det forbløffende hvor tæt på han rammer, alene ved at systematisere sin viden om kemiske reaktioner, og uden at han kender noget til Bohrs model med elektronskallerne.

Reihen	Gruppe I. — R ² O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. — RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	—
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	—

Mendelejevs periodiske system fra 1871 med otte grundstofgrupper. Tankestreger repræsenterede grundstoffer, der var ukendte i 1871.

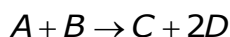
Øvelse 6.1 Ædelgasserne mangler helt hos Mendelejev

Der er naturligvis meget, der mangler i tabellen fra 1871. Men det, der måske springer mest i øjnene mht. mangler, er ædelgasserne som Helium og Neon. De er helt fraværende. Kan du give et bud på hvorfor?

På Arrhenius tid var den indhøstede viden om kemiske reaktioner vokset betydeligt, og der var allerede opstået en stor og hurtigt voksende kemisk industri, så forskningslaboratorierne var ofte direkte knyttet til disse virksomheder, som vi fx kender fra Carlsbergs laboratorier. Det var nu et bredere fokus på *hastigheden* af reaktionerne, og ikke kun i forbindelse med ammoniaksyntesen.

Man prøvede sig frem med at opstille teoretiske modeller for det, man opdagede i laboratorierne. Det var forholdsvis enkelt at nå frem til, at hastigheden af en kemisk reaktion afhang af koncentrationerne af de stoffer, der skulle bringes til at reagere.

"Hastigheden" måles i mængden af stof, der frembringes – eller forbruges – i en kemisk proces som denne:



Tilfører vi *dobbelt så meget* A-stof – i dag vil vi sige: *dobbelt så mange* A-molekyler – så må der være *dobbelt så stor chance* for at A reagerer med B. Dvs. hastigheden v af reaktionen må være dobbelt så stor. Tilsvarende med B. Alt dette naturligvis under forudsætning af, at reaktionen er af første orden mht. A og mht. B. Du kan læse mere om reaktionsordener i Kapitel 5.

Hastigheden må altså iflg. dette ræsonnement være proportional med *koncentrationerne* af A og B. Det kan vi skrive således:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] ,$$

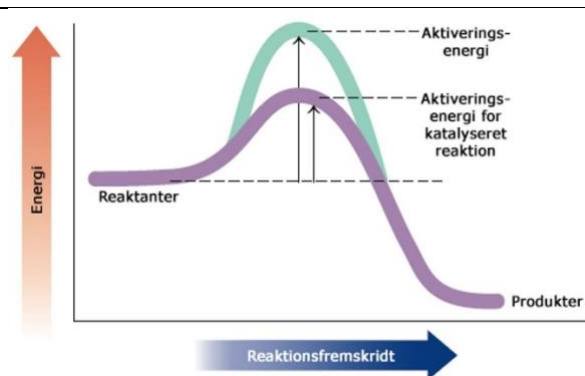
hvor de firkantede klammer netop er symboler for koncentration.

Proportionalitetskonstanten k kaldes for *hastighedskonstanten*, og det var den Arrhenius ønskede at finde et udtryk for.

6.1.1 Arrhenius formel

Man vidste godt dengang, at hastigheden af en kemisk reaktion afhænger af temperaturen – og at den gør det på to måder:

- kemiske reaktioner går normalt ikke bare spontant i gang. Kul er ikke selvantændelig. Det skal tilføres en bestemt *aktiveringsenergi*, vi kalder for E_a , før det antændes.
- når en kemisk proces *er i gang*, så er fokus ikke så meget aktiveringstemperaturen, men mere generelt den kemiske reaktions afhængighed af temperaturen, af varmetilførslen. At forstå *hvordan*, det var udfordringen.



Tegningen illustrerer begrebet aktiveringsenergi. I filmen bruges den yderligere til at introducere katalysatorer. Det behandles i kapitel 5.

Den formel, Arrhenius nåede frem til at formulere, lyder som gennemgået i Kapitel 5:

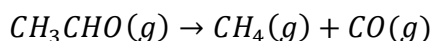
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right),$$

hvor T er temperaturen (målt i $^{\circ}K$), R er gaskonstanten, og A en konstant.

Han havde til sin rådighed tabeller med sammenhørende værdier af k og T fra mange kemiske reaktioner, og efter overleveringen prøvede han mange forskellige matematiske sammenhænge før han endelig ramte plet. Vi prøver i den følgende øvelse at "gå i hans fodspor".

Øvelse 6.2 Sammenhængen mellem temperatur og hastighedskonstant

I gasfase kan ethanal omdannes til methan og carbonmonoxid i denne reaktion:



I et eksperiment er følgende sammenhørende værdier af den absolutte temperatur T og hastighedskonstanten k blevet bestemt:

$T(\text{Kelvin})$	703	733	759	791	811	836	865
$k (\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,0110	0,0352	0,105	0,343	0,79	2,14	4,95

- Tabellen kan hentes som Excelark [her. link til 6.1](#) Overfør tabellen til dit værktøjsprogram. Udregn også søjler for den reciproke temperatur $\frac{1}{T}$ og for logaritmen til hastighedskonstanten $\ln(k)$.
- Undersøg, om der er en lineær sammenhæng mellem den reciproke temperatur og den naturlige logaritme til hastighedskonstanten.

Umiddelbart kan det forekomme sært at undersøge sammenhængen mellem de to transformerede variable. Men det var også "trial and error", til det faldt på plads.

Øvelse 6.3 Find sammenhængen ved hjælp af Arrhenius formel

- Omskriv Arrhenius formel: $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$ ved hjælp af den naturlige logaritme.
- Du skal ende med et udtryk af formen: $y = -a \cdot x + b$:
 - hvad er y og x ?
 - hvad svarer konstanterne a og b til?
- Bestem såvel aktiveringsenergien E_a som konstanten A for reaktionen i øvelse 6.2.

Øvelsen ovenfor er lidt snyd, for vi kender jo Arrhenius formel. Det gjorde han ikke i 1889! Og det er vigtigt at understrege, at vi med ovenstående udregninger *ikke* har udledt Arrhenius formel! Vi har fundet *empirisk* belæg for, at der er en sammenhæng mellem hastighedskonstanten k og Kelvin-temperaturen T af formen:

$$\ln(k) = -a \cdot \frac{1}{T} + b,$$

hvor a og b er positive konstanter

Omskriver vi nu dette til eksponentiel form, har vi altså *empirisk* belæg for, at der er følgende sammenhæng:

$$k = \exp\left(-\frac{a}{T} + b\right) = e^{\left(-\frac{a}{T} + b\right)}, \text{ eller :}$$

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{a}{T}\right)}$$

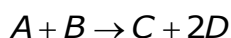
hvor vi har sat $e^b = A$.

Men vi vil gerne tættere på at opnå en *matematisk* forståelse for formlen, ikke mindst for hvad *parameteren i eksponenten* står for, samt for hvad konstanten A står for. Det vil nemlig også give en større indsigt i de kemiske sammenhænge, hvor det, vi har gennemført ovenfor, i højere grad er deskriptiv. Vi tager det nu i en række trin.

