

Oxidation av malonsyraanhydrid

Olof Roos 860202 Kf
Leif Värems 860217 Bt
Mattias Englund 840729 Kf
Anna Dalin 870525 Bt

Bra. 2p. /stig

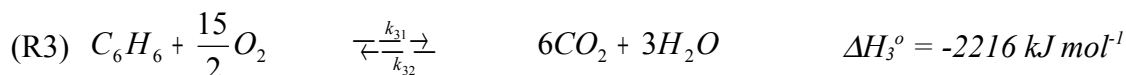
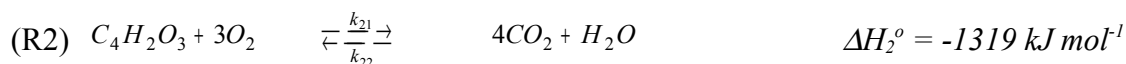
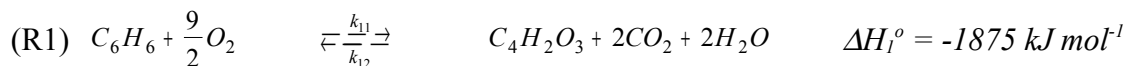
Institution Matematiska vetenskaper	Inlämning, datum
Kurs TMV035 Analys och linjär algebra B	Retur 1, datum
Ansvarig lärare Stig Larsson	Retur 2, datum
Ansvarig lärares signatur	Godkänd datum

Sammanfattning

Projektet undersöker hastigheten hos oxidation av malonsyraanhydrid med hjälp av en algoritm i matlab. Hastighetskonstanterna för alla delreaktioner räknades ut och med hjälp av dessa sattes ett uttryck upp för hur koncentrationen av ämnena ändras över tiden i reaktionen. Ett program skrevs som räknar ut och plottar hur koncentrationerna för ämnena varierar under ett bestämt tidsintervall. Programmet räknade även ut tidpunkten då koncentrationen av malonsyraanhydrid var som störst. Den optimala tidpunkten beräknades för olika koncentrationer av bensen. Koncentrationsförändringen och den optimala tidpunktens varierande i ett bestämt intervall plottades i matlab. Programkod bifogas i appendix.

Inledning

Ett sätt att framställa malonsyraanhydrid ($C_4H_2O_3$) är genom oxidation av bensen (C_6H_6) över en vanadinpentoxidkatalysator. Under oxidationsförloppet sker också ett par parallella bireaktioner ((R2) och (R3)).



$$k_{11} = 0.002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_{21} = 0.0004 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_{31} = 0.0006 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Molära entropier (J/Kmol):

$$C_6H_6 = 269.31 \quad C_4H_2O_3 = 300.75 \quad CO_2 = 213.785 \quad H_2O = 188.835 \quad O_2 = 205.152$$

Projektets syfte är att räkna ut hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna och att undersöka hur ämnenas koncentrationer ändras med tiden. Dessutom ska den reaktionstid som ger störst koncentration av malonsyraanhydrid beräknas utifrån startkoncentrationer på bensen mellan 0 M och 2 M.

Teori

I kemiska reaktioner bildas och förbrukas kemiska substanser samtidigt i huvudreaktionen och diverse sidoreaktioner. Genom att räkna ut hastigheten för både framåt- och bakåtreaktionen för varje delreaktion kan man med hjälp av dessa få fram ett uttryck för hur koncentrationen för ett visst ämne varierar över tiden i en reaktion. Genom att ställa upp uttrycken för jämvikt kan K räknas ut från formeln för Gibbs fria energi i en reaktion. Då både K och k för bakåtreaktionen är känt kan k framåt beräknas.

Hastighetsuttrycket för en elementarreaktion är:



Förändring av koncentrationer med tiden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[B]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[C]}{dt} = r_2$$

Gibbs fria energi för en reaktion:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q, \text{ där } Q = \frac{[\text{produkter}]}{[\text{reaktanter}]}$$

Vid jämvikt gäller $Q = K$ och $\Delta G_r = 0$, vilket ger:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{-RT}\right)$$

Uttrycket för jämvikt och uttrycket för reaktionshastigheten ger oss tillsammans sambandet mellan hastighetskonstanterna för framåt- och bakåtreaktionerna:

$$K = \frac{k_{fram}}{k_{bak}}$$

Metod

Först beräknas hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna, vid $T=400K$. Sedan ställs hastighetsuttrycken för varje framåtreaktion upp (eftersom hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna är astronomiskt små kan bakåtreaktionerna försummas). För att göra det mer överskådligt sätts koncentrationerna till u_1 - u_5 :

$$u_1 = [C_6H_6]$$

$$u_2 = [C_4H_2O_3]$$

$$u_3 = [O_2]$$

$$u_4 = [CO_2]$$

$$u_5 = [H_2O]$$

Hastighetsuttrycken för reaktionerna blir då:

$$r_{11} = k_{11}[C_6H_6][O_2] = k_{11}u_1u_3$$

$$r_{21} = k_{21}[C_4H_2O_3][O_2] = k_{21}u_2u_3$$

$$r_{31} = k_{31}[C_6H_6][O_2] = k_{31}u_1u_3$$

Med hjälp av hastighetsuttrycken tas koncentrationförändringen med avseende på tiden fram för varje ämne. Dessa benämns u -prick:

$$\dot{u}_1 = -r_{11} - r_{31}$$

$$\dot{u}_2 = r_{11} - r_{21}$$

$$\dot{u}_3 = 0$$

$$\dot{u}_4 = 2r_{11} + 4r_{21} + 6r_{31}$$

$$\dot{u}_5 = 2r_{11} + r_{21} + 3r_{31}$$

Startkoncentrationerna är:

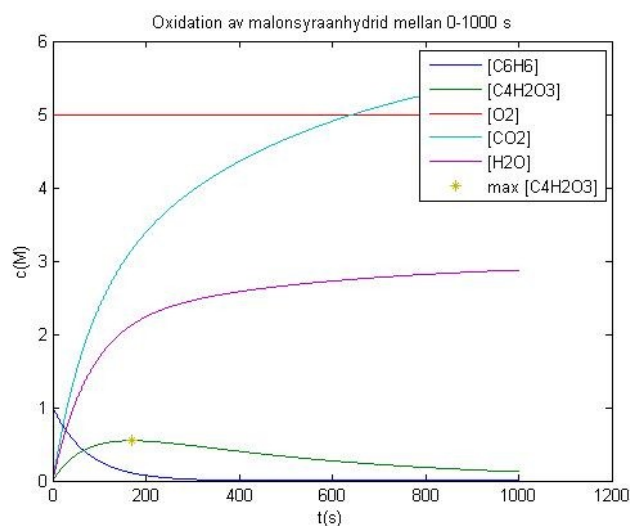
$$[\text{C}_6\text{H}_6]_0 = 1 \text{ M} \quad [\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3]_0 = 0 \text{ M} \quad [\text{CO}_2]_0 = 0 \text{ M} \quad [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0 \text{ M} \quad [\text{O}_2]_0 = 5 \text{ M}$$

Syrekoncentrationen hålls konstant under reaktionsförloppet. Därför kommer dess förändringshastighet att vara lika med noll.

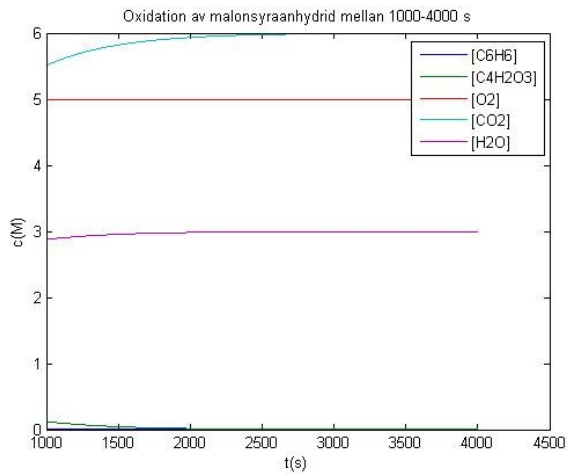
Uttrycken ovan är ett system av fem differentialekvationer som skrivs in i funktionsfilen kinefunk.m. Differentialekvationerna löses sedan av differentallösaren myode2.m genom att den anropas av runkine.m (se Appendix för programkod). Resultatet plottas i en graf där man kan se en topp för koncentrationen av malonsyraanhydrid. Med hjälp av en för-sats i runkine.m sparas tidsvärdet för denna topp i en vektor **topt** samtidigt som startkoncentrationen för bensen sparas i vektorn **startc**. Sedan plottas **topt** som funktion av startkoncentrationen på intervaller 0 M till 2 M.

Resultat

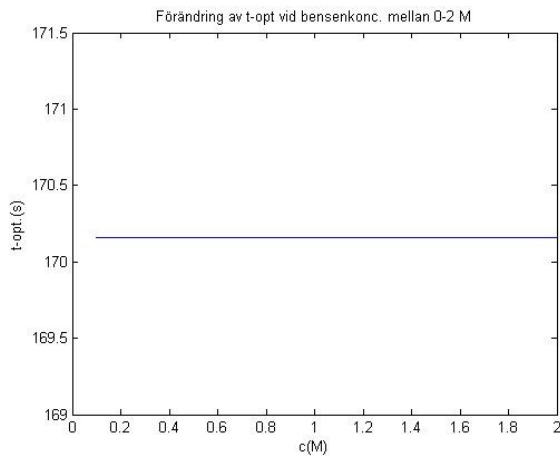
Hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna i R1-R3 är astronomiskt små och därmed kan bakåtreaktionerna försummas. När runkine.m körs så erhålls tre grafer:



Figur 1. Visar en topp på $[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3]$ -kurvan vid $t=t_{\text{opt}}$, det vill säga den reaktionstiden då $[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3]$ är som högst. I detta fall sker det vid $t = 170,16 \text{ s}$.



