

# Reaktionskinetik

## – modellering av kemiska jämvikter med Matlab

Niklas Schröder, Kf  
Wahedullah Shams, Kf  
(Carl Hansen, Bt)

Ansvarig institution	Bra. 2p. /stig	Inlämnad, datum
Institutionen för kemi och biokemi		
Kurs		Retur 1, datum
Analys och linjär algebra B (TMV081)		
Ansvarig lärare		Retur 2, datum
Stig Larsson		
Ifylls av lärare		Godkänd datum
Signatur		

## Sammanfattning

Då formaldehyd ( $\text{HCHO}$ ) oxideras sker två reaktioner: bildning av myrsyra ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) och biprodukten metylformiat ( $\text{HCOOCH}_3$ ). Genom att ställa upp hastighetsuttrycken för de två elementarreaktionerna som motsvarar bildningen av dessa fås ett system för haltförändringarna av de ingående ämnena. Genom att lösa detta numeriskt med Matlab och variera begynnelsevillkoren fås att utbytet myrsyra är som störst då temperaturen är låg, men att reaktionen då går som långsammast.

## Innehållsförteckning

1. Inledning.....	4
2. Teori.....	4
3. Beräkningar/utförande.....	4
4. Resultat.....	5
5. Diskussion.....	7

# 1. Inledning

Hastigheten för en elementarreaktion kan skrivas som produkten av reaktanternas upphöjda till deras stökiometriska koefficienter. Ofta sker flera kemiska reaktioner samtidigt, vilket medför en mängd haltförändringar som beror av varandra. Med hjälp av numeriska beräkningar i Matlab kan det då uppkommande ekvationssystemet lösas. Syftet med den här laborationen är att modellera oxidationen av formaldehyd och variera utgångstillstånden (startkoncentrationer och temperatur).

## 2. Teori

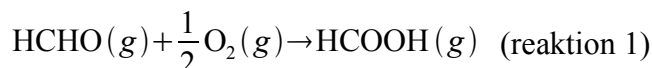
För en elementarreaktion  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  uttrycks reaktionshastigheten vanligen som  $r = [A]^a [B]^b$

Om flera reaktioner sker parallellt medför detta ett system av differentialekvationer, vilka anger hur halten av de ingående ämnena förändras. Genom att lösa detta system numeriskt med Matlab fås en bild över reaktionsförloppet, som lämpligtvis framställs grafiskt.

Hastighetskonstanterna har ett temperaturberoende, varför det även är intressant att studera reaktionsförloppen vid olika temperaturer. Det Arrheniusuttryck som beskriver detta har formen  $k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$ , där  $E_A$  är aktiveringsenergin för den aktuella reaktionen.

## 3. Beräkningar/utförande

Formaldehyd oxideras enligt



där den omvända reaktionen sker med försumbar hastighet<sup>1</sup>.

Parallellt sker även bildningen av biprodukten metylformiat:



För denna reaktion beräknas

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum n \Delta H_{\text{produkter}} - \sum n \Delta H_{\text{reaktanter}} = -355,5 - 2 \cdot (-108,6) = -138,3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S_r^\circ &= \sum n \Delta S_{\text{produkter}} - \sum n \Delta S_{\text{reaktanter}} = 260 - 2 \cdot 218,95 = -177,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Jämviktskonstanen för reaktionen beräknas enligt

$$-RT \ln(K) = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Leftrightarrow \ln(K) = \frac{\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ}{-RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Vid  $T = 300 \text{ K}$  fås att  $K = 6,13 \cdot 10^{14}$ , varför den omvända reaktionen kan försummas.