6.2 Idealgasligningen og Boltzmanns konstant

6.2.1 Kollisionsteori

Vi vender tilbage til den kemiske reaktion:



for at opnå en mere detaljeret indsigt i, hvad det egentlig er der sker her. Vi holder os nu til den moderne forståelse af molekylerne - men vi er nødt til at simplificere billedet, da atomernes verden er vildt kompliceret.

Vi betragter kun reaktioner af stoffer i gasform. Vi antager følgende:

1. Alle molekyler bevæger sig i rette linjer gennem rummet
2. Alle molekyler forestiller vi os som kugler
3. Reaktioner mellem to molekyler sker gennem kollisioner
4. Vi ser kun på reaktioner mellem to molekyler

Især punkt 2 er stærkt forsimplet – atomer og molekyler har ikke en bestemt fast overflade eller bestemt radius. Disse størrelser er fastlagt ved sandsynlighedsfordelinger. Men for det følgende er det acceptable forenklinger.

Punkt 4 er ikke en stor indskrænkning – ud af 1000 tilfældige kollisioner er der én, hvor tre partikler er i spil. Og der er ikke registreret tilfælde hvor fire partikler kolliderer. Partikler kolliderer ofte, uden der sker en reaktion. Så ændrer partiklerne blot kurs, som kugler på et billardbord. For at en kollision skal resultere i, at noget nyt sker, fx at et nyt stof dannes, så skal følgende være opfyldt:

- Et molekyle A og et molekyle B kolliderer
- De skal ramme hinanden med tilstrækkelig stor energi
- De skal ramme hinanden det – geometrisk set – rigtige sted

Det er umiddelbart indlysende, at der sjældent sker reaktioner ved kollisioner: I 1 cm^3 luft foregår der ved stuetemperatur og under almindeligt tryk anslået 10^{33} molekulære kollisioner pr. sekund. Hvis de fleste af disse kollisioner førte til en kemisk reaktion, så ville luften være forandret på et splitsekund.

Vi erindrer om, at hele ideen bag Arrhenius' bestræbelser er at opstille en model for *hastigheden* af en kemisk proces:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

og bestemme k i denne formel.

Fortolkning af hastighedskonstanten k

Hastigheden v måler hvor meget stof, der omdannes pr. tid.

$[A]$ og $[B]$ angiver *koncentrationerne* af stofferne A og B .

Faktoren k angiver derfor

k = sandsynligheden for at der foregår én molekulær reaktion pr. tid.

Af ovenstående punktopstilling får vi derfor:

$$k = p(\text{kollision}) \times p(\text{tilstrækkelig stor energi}) \times p(\text{rigtige geometri})$$

Vi vil prøve at regne på disse sandsynligheder, og derved give en begrundelse for Arrhenius formel. Vi påstår ikke, at det er præcis sådan Arrhenius gjorde, eller sådan en moderne forsker gør. Vi arbejder her på grundlag af gymnasiematematikken!

Vi skal igennem nogle forberedelser. Har du styr på idealgasloven *på mikroskopisk niveau*, kan du bare springe 6.2.2 over.

6.2.2 Idealgasligningen

Idealgas-ligningen, eller *Idealgas-loven*, som de fleste nok har mødt, bliver normalt blot postuleret. Vi vil i dette afsnit udlede formelen. Vi forestiller os, vi har en beholder, der rummer nogle stoffer i luftform, det vi kalder en gas. Vi starter med en situation, hvor der *ikke* sker reaktioner mellem molekylerne. Molekylerne bevæger sig, og hvis de rammer hinanden, sker det i elastiske sammenstød, hvor den kinetiske energi er bevaret. Det samme er tilfældet, når de rammer væggene, dvs. gassen mister ikke energi. Beholderen er lukket, men vi kan ændre rumfanget ved at skubbe nogle af siderne. Indfører vi følgende betegnelser for de variable:

- P for trykket i beholderen
- V for rumfanget af beholderen
- T for temperaturen i beholderen, målt i grader Kelvin
- n for mængden af stof, målt i mol ("mol" forklares i starten af afsnit 6.2.3)

så gælder følgende ligning:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ hvor proportionalitetskonstanten } R \text{ kaldes gaskonstanten.}$$

Øvelse 6.4 Specialtilfælde af idealgas-ligningen / idealgas-loven

a) Det, vi i dag kan kalde for specialtilfælde af loven, gik historisk set forud. Undersøg i dine bøger eller på nettet, hvad følgende love siger, og hvornår de blev opdaget:

Boyles lov

Gay-Lussacs lov

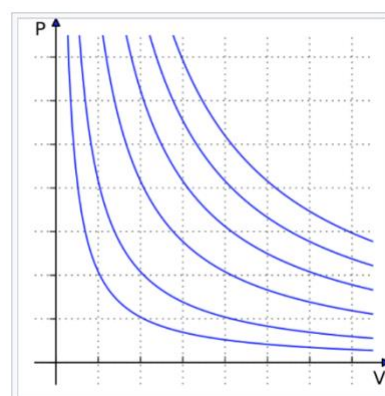
Charles lov

Avogadros lov

b) Illustrationen, der er lånt fra Wikipedia, illustrerer sammenhængen mellem Tryk og Rumfang, hvor de andre variable for hver af graferne er holdt konstante. Giv en mundtlig beskrivelse af grafernes forløb.

c) De 4 variable kan kombineres på 5 andre måder.

Skitser på samme måde den grafiske sammenhæng for de andre 5.



Lad os sige beholderen er en kasse formet som en terning. Sidelængden er h . Dvs. rumfanget $V = h^3$.

Partiklerne bevæger sig helt tilfældigt i gassen, og de tre retninger i rummet er "ligeværdige". Vi betragter én partikel, der rammer én af siderne i et elastisk sammenstød, så den springer tilbage og flyver ned mod den modsatte side, som den igen

rammer, og bliver sendt tilbage, hvor den kom fra. Lad os lægge koordinatsystemet, så denne retning er langs x-aksen. Hastighedskomponenten i denne retning kalder vi v . Vi antager, at hastighederne er langt under lysets, så vi regner klassisk. Vi er interesseret i at finde et udtryk for **det tryk, denne partikel udøver på væggen i løbet af et sekund**. Newtons anden lov for denne ene partikel siger:

Kraft = masse $\times$ acceleration,

eller: $F(\text{et stød}) = m \cdot a = m \cdot \frac{dv}{dt} = m \cdot 2v$,

fordi partiklen ikke mister noget energi, når den bliver kastet tilbage, men får retningen vendt. Så ændringen er: $\frac{dv}{dt} = 2v$.

