

Differentialekvationer och reaktionskinetik - oxidation av formaldehyd

Sara Skenhall 831225-2409
Anna Palme 860408-0864
Bioteknik, Chalmers Tekniska Högskola
12 december 2006

Bra. 2p. /stig

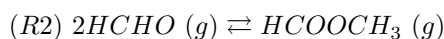
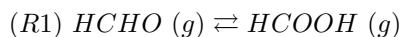
1 Sammanfattning

Reaktionen för att framställa myrsyra har en oönskad bireaktion. För att undersöka sambandet mellan tillgång på syre, biprodukt och temperatur, studerades reaktionerna som elementarreaktioner och modellerades matematiskt. Resultaten visades som grafer utifrån vilka slutsatser drogs. Maximalt utbyte av myrsyra fås vid 0.3-0.4 M startkoncentration av syre och vid låg temperatur (ca 200 K).

2 Inledning och Teori

Bakgrunden till denna rapport är ett kinetikprojekt mellan matematik- och kemiämnet, som syftar till att tillämpa metoder för att lösa differentialekvationer med hjälp av Matlab. Uppgiften består av att beräkna koncentrationer för produkter vid oxidation av formaldehyd. I rapporten presenteras resultaten i huvudsak grafiskt och diskuteras sedan, alla matlabfiler finns bifogade i bilaga. Myrsyra, HCOOH , kan framställas genom oxidation av formaldehyd, HCHO . Detta sker genom en reaktion samt en oönskad bireaktion där det bildas biprodukter i form av metylformiat, HCOOCH_3 . Vi antar att reaktionerna sker som elementarreaktioner, men där bakåtreaktionerna försummas (Beräkningar). Målet med projektet är att grafiskt visa koncentrationsförändringen. Reaktionerna beräknades som differentialekvationer för att få fram de önskade resultaten. Sedan önskas också beräkna det maximala utbytet av produkten HCOOH genom att variera startkoncentrationen av syrgas. Till sist modelleras systemet för olika temperaturer för att undersöka hur hastighetskonstanternas temperaturberoende påverkar reaktionerna.

Oxidation av formaldehyd:



Härledning av sambandet mellan jämviktskonstanten, K , och ΔG_r°

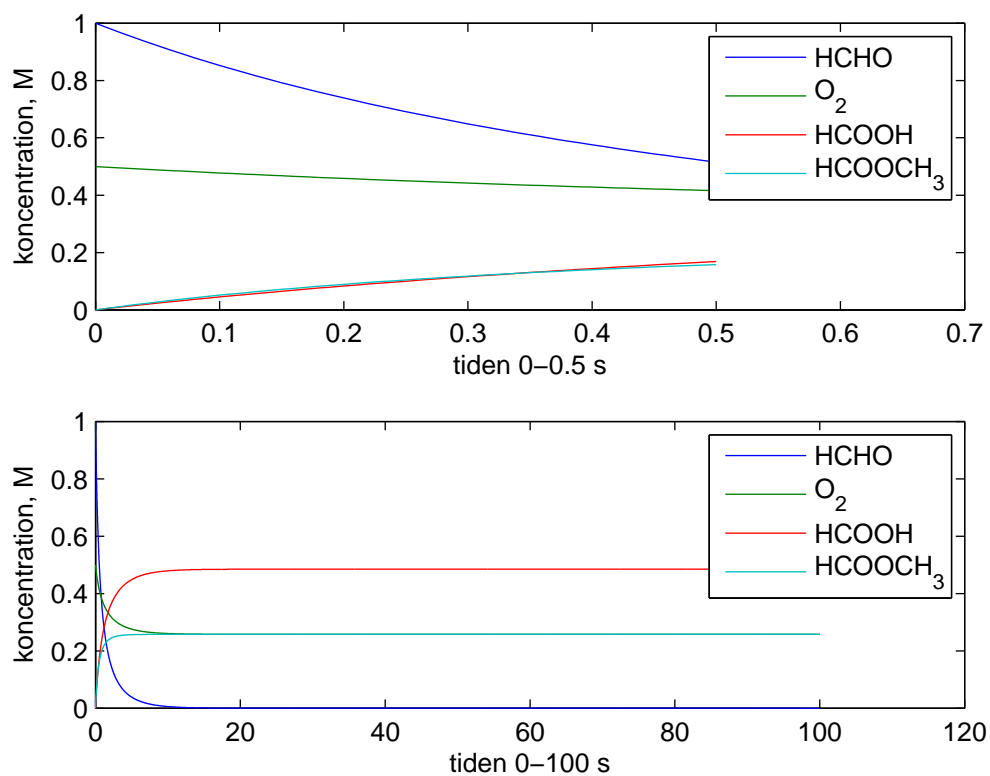
$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= -RT(\ln K) \\ \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \\ \Rightarrow \ln K &= \frac{\Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ}{-RT}\end{aligned}$$