Figur2. Visar hur koncentrationerna konvergerar när reaktionen avtar.



Figur3. Visar hur den optimala tiden för koncentrationen av $C_4H_2O_3$ varierar med olika startkoncentrationer av bensen på intervallet (0,2)M.

Diskussion

Genom att ändra startkoncentration för bensen påverkar man bara hur mycket malonsyraanhydrar som bildas och inte hur snabbt reaktionen förlöper. Detta medför att vi får ett generellt optimeringsproblem för samtliga startkoncentrationer av bensen. Genom att lösa detta får vi $t_{\text{optimal}} = 170.16$ s.

Eftersom hastigheten för bakåtreaktionerna var astronomiskt små kunde dessa bortses från. I praktiken kommer detta varken märkas eller göra någon skillnad på grund av ovan nämnt orsak men detta kan ses som en teoretisk felkälla.

Appendix

Beräkningar

R1. Beräkning av hastighetskonstanten k_{12}

$$\Delta S^\circ_r = (2 \times 213,785 + 2 \times 188,835 + 300,75 - (269,31 + \frac{9}{2} \times 205,152)) J / Kmol = -86,504 J / Kmol$$

$$K = \exp\left(\frac{-1875 \times 10^3 J / mol - 400 K \times (-86,504) J / Kmol}{-8,3145 J / Kmol \times 400 K}\right) = \exp(553)$$

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

Motsvarande beräkningar gjordes för R2 och R3.

Eftersom K är astronomiskt stort och k_{11} är litet kommer k_{12} att bli astronomiskt litet. Det innebär att bakåtreaktionen i R1 kan försummas.

Programkod

myode2.m

```
function [t,U]=myode2(f,I,ua,h)

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

while t(i)<b
    i=i+1;
    t(i)=t(i-1)+h;
    V=U(:,i-1);
    e=tol+1;

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

    U(:,i)=V;

end

U=U';
t=t';
```

runline.m

```
%Startkoncentrationer:
u1=1;          % [C6H6]
u2=0;          % [C4H2O3]
u3=5;          % [O2]
u4=0;          % [CO2]
u5=0;          % [H2O]
u0=[u1;u2;u3;u4;u5];

[t1,U1]=myode2(@kinefunk,[0,1000],u0,1e-1);%plot mellan 0 och 1000

figure(1)
plot(t1,U1,170.16,0.5473,'*')    % 170.16 är t-opt. för [C4H2O3]:
title('Oxidation av malonsyraanhydrid mellan 0-1000 s')
xlabel('t(s)')
ylabel('c(M)')
legend(' [C6H6] ', ' [C4H2O3] ', ' [O2] ', ' [CO2] ', ' [H2O] ', 'max [C4H2O3] ')

[t2,U2]=myode2(@kinefunk,[1000,4000],U1(length(t1),:),1e-1);
%plot mellan 1000 och 4000

figure(2)
plot(t2,U2)
title('Oxidation av malonsyraanhydrid mellan 1000-4000 s')
xlabel('t(s)')
ylabel('c(M)')
legend(' [C6H6] ', ' [C4H2O3] ', ' [O2] ', ' [CO2] ', ' [H2O] ')

for i=1:1:20

    %Startkoncentrationer
    u1=i/10;      % [C6H6]
    u2=0;         % [C4H2O3]
    u3=5;         % [O2]
    u4=0;         % [CO2]
    u5=0;         % [H2O]
    u0=[u1;u2;u3;u4;u5];

    [t1,U1]=myode2(@kinefunk,[0,171],u0,0.03);

    topt(i)=t1(find(U1(:,2)==max(U1(:,2)))));

    startc(i)=i/10;
end

figure(3)
plot(startc,topt) %plot av t-opt. mot startkonc. C6H6
title('Förändring av t-opt vid bensenkonc. mellan 0-2 M')
xlabel('c(M)')
ylabel('t-opt. (s)')
```

kinefunk.m

```
function f=kinefunk(t,u)

k11=0.002;
k21=0.0004;
k31=0.0006;

r11=k11*u(1)*u(3);
r21=k21*u(2)*u(3);
r31=k31*u(1)*u(3);

f1=-r11-r31;
f2=r11-r21;
f3=0;
f4=2*r11+4*r21+6*r31;
f5=2*r11+r21+3*r31;

f=[f1;f2;f3;f4;f5];
```