Da vi regner "pr. sekund", skal vi gange med det antal gange partiklen rammer væggen hvert sekund, dvs. med $\frac{v}{2h}$. *Overvej selv lige dette!*

Samler vi dette, får vi:

$$F(\text{en partikel}) = F(\text{et stød}) \cdot (\text{antal stød / sek}) \Rightarrow$$

$$F(\text{en partikel}) = (m \cdot 2v) \cdot \left(\frac{v}{2h}\right)$$

$$F(\text{en partikel}) = \frac{m \cdot v^2}{h}$$

Trykket P er kraft pr arealenhed, så vi får (husk, sidelængden er h):

$$P(\text{en partikel}) = \frac{F(\text{en partikel})}{\text{arealet af en side}} = \frac{1}{h^2} \frac{m \cdot v^2}{h} = \frac{m \cdot v^2}{h^3} = \frac{m \cdot v^2}{V}, \quad (*)$$

hvor V =volumen

I kassen er der N molekyler. Det er rimeligt at antage, at det tryk, der øves på siderne, er ligelig fordelt. Så det tryk på den ene flade, som vi lige har regnet på, kan vi med rimelighed gange op med $\frac{1}{3}N$. Men vi skal lige passe på mht. hastigheden. Partiklerne bevæger sig tilfældigt rundt, og den enkelte partikels hastighedskomponent i x-aksens retning kan variere fra 0 til et eller andet stort tal. Så vi skal finde et udtryk for en gennemsnitlig hastighed.

Hvis vi bare tager et almindeligt gennemsnit, vil det blive 0! *Kan du se hvorfor?*

Derfor gør vi som altid i sådanne situationer: Vi udregner ikke summen, men *kvadratsummen*, dividerer med antallet af partikler, N og tager bagefter kvadratroden heraf. Det hedder på engelsk "*root mean square*", ofte forkortet til *rms* og betegnes således:

$$v_{rms} = \bar{v} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{alle molekyler}} v_i^2}{N}}$$

Øvelse 6.5 Et første udtryk for $P \cdot V$

Tag nu udgangspunkt i (*), der i kort form siger: $P(\text{en partikel}) = \frac{m \cdot \bar{v}^2}{V}$, og argumenter for følgende omskrivninger:

$$P(\text{alle partikler}) = \frac{1}{3} N \cdot \frac{m \cdot \bar{v}^2}{V}$$

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \cdot \bar{v}^2 \quad (**)$$

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot E_{kin}$$

Molekylernes bevægelser er jo også et udtryk for varmen i systemet. Den samlede kinetiske energi er proportional med systemets temperatur målt i Kelvin:

$$E_{kin} \propto \text{Temperaturen } T$$

Proportionalitetskonstanten indeholder dels faktoren $3/2$ (der er begrundet i overvejelser om "frihedsgrader", som vi ikke går ind i her) og dels en faktor, vi kalder k_B .

Vi indsætter:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B \cdot T \quad \text{Betegnelsen } k_B \text{ forklares i næste afsnit.}$$

Udtrykket for E_{kin} indsættes i udtrykket for $P \cdot V$, som vi fandt i øvelse 6.5:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (***)$$

Det er tæt ved Idealgas-ligningen, men vi er ikke helt i mål.

N er **antal molekyler** i kassen og n i ligningen er **antal mol** (forklares nedenfor).

6.2.3 Avogadros konstant og Boltzmanns konstant

For over 200 år siden i 1811 opdagede den italienske kemiker Amedeo Avogadro (1776-1856) en meget overraskende naturlov, nemlig at *hvis temperatur og tryk er ens, så vil samme rumfang af forskellige idealgasser indeholde samme mængde af partikler*. Dette gav grundlag for at indføre et nyt mål, der kaldes *stofmængde* og måles i *mol* for antallet af atomer i en given mængde:

Definition: Enheden mol og Avogadros konstant

1 mol blev tidligere fastlagt som *antal atomer i 12 g af kulstofisotopen ^{12}C* .

Dette antal kaldes også Avogadros konstant. Det er i dag fastlagt med stor nøjagtighed, og det videnskabelige samfund, der fastlægger SI-systemet har defineret:

1 mol = stofmængden af præcis $6,02214076 \cdot 10^{23}$ elementære enheder (som kan være atomer, molekyler, ioner, elektroner).

Tallet kaldes **Avogadros konstant** og betegnes N_A .

Sammenhængen mellem antal molekyler N og antal mol n er altså:

$$\frac{N}{N_A} = n, \text{ eller: } N = N_A \cdot n$$

Indsættes dette i (***) får vi:

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \Leftrightarrow$$

$$P \cdot V = N_A \cdot n \cdot k_B \cdot T \Leftrightarrow$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

hvor vi i sidste omskrivning har indført gaskonstanten $R := N_A \cdot k_B$, hvor k_B er *Boltzmanns konstant*, navngivet af Planck efter den østrigske kemiker Ludwig Boltzmann (1844-1906), der spillede en stor rolle i at skabe en teoretisk forbindelse mellem den makroskopiske indsigt, der var opnået siden Newtons tid, og den nye mikroskopiske indsigt, der opstod i hans tid – og som han desværre ikke opnåede at se udfoldet.

Definition: Boltzmanns konstant

Boltzmanns konstant blev oprindeligt indført som en proportionalitetskonstant, der sammenknytter partiklers kinetiske energi med omgivelsernes Kelvin-temperatur. I dag er den én af de 7 naturkonstanter i SI-systemet, hvis talværdi er fastlagt, og som bl.a. indgår i definitionen af $1\text{ }^\circ\text{K}$. Værdien er præcis $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}\text{ J / K}$.

De to versioner af idealgasligningen:

makroskopisk

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

mikroskopisk

$$P \cdot V = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T$$

viser at sammenhængen mellem *gaskonstanten* R , *Avogadros konstant* N_A og *Boltzmanns konstant* k_B er: $R = N_A \cdot k_B$

Det udtrykkes ofte ved at sige: **Boltzmanns konstant er gaskonstanten pr partikel**

6.3 Boltzmann-fordelingen og Arrhenius

I litteraturen anvendes lidt i flæng de to ord *Boltzmann-fordelingen* og *Maxwell-Boltzmann-fordelingen* til at betegne det samme. Vi vil her holde os til den kortere version:

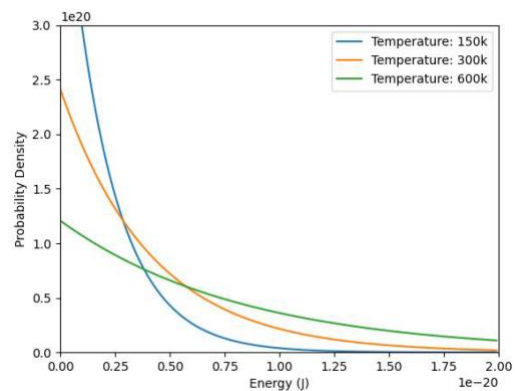
Definition: Boltzmann-fordelingen

Boltzmann-fordelingen er en sandsynlighedsfordeling, der angiver sandsynligheden for, med en fastlagt temperatur, at finde en partikel med en (kinetisk) energi, der er større end eller lig med et bestemt niveau.

Bemærkning: Da kinetisk energi og hastighed er to sider af samme sag, så kan man ofte møde formuleringen: "Sandsynlighed for at finde en partikel med en *hastighed* der er større end eller lig med en bestemt hastighed."

Det er en smule kompliceret at opstille denne fordeling, og vi vil ikke gøre det her, men vi kan se af grafer som disse, at det må kunne håndteres. Og har man lært noget om chi-i-anden fordelingen, så er der sikkert en vis genkendelse.