3 Metod

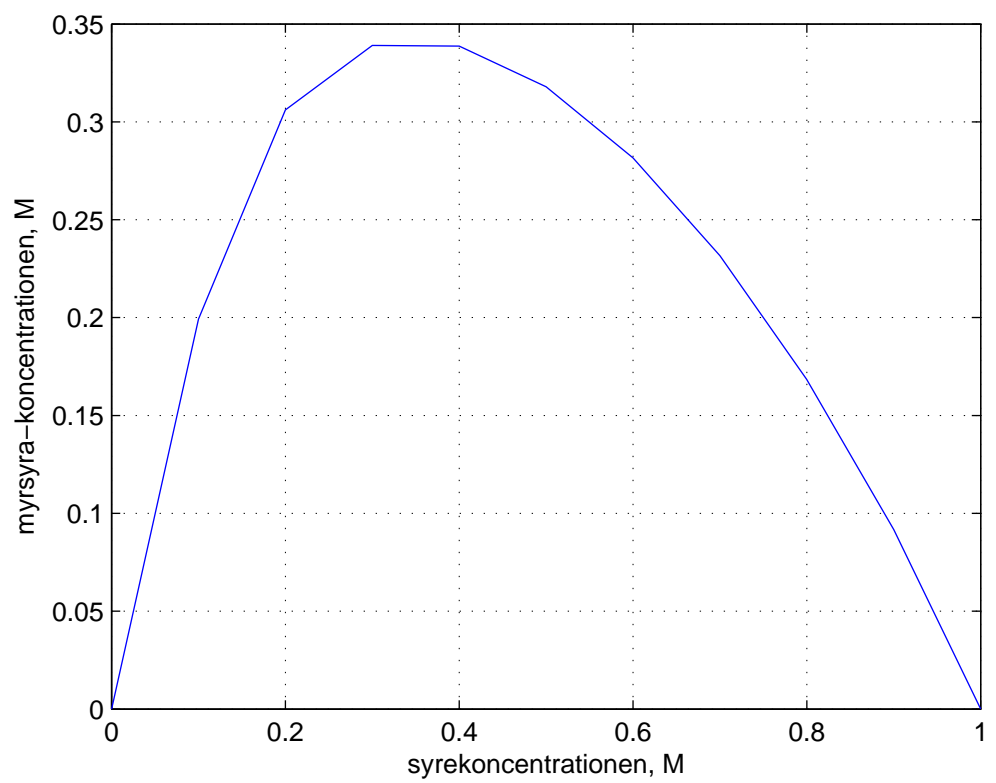
Först beräknades och visades att hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna är försumbara, även vid höga temperaturer. Sedan ställde vi upp en modell för att modellera reaktionerna som differentialekvationer, som löstes med ett program som löser differentialekvationer. Lösningarna plottades mot tiden för att tydligt kunna visa hur reaktionerna fortskred. De delades upp på två tidsintervall så att de snabba förändringarna i början blev lättare att läsa av. För att visa det maximala utbytet varierades begynnelsekoncentrationen av syrgas och plottades som en graf med startkoncentration av syrgas mot utbyte av myrsyra. Förhållandet mellan koncentrationerna på $[O_2]_o$ och $HCHO]_o$ är $[HCHO]_o = 1 - [O_2]_o$. Sedan undersöktes hur hastighetskonstanterna beror av temperaturen genom att plotta dem som ett Arrheniusuttryck, med $\ln(k)$ som funktion av $1/T$. Det var också intressant att undersöka effekterna av detta temperaturberoende och det gjordes genom att återigen beräkna reaktionsprofilerna med nya hastighetskonstanter för olika temperaturer, enligt tabell. Till slut drogs slutsatser drogs omkring hur reaktionerna sker och hur man kan påverka dem.