---

1 Per Lincoln, Docent, Fysikalisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola, 2006-11-23

Hastighetsuttrycken för reaktionerna är

$$r_1 = k_{11} [\text{HCHO}] [\text{O}_2]^{1/2}, \text{ där } k_{11} = 0,7 \text{ M}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$$

$$r_2 = k_{21} [\text{HCHO}]^2, \text{ där } k_{21} = 0,6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Detta ger ett ekvationssystem för haltförändringarna:

$$\begin{cases} \dot{u}_1 = -r_1 - 2r_2 = -k_{11}u_1\sqrt{u_2} - 2k_{21}u_1^2 \\ \dot{u}_2 = -\frac{1}{2}r_1 = -\frac{1}{2}k_{11}u_1\sqrt{u_2} \\ \dot{u}_3 = r_1 = k_{11}u_1\sqrt{u_2} \\ \dot{u}_4 = r_2 = k_{21}u_1^2 \end{cases}$$

där  $u_1, u_2, u_3, u_4$  står för koncentrationen av HCHO,  $\text{O}_2$ , HCOOH respektive  $\text{HCOOCH}_3$

Slutligen studeras temperaturberoendet för reaktionen genom att den modelleras för olika temperaturer, och ett arrheniusuttryck anpassas för de givna värdena på hastighetskonstanterna genom att plotta  $1/T$  mot  $\ln k$ :

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \Leftrightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \Rightarrow \ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \frac{E_A}{R} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Om kvoten  $E_A/R$  och ett par av  $k$  och  $T$  är kända, går det således att få ett anpassat Arrheniusuttryck för reaktionen i fråga.

## 4.Resultat

Ekvationssystemet med haltförändringarna implementeras i en egen funktion i Matlab, vilken används av alla andra skript:

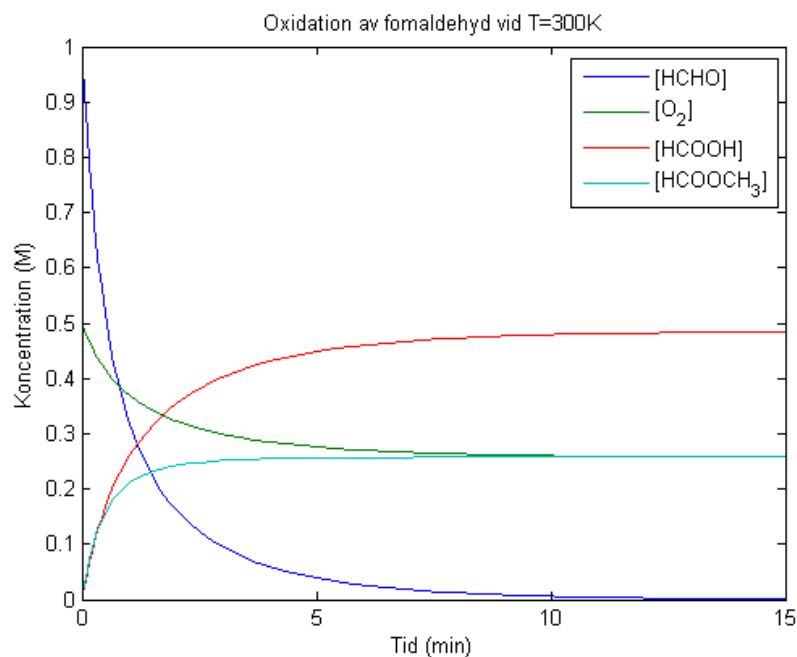
```
function x = f(t,u)

global k11 k21

x = [-k11 * u(1)*sqrt(u(2)) - 2*k21*u(1)^2
      -1/2 * k11 * u(1) * sqrt(u(2))
      k11 * u(1) * sqrt(u(2))
      k21 * u(1)^2];

end
```

Lösningen till ekvationssystemet för vid temperaturen 300 K och utgångskoncentrationerna  $[\text{HCHO}]_0 = 1 \text{ M}$  och  $[\text{O}_2]_0 = 0,5 \text{ M}$  visas i figuren nedan.