Partiklerne bevæger sig frit i 3D, og de tre retninger er uafhængige af hinanden, så det giver god mening, at vi her har et system med tre frihedsgrader.



Illustrationen er lånt fra et preprint af Rupeng Dou, se litteraturlisten

Man kan vise, at sandsynligheden P for at finde en partikel, der ved temperaturen T har et energiniveau over tallet ε_i kan beskrives ved et udtryk som dette:

$$P = C \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right),$$

hvor k_B er Boltzmanns konstant. Konstanten C bestemmes nedenfor.

Ønsker man at finde sandsynligheden for, at en partikels energiniveau ligger i et interval mellem tallene c og d , så integrerer vi blot:

$$P(c \leq \varepsilon_i \leq d) = \int_c^d C \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right) d\varepsilon_i$$

Nu er ligningen for hastigheden af en kemisk reaktion skrevet op med mol som enhed, så vi skal have sandsynlighedsfordelingen omskrevet, så den udtrykker det samme.

Vi indfører derfor den makroskopiske variabel E_i i stedet for den mikroskopiske ε_i :

$$E_i = N_A \cdot \varepsilon_i, \text{ hvoraf: } dE_i = N_A \cdot d\varepsilon_i$$

Øvelse 6.6 Omskrivning af Boltzmann-fordelingen til makroskopisk niveau

Redegør for følgende omskrivninger af Boltzmann-fordelingen, så vi kan måle sandsynligheden for at **summen** af energien i en mol af stoffet ligger over et bestemt tal:

$$P = C \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right) = C \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i \cdot N_A}{k_B \cdot T \cdot N_A}\right) = C \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_B \cdot N_A \cdot T}\right) = C \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)$$

Er Boltzmann-fordelingen i det hele taget en sandsynlighedsfordeling? Det vil kræve, at summen af alle sandsynligheder er 1! Det er her C kommer på banen for netop at sikre dette krav. Energiniveauer er positive (eller 0), så det er summen over alle mulige energiniveauer fra 0 til uendelig, der skal give 1:

$$\int_0^\infty P d\varepsilon_i = 1$$

Øvelse 6.7 Bestem konstanten C i Boltzmann-fordelingen

1) Udnyt $dE_i = N_A \cdot d\varepsilon_i$ til at omskrive kravet til følgende:

$$\int_0^{\infty} \frac{P}{N_A} dE_i = 1$$

2) Udnyt resultatet i øvelse 6.6 ved at indsætte dette på P' 's plads i integralet og bestem dernæst en stamfunktion. Du skal få $\frac{C}{N_A} \cdot (-R \cdot T) \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)$

3) Indsæt grænserne i stamfunktionen, og udregn resultatet. Du skal få $\frac{C \cdot R \cdot T}{N_A}$.

4) Vis nu, at $C = \frac{N_A}{R \cdot T}$

Vi vender nu tilbage til det udtryk for hastighedskonstanten k , som vi opstillede i afsnit 6.2.1 – hvor det drejede sig om kollision på molekyle-niveau:

$$k = p(\text{kollision}) \times p(\text{tilstrækkelig stor energi}) \times p(\text{rigtige geometri})$$

og har faktisk nu materialet til at beregne *den midterste faktor*.

(De andre to faktorer slår vi sammen og betegner A – se nærmere nedenfor)

"Tilstrækkelig stor energi" til at en kollision vil resultere i en reaktion er naturligvis forskellig for de forskellige reaktioner, men det har vi et fælles udtryk for, nemlig:

$$E_a = \text{Aktiveringsenergien}$$

Sandsynligheden for, at en kollision af nogle tilfældigt valgte partikler sker med *tilstrækkelig stor energi*, kan udregnes som sandsynligheden for at energiniveauet ligger i intervallet fra E_a til uendelig. Og udtrykt med Boltzmann-fordelingen:

$$p(\text{tilstrækkelig stor energi}) = \int_{E_a}^{\infty} P d\epsilon_i$$

Øvelse 6.8 Udregning af p ("tilstrækkelig stor energi")

a) Kombiner resultaterne i øvelserne 6.6 og 6.7 og vis:

$$P = \frac{N_A}{R \cdot T} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)$$

b) Vi skal regne på partikelniveau. Udnyt derfor $dE_i = N_A \cdot d\epsilon_i$ og resultatet i a) til at

opstille:
$$\int_{E_a}^{\infty} P d\epsilon_i = \int_{E_a}^{\infty} \frac{N_A}{R \cdot T} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{1}{N_A} dE_i$$

c) Reducer integranden og bestem en stamfunktion. Du skal få: $\left[\exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \right]_{E_a}^{\infty}$

d) Indsæt grænserne, og vis: $p(\text{tilstrækkelig stor energi}) = \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$

Konklusion: $k = A \cdot p(\text{tilstrækkelig stor energi}) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$

Vi har hermed udledt det eksponentielle led i Arrhenius formel:

Sætning: Arrhenius formel – fortolkning af den eksponentielle faktor

Når *hastigheden* v af en kemisk reaktion: $A + B \rightarrow \text{****}$ opskrives på formen:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

så angiver *hastighedskonstanten* k *sandsynligheden for at der foregår én molekylær reaktion pr tid*. k kan matematisk beskrives med **Arrhenius formel**:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right),$$

hvor den eksponentielle faktor angiver at kollisionen sker med tilstrækkelig energi.

- E_a er aktiveringsenergien for den kemiske reaktion
- T er temperaturen målt i grader Kelvin
- R er gaskonstanten
- A kaldes den præ-eksponentielle konstant og analyseres nærmere i næste afsnit.

6.4 Sandsynligheden for kollision

Vender vi tilbage til udtrykket for hastighedskonstanten:

$$k = p(\text{kollision}) \times p(\text{tilstrækkelig stor energi}) \times p(\text{rigtige geometri})$$

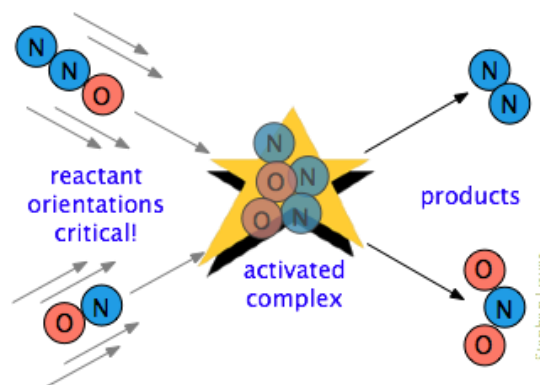
så kan vi nu konkludere, at konstantfaktoren A i Arrhenius kan beregnes således:

$$A = p(\text{kollision}) \times p(\text{rigtige geometri})$$

6.4.1 Molekylernes geometriske orientering

Ikke alle kollisioner resulterer i det ønskede produkt, selvom hastigheden for kollisionen er i det rigtige område. For nogle kollisioner spiller den geometriske orientering af molekylerne i sammenstødsøjeblikket en stor rolle.