4 Resultat

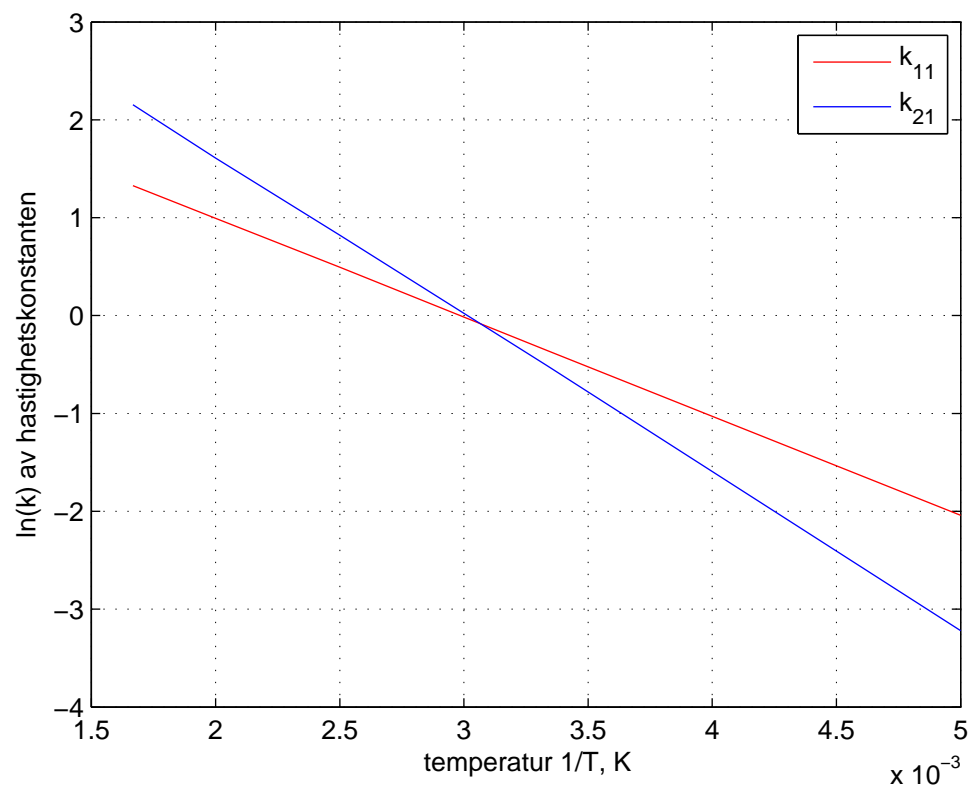
Nedan följer resultat i form av grafer. Matlab-filer som använts för beräkningar finns i Bilaga.