För att ta reda på det optimala utgångskoncentrationerna studeras lösningarna för olika värden på  $[HCHO]_0$  och  $[O_2]_0$ , där summan av dem blir 1,0 M. Matlab-programmet för detta återfinns i bilaga 1. Genom att studera graferna för systemet reaktionerna inses att det maximala utbytet av HCOOH är 0,35 M och fås då  $[HCHO]_0 = 0,67$  M och  $[O_2]_0 = 0,33$  M.

I instruktioner<sup>2</sup> fås värdena på hastighetskonstanterna för olika temperaturer.

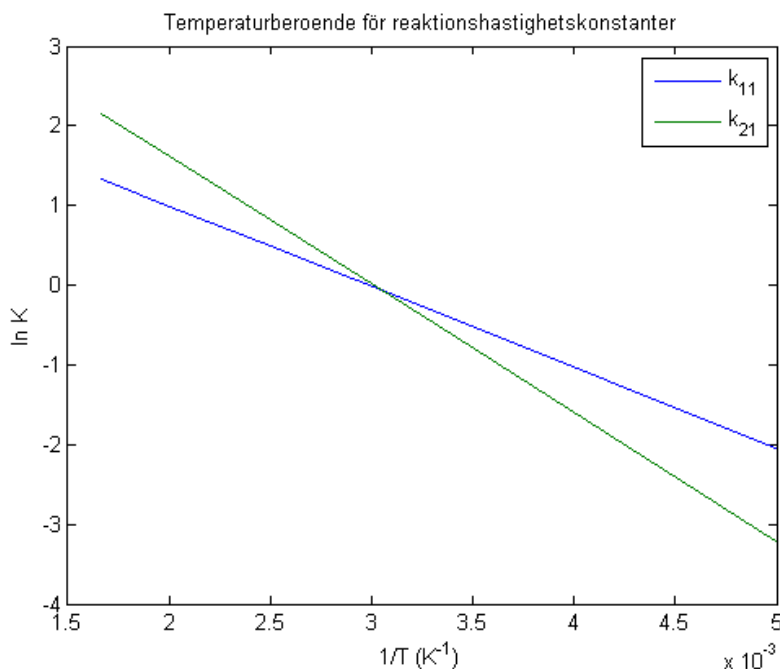
Ekvationssystemet löses för dessa värden (bilaga 2) och dessa värden fås som resultat:

Temperatur (K)	$K_{11}$ ( $M^{-1/2} \text{ min}^{-1}$ )	$K_{21}$ ( $M^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$[HCHO]$ (M)	$[O_2]$ (M)	$[HCOOH]$ (M)	$[HCOOCH_3]$ (M)
200	0,1300	0,0400	0,0222	0,1664	0,6671	0,1553
300	0,7000	0,6000	0,0001	0,2575	0,4849	0,2575
400	1,6400	2,2700	0,0000	0,3050	0,3899	0,3050
500	2,7000	5,0000	0,0001	0,3319	0,3361	0,3319
600	3,7700	8,6100	0,0010	0,3504	0,2991	0,3500

**Tabell 1:** Systemets sluttillstånd för olika temperaturer

<sup>2</sup> <http://www.math.chalmers.se/cm/education/courses/0607/ala-b/chemistry/kinetics/formaldehyd%202005.doc>

Genom att plotta logaritmen av hastighetskonstanterna mot inversen av temperaturen fås räta linjer, vilka plottas i figuren nedan.



Lutningen på  $k_{11}$ -grafen, dvs  $E_{A1}/R$ , är  $-1010$ . Insättning av  $k_{11} = 3,77$  och  $T = 600$  ger  $k_{01} = 0,70$ , varför Arrheniusuttrycket för reaktion 1 är  $k_1 = 0,70 e^{-1010/T}$ .

För  $k_{21}$ -grafen är lutningen  $-1600$ , vilket tillsammans med  $k_{21} = 8,61$  och  $T = 600$  ger  $k_{02} = 0,60$ , vilket i sin tur ger  $k_2 = 0,60 e^{-1600/T}$ .