Fx reaktionen på illustrationen til højre: Her er planen, at der skal ske en reaktion af dinitrogenoxid N_2O med nitrogenoxid NO , men skal det lykkes, skal de to molekyler være orienteret som på tegningen: N rammer O , og kan derved vriste dette ilt-atom løs og binde sig til det, hvorved der dannes NO_2 .



Når man tænker på det vanvittigt store antal kollisioner der sker, så er der selvfølgelig rigtig mange, hvor orienteringen er som på illustrationen. Det er normalt kun ved reaktioner af komplekse molekyler, at p(rigtige geometri) er betydeligt under 1. Vi vil her ikke gå videre ind i det, men koncentrere os om den første: p(kollision).

6.4.2 Sandsynligheden for kollision – et oplæg til et projekt

Vi starter med at formulere det resultat, som man vil nå frem til, ved at gennemføre dette projekt:

Sætning: Arrhenius formel - samlet fortolkning.

Når *hastigheden* v af en kemisk reaktion: $A + B \rightarrow \text{****}$ opskrives på formen:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

kan hastighedskonstanten, k udtrykkes matematisk ved **Arrhenius formel**

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right).$$

Her angiver:

- konstanten A sandsynligheden for, at der sker en kollision af et A og et B molekyle.
- den eksponentielle faktor sandsynligheden for at et tilfældigt par af A og B molekylerne har et indbyrdes relativt energiniveau over aktiveringsenergien.

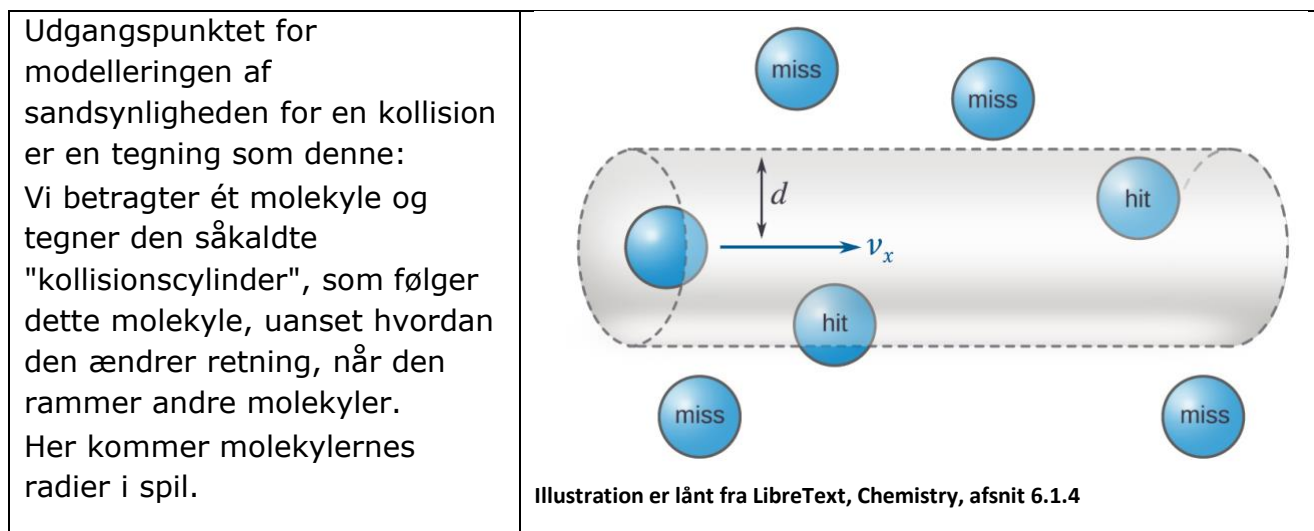
Konstanten A kan matematisk beskrives ved formlen:

$$A = N_A \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{\mu_{AB}}}, \text{ hvor}$$

- N_A er Avogadros konstant
- T er temperaturen målt i grader Kelvin
- k_B er Boltzmanns konstant
- r_A og r_B er radier for de to partikler i reaktionen
- μ_{AB} er den reducerede masse af partiklerne A og B (forklares nedenfor)

A kaldes også *den præ-eksponentielle faktor*.

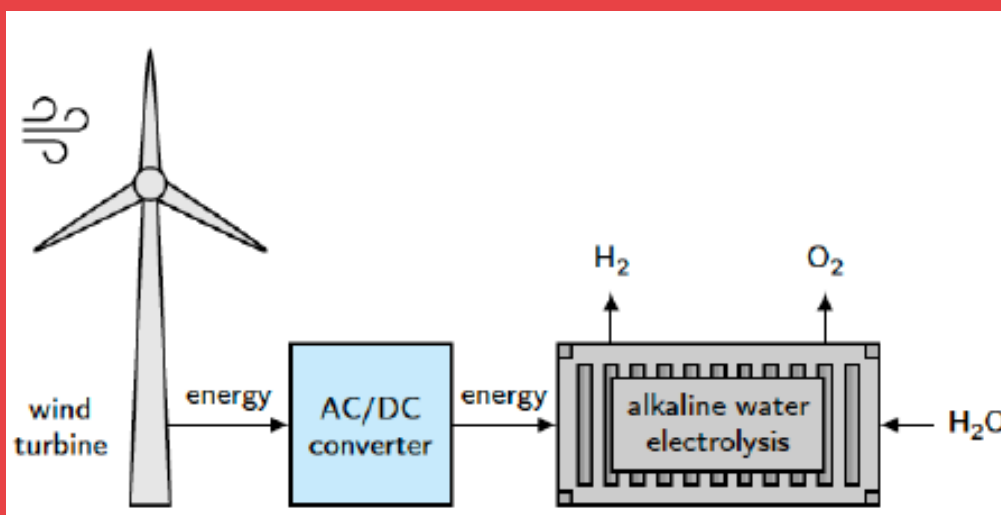
I projektet skal du arbejde med klip fra tre forskellige dokumenter, som du kan hente her: [link til 6.2 - Sandsynligheden for kollision](#), her: [link til 6.3 - Artikel med udregning af de tre typer af hastigheder](#) og her: [link til 6.4 - McQuarrie and Simon - reduced mass](#). Det første dokument er det grundlæggende i dette arbejde, mens du for de to andre evt. kan nøjes med at hente resultaterne, og anvende disse. Det første dokument er på en række punkter kommenteret, fx hvis notationen ikke følger den, vi er vant til.



Når vi behandler et sammenstød af to forskellige partikler er det et "to-legeme-system", og når disse indgår i ligninger i klassisk mekanik erstattes de to masser af A og B molekylerne ofte med "den reducerede masse". Du kan enten blot hente udtrykket for denne, eller måske selv sætte dig ind i det og fremlægge detaljerne i udregningen. Når vi går fra ét sammenstød til at se på hele beholderen, skal vi inddrage gennemsnitshastigheden. Her kan man som sagt blot hente resultatet, eller måske selv sætte sig ind i det og fremlægge detaljerne i denne udregning. Det er herfra vi får kvadratroden i formlen ovenfor.

7.