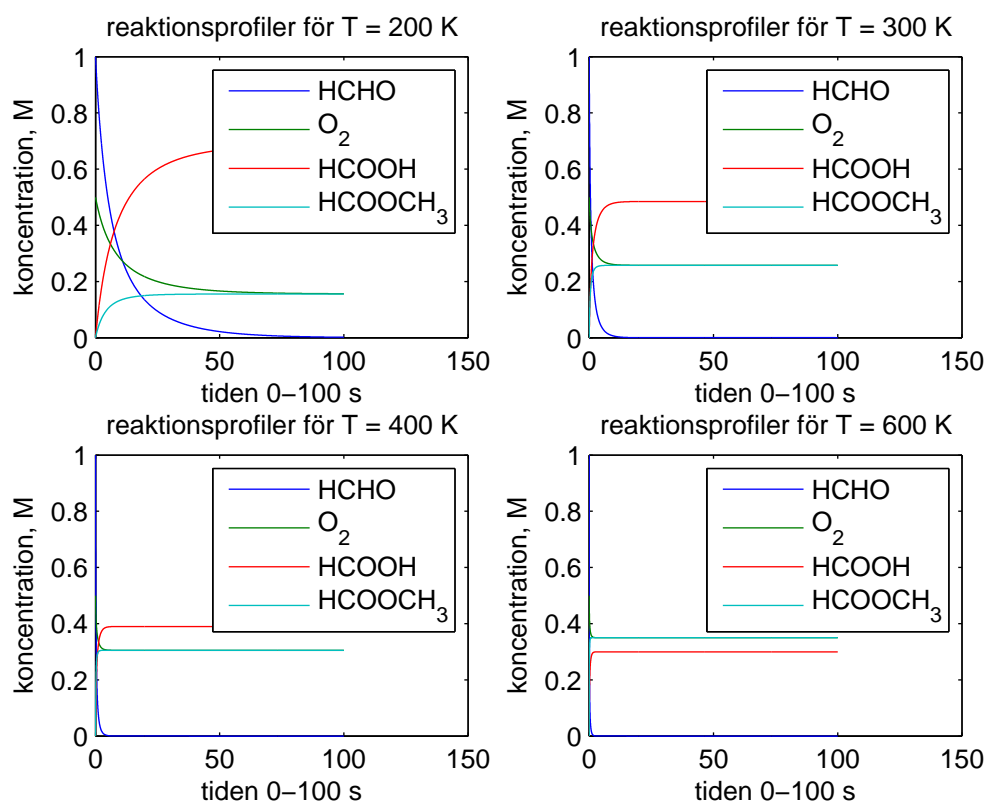
Figur 1: Reaktionsprofiler för begynnelsekoncentrationerna $[HCHO]_o = 1 \text{ M}$ och $[O_2]_o = 0.5 \text{ M}$



Figur 2: Olika koncentrationer av produkten när begynnelsekoncentrationen på O_2 varierades 10 gånger från 0 - 1 M med en steglängd på 0.1.



Figur 3: Temperaturberoendet hos hastighetskonstanterna



Figur 4: Reaktionsprofiler för 4 olika temperaturer

5 Beräkningar

Primärdata

$$R = 8.31447$$

$$k_{11} = 0.7 \text{ M}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{21} = 0.6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ HCHO} = -108.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ HCOOH} = -387.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ HCOOCH_3} = -355.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$S_m^{\circ HCHO} = 218.95 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^{\circ HCOOH} = 248.70 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^{\circ HCOOCH_3} = 260 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Tabell 1: Hastighetskonstanternas förändring med temperaturen

T(K)	200	300	400	500	600
k_{11}	0.13	0.70	1.64	2.70	3.77
k_{21}	0.04	0.60	2.27	5.00	8.61

Beräknade värden:

(R1)

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \text{produkter} - \text{reaktanter} = -270\,000 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta S_r = \text{produkter} - \text{reaktanter} = 29.75 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\ln K = \frac{\Delta H_r^{\circ} - T \Delta S_r}{-RT}$$

$$K = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$k_{12} = 1.9 * 10^{-49}$$

Detta värde på k_{12} är så pass litet att bakåtreaktionen kan försummas

(R2)

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = -138\,300 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta S_r = -177.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

$$k_{22} = 9.79 * 10^{-16}$$

Detta värde på k_{22} är så pass litet att bakåtreaktionen kan försummas.