## 5.Diskussion

Utifrån tabell 1 dras slutsatsen att HCOOH gynnas av låga temperaturer medan HCOOCH<sub>3</sub> gynnas av höga. Motsvarande grafer visar även att reaktionshastigheten minskar då temperaturen minskar, vilket ger att temperaturen bör vara ”lagom”, det vill säga någonstans kring 300 K, för att användas i en industriell process.

Tidsskalan för modelleringen justeras så att reaktionen nästan nått jämvikt efter granskning av graferna, men det kan ha medfört att jämvikt inte nåtts fullständigt. Antalet gällande siffror i tabell 1 är därför färre än vad som är angivet.

## **Bilaga 1**

```
% Definiera hastighetskonstanterna
global k11 k21;
k11 = 0.7;
k21 = 0.6;

% Antalet steg animationen ska ta
numsteps = 200;

% Variabler för att hitta maximala koncentrationen HCOOH
slutHCOOH = [];
startO2 = [];

% Loopa igenom numsteps steg
for i=0:numsteps

    % Lös differentialekvationerna
    % Funktionen f är det ekvationssystem som ska lösas.
    [t, U] = ode45(@f, [0,19.99], ...
        [1-i/numsteps;i/numsteps;0;0]);

    % Plotta resultatet
    subplot(1,2,1);
    plot(t,real(U));
    legend(' [HCHO]', '[O_2]', '[HCOOH]', '[HCOOH_3]');
    xlabel('Tid (min)')
    ylabel('Koncentration (M)')
    title(strcat('Oxidation av fomaldehyd, [O_2]_0=', ...
        num2str(i/numsteps), 'M'))
    axis([0, 20, 0, 1])

    % Spara slutvärdet
    slutHCOOH = [slutHCOOH real(U(length(U), 3))];
    startO2 = [startO2 i/numsteps];

    %... och plotta det
    subplot(1,2,2);
    plot(startO2, slutHCOOH);
    axis([0, 1, 0, 1]);
    title('Slutkoncentration av HCOOH');
    xlabel('[O_2]_0');
    ylabel('[HCOOH]');

    % Denna paus är nödvändig för att animationen ska hinna ritas på
    % skärmen
    pause(.01);

end
```



## **Bilaga 2**

```
% Mata in värdena från instruktionerna
global k11 k21
T = 200:100:600;
ks = [.13 .7 1.64 2.7 3.77
      .04 .6 2.27 5 8.61];

% Tabellen som skrivs ut
data = [];
format short;

% Skriv rubriker
fprintf '\n Temperatur k11 k21 [HCHO] [O2] ';
fprintf '[HCOOH] [HCOOCH3]\n\n';

% Modellera reaktionen för alla olika värden på T
for i=1:length(T)
    % Tag ut jämviktskonstanterna för den aktuella temperaturen
    k11 = ks(1, i);
    k21 = ks(2, i);

    % Reaktionen går långsammare när temperaturen är låg, så det
    % intressanta intervallet minskar när T ökar
    int = [0, 240/(2.2^(T(i)/100))];

    % Lös (modellera!) med ekvationssystemet i funktionen f(x)
    [t, U] = ode45(@f, int, [1;0.5;0;0]);

    % Uppdatera tabellen och skriv ut dess sista rad
    endval = [endval; T(i) k11 k21 U(length(U), :)];
    disp ([T(i) k11 k21 U(length(U), :)]);

    % Rita upp simuleringen
    plot(t,real(U));
    legend('[HCHO]', '[O_2]', '[HCOOH]', '[HCOOCH_3]');
    xlabel('Tid (min)')
    ylabel('Koncentration (M)')
    title(strcat('Oxidation av fomaldehyd vid T=',num2str(T(i)), 'K'))
    axis([int, 0, 1])

    % Pausa så att grafen hinner ritas om.
    pause(4)
end
```