Vindenergi, strøm og Nernst-ligningen



Ammoniakproduktion er væsentlig i forbindelse med Power to X teknologien, men først skal der produceres dihydrogen, H_2 dvs. brint, for eksempel ved basisk elektrolyse af vand, hvortil der skal bruges strøm. I dette kapitel vil vi derfor se på produktion af strøm vha. vindenergi og gå lidt i dybden med, hvordan den producerede strøm kan benyttes til ammoniakproduktion. I forbindelse med at regne på energiomsætningen får vi brug for den såkaldte Nernst-ligning for elektrokemiske reaktioner.

7 Vindenergi, strøm og Nernst-ligningen

7.1 Produktion af strøm med vindenergi

Strøm kan f.eks. genereres ved vindenergi, som derved bliver en del af en grøn energiprocess. Det energimæssige output fra en vindmølle afhænger af mange faktorer. Herunder vil vi blot kigge på nogle få af disse og analysere de matematiske formler, der har relevans for energiproduktionen. Du kan selv gå mere i dybden med aerodynamikken og effektiviteten af vindenergi i kildedokumentet, som er tilgængeligt på internettet⁸.

En af de faktorer, der er afgørende for, hvor effektiv vindmøllen er til at genere strøm, er vingernes såkaldte hastighedskoefficient ved vingspidsen. Den kalder vi for λ . Der gælder følgende formel:

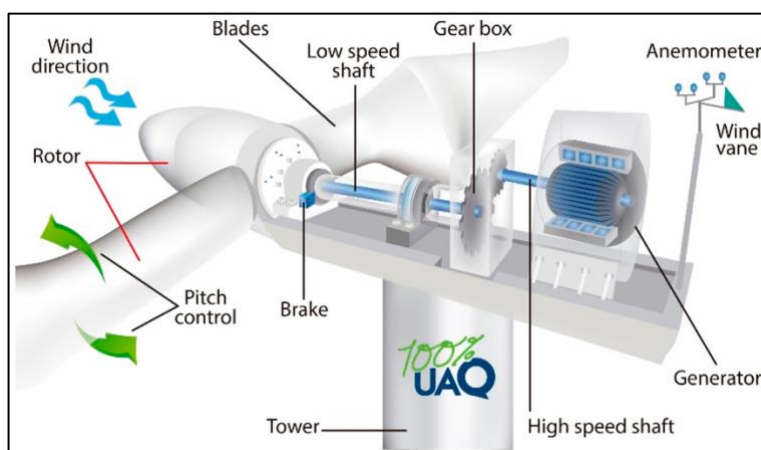
$$\lambda = \frac{R \cdot \omega}{v_{vind}}$$

R er radius (målt i meter) af den cirkel, som vingerne danner, når de roterer. Vi kigger her som eksempel på en vindmølle med $R = 46,5m$. ω er vingernes rotorhastighed (målt i m^{-1}). Vi betragter typisk ω i intervallet $[0; 20]$. v_{vind} er vindens middelhastighed (målt i $\frac{m}{s}$) som typisk ligger i intervallet $[0; 30]$.

Øvelse 7.1

Undersøg ud fra sammenhængen: $\lambda = \frac{R \cdot \omega}{v_{vind}}$ ud fra værdien for R og intervallerne for ω og v_{vind} . Hvilke værdier kan λ antage?

En anden faktor, der har betydning for vindmøllens output, er rotorbladenes vinkel i forhold til vindretningen. Den vinkel kalder vi for β (målt i grader), og den tilhører intervallet $[0; 90]$.



På moderne vindmøller kan rotorbladenes vinkel (pitch angle) justeres efter behov⁹

⁸ "Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review", Jörn Brauns, Thomas Turekt, 21/2 2020, Processes, MDPI.

⁹ <https://www.mdpi.com/2071-1050/11/23/6670>

Vindmøllens effektivitet c_p (performance coefficient) kan nu beskrives ved sammenhængen:

$$c_p = 0,22 \cdot \left(\frac{116}{\lambda} - 0,4 \cdot \beta - 5 \right) \cdot e^{-\frac{12,5}{\lambda}},$$

hvor c_p betegner effektiviteten, β rotorbladets vinkel og λ hastighedskoefficienten.

Øvelse 7.2

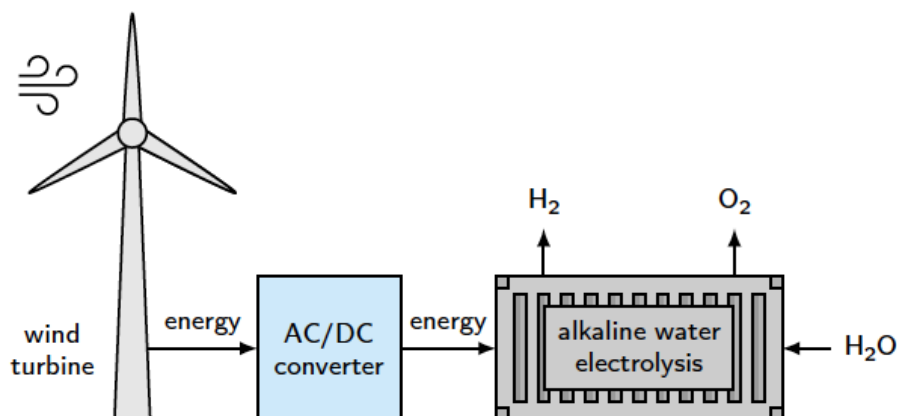
- Tegn for $\beta = 0$ samt dit svar fra øvelse 8.1 en graf for c_p som funktion af λ . Husk at overveje, hvilket interval du tegner grafen i.
- Bestem for $\beta = 0$, den værdi for λ , der giver et maksimum for c_p ved at inddrage differentialregning.
- Tegn for $\beta = 10$ samt dit svar fra øvelse 8.1 en graf for c_p som funktion af λ .
- Bestem for $\beta = 10$, den værdi for λ , der giver et maksimum for c_p ved at inddrage differentialregning.
- Tegn for $\beta = 20$ samt dit svar fra øvelse 8.1 en graf for c_p som funktion af λ .
- Bestem for $\beta = 20$, den værdi for λ , der giver et maksimum for c_p ved at inddrage differentialregning.
- Tegn for $\beta = 30$ samt dit svar fra øvelse 8.1 en graf for c_p som funktion af λ .
- Bestem for $\beta = 30$, den værdi for λ , der giver et maksimum for c_p ved at inddrage differentialregning.

Øvelse 7.3

Tegn graferne for familien af funktioner $c_p(\lambda)$ for en række værdier af β .

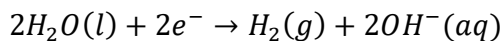
Øvelse 7.4

- Tegn i et 3D-koordinatsystem grafen for funktionen af to variable $c_p(\beta, \lambda)$, hvor du vælger relevante intervaller for de to uafhængige variable β og λ .
- Bestem de partielle afledede af mht. β og λ , og bestem gradienten af $c_p(\beta, \lambda)$.
- Undersøg $c_p(\beta, \lambda)$ for stationære punkter og arten af disse.
- Hvad fortæller din undersøgelse af $c_p(\beta, \lambda)$ om vindmøllens effektivitet?