(R1)

$$T = 600 \text{ K}$$

$$K = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$k_{12} = 3.29 * 10^{-25}$$

Detta värde på k_{22} är så pass litet att bakåtreaktionen kan försummas.

(R2)

$$T = 600 \text{ K}$$

$$k_{22} = 1.54 * 10^{-2}$$

Detta värde på k_{22} är så pass litet att bakåtreaktionen kan försummas.

Ekvationssystem:

$$[HCHO] = u_1$$

$$[O_2] = u_2$$

$$[HCOOH] = u_3$$

$$[HCOOCH_3] = u_4$$

$$\begin{aligned} u_1' &= -k_{11}u_1u_2^{\frac{1}{2}} - 2k_{21}u_1^2 \\ u_2' &= -\frac{1}{2}k_{11}u_1u_2^{\frac{1}{2}} \\ u_3' &= k_{11}u_1u_2^{\frac{1}{2}} \\ u_4' &= k_{21}u_1^2 \end{aligned}$$

6 Slutsatser

Det antogs att bakåtreaktionerna kan försummas eftersom hastighetskonstanterna är väsentligt mindre än för framåtreaktionerna. När begynnelsekoncentrationerna på syre varierades kunde avläsas att det maximala utbytet fås vid 0.3 och 0.4 M. När temperaturen varierades kunde slutsats dras att reaktionen går långsammare ju lägre temperaturen är. Vid 200 K blir utbytet av myrsyra stort, alltså den produkten gynnas. Ju högre temperaturen blir, desto större kommer utbytet av biprodukten, metylformiat, att bli. Slutsats kan dras att för att få ett så högt utbyte av myrsyra som möjligt skall temperaturen vara låg och syrekoncentrationen ligga mellan 0.3 och 0.4.

7 Bilaga

Följande m-filer har använts för beräkningar:

```
% Denna fil beräknar och plottar koncentrationen av formaldehyd,  
% syre, myrsyra och metylformiat för givna startkoncentrationer  
clf  
[t,U]=myode2(@funkform, [0,0.5], [1;0.5;0;0],1e-2);  
subplot(2,1,1)  
plot(t,U)  
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')  
xlabel('tiden 0-0.5 s')  
ylabel('koncentration, M')  
  
[t,U]=myode2(@funkform, [0, 100], [1;0.5;0;0],1e-2);  
subplot(2,1,2)  
plot(t,U)  
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')  
xlabel('tiden 0-100 s')  
ylabel('koncentration, M')
```

```
% Denna fil beräknar och plottar lösningarna för olika  
% startkoncentrationer av syre  
clf  
ua3 = 0;  
ua4 = 0;  
i = 1;  
ua2 = -0.1;  
O(1)= 0;  
for i = 1:11  
    ua2 = ua2 + 0.1;  
    ua1 = 1 - ua2;  
    [t,U]=myode2(@funkform, [0,10], [ua1; ua2;ua3;ua4],1e-2);  
    Umax(i) = U(3,length(U));  
    O(i)= ua2;  
end  
plot(O,Umax)  
grid on  
xlabel('syrekoncentrationen, M')  
ylabel('myrsyra-koncentrationen, M')
```

```

%Denna fil plottar temperaturberoendet hos
%hastighetskonstanterna
clf
T = [200 300 400 500 600];
k11 = [0.13 0.7 1.64 2.70 3.77];
k21 = [0.04 0.60 2.27 5.00 8.61];
plot((1./T),log(k11),'r')
hold on
plot((1./T),log(k21),'b')
legend('k_{11}', 'k_{21}')
grid on
xlabel('temperatur 1/T, K')
ylabel('ln(k) av hastighetskonstanten')

-----

%Denna fil beräknar och plottar reaktionsprofilerna vid
%fyra olika temperaturer
clf
[t,U]=myode2(@funkform1, [0,100], [1;0.5;0;0],1e-2);
subplot(2,2,1)
plot(t,U)
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')
title('reaktionsprofiler för T = 200 K')
xlabel('tiden 0-100 s')
ylabel('koncentration, M')

[t,U]=myode2(@funkform2, [0,100], [1;0.5;0;0],1e-2);
subplot(2,2,2)
plot(t,U)
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')
title('reaktionsprofiler för T = 300 K')
xlabel('tiden 0-100 s')
ylabel('koncentration, M')

[t,U]=myode2(@funkform3, [0,100], [1;0.5;0;0],1e-2);
subplot(2,2,3)
plot(t,U)
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')
title('reaktionsprofiler för T = 400 K')
xlabel('tiden 0-100 s')
ylabel('koncentration, M')

[t,U]=myode2(@funkform4, [0,100], [1;0.5;0;0],1e-2);
subplot(2,2,4)

```

```

plot(t,U)
legend('HCHO', 'O_2', 'HCOOH', 'HCOOCH_3')
title('reaktionsprofiler för T = 600 K')
xlabel('tiden 0-100 s')
ylabel('koncentration, M')

```

```

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m
function y = funkform(t,U)
k11 = 0.7;
k21 = 0.6;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

```

```

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m för temperaturen 200 K
function y = funkform1(t,U)
k11 = 0.13;
k21 = 0.04;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

```

```

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m för temperaturen 300 K
function y = funkform2(t,U)
k11 = 0.7;
k21 = 0.6;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

```

```

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m för temperaturen 400 K

```

```

function y = funkform3(t,U)
k11 = 1.64;
k21 = 2.27;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

-----

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m för temperaturen 600 K
function y = funkform4(t,U)
k11 = 3.77;
k21 = 8.61;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

-----

%Denna funktionsfil anropas av myode2.m och beräknar
%en kolonnvektor åt myode2.m
function y = funkformc(t,U)
k11 = 0.7;
k21 = 0.6;
y = [-k11.*U(1).*sqrt(U(2)) - 2.*k21.*(U(1)^2) ;
-0.5.*k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k11.*U(1).*sqrt(U(2)) ;
k21.*(U(1)^2)];

-----

% Mittpunktsmetoden/ode2
% myode - solves the initial value problem  $u'(x)=f(x)$ ,  $u(a)=ua$ 
%
% Syntax:
% [x,U]=myprim(t,I,ua,h)
% Arguments:
% f - function handle pointing to the name of a
% function file, for example, f=@funk
% I - 1x2 matrix, specifying an interval I=[a b]
% ua - real number, the initial value
% h - positive number, the stepsize
% Returns:

```

```

%          t - a vector, the set of nodes t(i)
%          U - a vector, U(i) is the approximate solution at
%              the point t(i)
% Description:
%          The program computes an approximate solution of the initial
%          value problem  $u'(x)=f(x)$ ,  $a<x<b$ ;  $u(a)=ua$ , according to
%          the algorithm Euler's method backwards.
%          The function, whose name is contained in f, must return
%          the function values  $y=f(x)$ . For example, if  $f=@funkt$ ,
%          then the file funkt.m must begin with "function y=funkt(x)".
%          The program uses constant stepsize h.
%-----
% Date created: 2006-11-23
%
% Author: Sara Skenhall och Anna Palme bt06
%-----

function [t,U] = myode2(f,I,ua,h)
a = I(1);
b = I(2);
i = 1;
t(1) = a;
U(:,1) = ua;
tol = h.^3;

while t(i) < b
    i = i+1;
    t(i) = t(i-1) + h;
    V = U(:,(i-1));
    e = 2.*tol;
    while e > tol
        W = V;
        V = U(:,(i-1)) + h.*f(((t(i)+t(i-1))./2), ((V+U(:,(i-1)))./2));
        e = norm(W-V);
    end

    U(:,i) = V;
end

-----

```