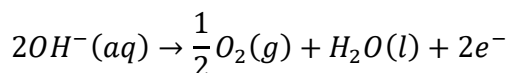


7.2 Nernst-ligningen for basisk elektrolyse af vand

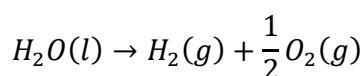
Ved basisk elektrolyse af vand forløber elektrokemiske reaktioner ved de to poler i det elektriske kredsløb. Ved katoden reduceres vandmolekylerne af elektroner til dihydrogen og negativt ladede hydroxidioner efter følgende reaktionsligning:



Ved anoden oxideres hydroxidionerne til dioxygen og vand under afgivelse af elektroner:



Totalreaktion for den basiske elektrolyse af vand er derfor:



Nernst-ligningen for en elektrokemisk reaktion kan generelt opskrives som:

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Y)$$

hvor:

E er reaktionens hvilespænding også kaldet potentialet (målt i V)

E° er reaktionens standardhvilespænding (målt i V), som er reaktionsspecifik

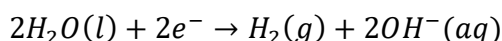
$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ er gaskonstanten

T er Kelvintemperaturen

n er antal elektroner, der overføres i reaktionen

$F = 96485 \frac{C}{mol}$ er Faradays konstant

Y er reaktionsbrøken for den kemiske reaktion, og vi vil i det følgende fokusere på katodereaktionen:



som har reaktionsbrøken:

$$Y = \frac{[OH^-]^2 \cdot p(H_2)}{1}$$

hvor $[OH^-]$ er den aktuelle stofmængdekonzentration af hydroxidioner (målt i $\frac{mol}{L}$), og $p(H_2)$ er partialtrykket af dihydrogen (målt i bar).

Desuden har vi for katodereaktionen $E^\circ = 1,226 V$, $n = 2$, og hvis vi vælger at se på temperaturen $T = 20^\circ C = 293,15 K$ bliver Nernst-ligningen for reaktionen:

$$E = 1,226 V - \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293,15 K}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} \cdot \ln([OH^-]^2 \cdot p(H_2))$$

$[OH^-]^2$ ligger typisk i intervallet $[4; 8] \left(\frac{mol}{L}\right)^2$ for en basisk elektrolyse, og $p(H_2)$ er typisk $1 bar$ for et åbent system eller i intervallet $[5; 30] bar$ for et lukket system.

Øvelse 7.5

- a) Bestem E for reaktionen for $[OH^-]^2 = 5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$ og $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ i et åbent system.
- b) Bestem E for reaktionen for $[OH^-]^2 = 5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$ og $p(H_2) = 6 \text{ bar}$ i et lukket system.

Øvelse 7.6

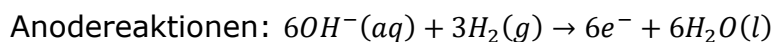
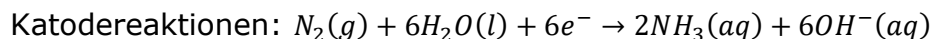
- a) Bestem en forskrift for funktionen $E([OH^-]^2)$ ved fastholdt $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ i et åbent system.
- b) Tegn grafen for $E([OH^-]^2)$, hvor $[OH^-]^2$ tilhører intervallet $[4; 8] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$.
- c) Undersøg vha. differentialregning væksthastighed, monotoniforhold og lokale ekstrema for $E([OH^-]^2)$.

Øvelse 7.7

- a) Bestem en forskrift for funktionen af to variable $E([OH^-]^2, p(H_2))$ i et lukket system.
- b) Tegn i et 3D-koordinatsystem grafen for $E([OH^-]^2, p(H_2))$, hvor $[OH^-]^2$ tilhører intervallet $[4; 8] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$, og $p(H_2)$ tilhører intervallet $[5; 30] \text{ bar}$.
- c) Bestem de partielle afledede af $E([OH^-]^2, p(H_2))$, mht. $[OH^-]^2$ og $p(H_2)$, og bestem gradienten af $E([OH^-]^2, p(H_2))$.
- d) Undersøg $E([OH^-]^2, p(H_2))$ for stationære punkter og arten af disse.
- e) Hvad fortæller din undersøgelse af $E([OH^-]^2, p(H_2))$ om potentialet af reaktion for basisk elektrolyse af vand?

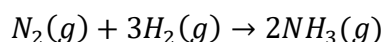
7.3 Nernst-ligningen for ammoniaksyntesen

Ammoniaksyntesen er en redoxreaktion, så den kan også betragtes ud fra et elektrokemisk synspunkt via basisk elektrolyse:



Øvelse 7.8

Vis, at totalreaktionen for ovenstående netop bliver til ammoniaksyntesen:



Og vi har igen Nernst ligning på for denne kemiske reaktion:

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 \cdot p(N_2)} \right), \text{ hvor:}$$

E er reaktionens hvilespænding (målt i V)

E° er reaktionens standardhvilespænding (målt i V), som for denne reaktion er $-0,83 V$.

$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ er gaskonstanten

T er Kelvintemperaturen, som vi igen sætter til $293,15 K$.

n er antal elektroner, der overføres i reaktionen. I dette tilfælde 6.

$F = 96485 \frac{C}{mol}$ er Faradays konstant

$p(NH_3)^2$ er partialtrykket af ammoniakgas i anden (målt i bar^2), som typisk ligger i intervallet $[1; 50] bar^2$.

$p(H_2)^3 \cdot p(N_2)$ er partialtrykket af dihydrogen i tredje multipliceret med partialtrykket af dinitrogen (målt i bar^4), som typisk ligger i intervallet $[10; 200] bar^4$.

Øvelse 7.9

- Bestem E for reaktionen for $p(NH_3)^2 = 2 bar^2$ og $p(H_2)^3 \cdot p(N_2) = 50 bar^4$.
- Bestem en forskrift for funktionen $E(p(NH_3)^2)$ ved fastholdt $p(H_2)^3 \cdot p(N_2) = 50 bar^4$.
- Tegn grafen for $E(p(NH_3)^2)$ i intervallet $[1; 50]$.
- Undersøg vha. differentialregning væksthastighed, monotoniforhold og lokale ekstrema for funktionen $E(p(NH_3)^2)$.

Øvelse 7.10

- Bestem en forskrift for funktionen $E(p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$ ved fastholdt $p(NH_3)^2 = 2 bar$.
- Tegn grafen for $E(p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$ i intervallet $[10; 200]$.
- Undersøg vha. differentialregning væksthastighed, monotoniforhold og lokale ekstrema for funktionen $E(p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$.

Øvelse 7.11

- Bestem en forskrift for funktionen af to variable: $E(p(NH_3)^2, p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$.
- Tegn i et 3D-koordinatsystem grafen for $E(p(NH_3)^2, p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$ i et passende interval.
- Bestem de partielle afledede af $E(p(NH_3)^2, p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$ og bestemt gradienten.
- Undersøg $E(p(NH_3)^2, p(H_2)^3 \cdot p(N_2))$ for stationære punkter og arten af disse.
- Hvad fortæller din undersøgelse om potentialet af ammoniak redoxligningen?

7.4 Simplificeret version af Nernst-ligningen

I en simplificeret version af Nernst-ligningen, hvor fokus er på den matematiske sammenhæng mellem potentialet E af den elektrokemiske reaktion $B \rightarrow A$ og koncentrationerne c_A og c_B eller partialtrykkene $p(A)$ og $p(B)$, får vi:

$$E = E^\circ - k \cdot \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right) \text{ eller } E = E^\circ - k \cdot \ln\left(\frac{p(A)}{p(B)}\right)$$

I begge sammenhænge betegner A reaktionsproduktet, og B betegner reaktanten, E° er standardhvilepotentialet og k er en konstant.

I den følgende øvelse holdes c_B fast.

Øvelse 7.12

- Beskriv forskriften for funktionen $E(c_A)$. Hvilken forskrift fås?
- Skitser grafen for funktionen $E(c_A)$.
- Bestem forskriften for den afledede funktion: $E'(c_A)$.
- Løs ligningen $E'(c_A) = 0$, og bestem monotoniforholdene for funktionen.

I den følgende øvelse holdes c_A fast.

Øvelse 7.13

- Beskriv forskriften for funktionen $E(c_B)$. Hvilken forskrift fås?
- Skitser grafen for funktionen $E(c_B)$.
- Bestem forskriften for den afledede funktion: $E'(c_B)$.
- Løs ligningen $E'(c_B) = 0$, og bestem monotoniforholdene for funktionen.

I den følgende øvelser holdes hverken c_A eller c_B fast.

Øvelse 7.14

- Beskriv forskriften for funktionen af to variable $E(c_A, c_B)$. Hvilken forskrift fås?
- Skitser i et 3D-koordinatsystem grafen for funktionen $E(c_A, c_B)$.
- Bestem de partielle afledede af $E(c_A, c_B)$ og bestem gradienten.
- Undersøg $E(c_A, c_B)$ mht. stationære punkter og arten af disse.

8.

Statistik og strømafbrydelser i Europa



Når der skal produceres ammoniak ved Power to X, så skal elforsyningen være stabil. I det følgende kapitel vil vi ved hjælp af statistik kigge på, hvorvidt det er egentlig er tilfældet i Europa.

8 Statistik og strømafbrydelser i Europa

I artiklen "Power blackouts in Europe: Analyses, key insights, and recommendations from emperical evidence" fra 2023 kan vi finde statistiske data om udfald i strømforsyningen (målt i MW).



Artiklen er fra magasinet *Joule*, 15. november 2023. Vi tager udgangspunkt i det kontinentale datasæt, og du kan downloade Excel-filen "DNS Calculated" fra det datasæt her:

LINK til 8.1.

"DNS Calculated" kan forstås som "Demand Not Served" målt i MW, hvilket altså vil sige strømafbrydelser og deres størrelse.

Du skal nu lave lidt deskriptiv statistik på DNS data.

Øvelse 8.1

- Lav et boksplot, der viser fordelingen af DNS.
- Bestem det udvidede kvartilsæt for fordelingen af DNS.
- Bestem middeltallet for fordelingen af DNS.
- Bestem spredningen for fordelingen af DNS.
- Undersøg om fordelingen af DNS er højreskæv eller venstreskæv.
- Bestem de to grænser for outliers i fordelingen af DNS.

Øvelse 8.2

- Sorter de DNS data, der er større end den øvre grænse for outliers fra.

Vi kalder nu de nye data for "DNS uden outliers".

- Lav et boksplot, der viser fordelingen af DNS uden outliers.
- Bestem det udvidede kvartilsæt for fordelingen af DNS uden outliers.
- Bestem middeltallet for fordelingen af DNS uden outliers.
- Bestem spredningen for fordelingen af DNS uden outliers.

Øvelse 8.3

- a) Grupper DNS uden outliers, så du har en intervalbredde på 50.
- b) Tegn et histogram over den grupperede fordeling.
- c) Tegn en sumkurve over den grupperede fordeling.

Herunder vil vi prøve at anvende binomialfordelingen på DNS data til forudsigelse af strømafbrydelser mm.

Vi antager, at sandsynligheden for et DNS på 50MW er 2%. Vi antager desuden, at der er 30 DNS, og at de enkelte DNS er uafhængige.

Øvelse 8.4

- a) Argumenter for, at antallet af DNS på 50MW kan beskrives som en binomialfordelt stokastisk variabel X .
- b) Bestem sandsynlighedsparmeteren og antalsparameteren for X .
- c) Bestem $P(X = 2)$, og forklar betydningen af dette tal.
- d) Bestem $P(X = 18)$, og forklar betydningen af dette tal.
- e) Bestem $P(3 \leq X \leq 10)$, og forklar betydningen af dette tal.
- f) Bestem $P(15 \leq X \leq 23)$, og forklar betydningen af dette tal.
- g) Bestem middelværdien og spredningen for X .
- h) Tegn et stolpediagram for fordelingen af X .
- i) Bestem det mindste antal af DNS, når $P(X \leq 6)$ er mindst 0,2.

Øvelse 8.5

Vi opstiller nu en nulhypotese for DNS på 50MW: $H_0: p = 0,2$ ved 100 gentagelser af DNS. Vi har observeret, at der forekommer 12 DNS på 50MW.

- a) Bestem acceptmængden for DNS på 50MW, og afgør om nulhypotesen skal forkastes.

Vi opstiller en nulhypotese for DNS på 50MW: $H_0: p < 0,2$ ved 100 gentagelser af DNS. Vi har observeret, at der forekommer 12 DNS på 50MW.

- b) Bestem acceptmængden for DNS på 50MW, og afgør om nulhypotesen skal forkastes.

Vi opstiller en nulhypotese for DNS på 50MW: $H_0: p > 0,2$ ved 100 gentagelser af DNS. Vi har observeret, at der forekommer 12 DNS på 50MW.

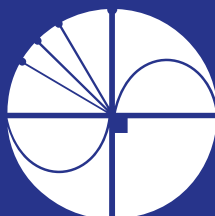
- c) Bestem acceptmængden for DNS på 50MW, og afgør om nulhypotesen skal forkastes.

Projektet **Træk virksomhederne ind i undervisningen** fortæller, hvordan matematik er uundværlig for avancerede virksomheder i et moderne samfund. I filmene besøger Casper og Nicoline 12 forskellige virksomheder og lærer noget om den matematik, de anvender.

Casper og Nicoline møder ansatte, der er med helt i front af det matematiske arbejde: statistikere, ingeniører, matematik-økonomer eller epidemiologer m.fl. Alle har uddannelser med et betydelig matematisk indhold.

Til hver film kan du downloade undervisningsmaterialer. Her finder du øvelser, opgaveforløb, projekter og oplæg til studieretningsprojekter. Materialerne er opdelt i tre niveauer af sværhedsgrad fra 9 kl til 3 g. Emnerne er inspireret af filmen om virksomheden og den anvendte matematik, men man kan arbejde med materialet uden at have filmen kørende.

Hæftet om Matematikken og kemien bag Power-to-X hos Topsoe knytter sig til filmen af samme navn.



**matematik
i arbejde**