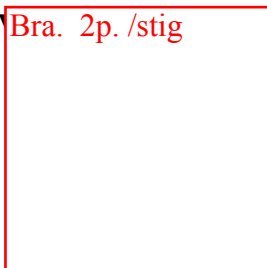


## DIFFERENTIALEKVATIONER OCH REAKTIONSKINETIK: OXIDATION

A Bra. 2p. /stig D



Lisa Jacobsson (lisjac, 690415-4942, Kf3)

Ansvarig institution Kemi och biokemi	Inlämnad, datum 061213
Kurs Kemi KOO0081	Retur 1, datum
Ansvarig lärare Stig Larsson	Retur 2, datum
Ifylls av lärare  Signatur	Godkänd datum

## Abstract

Formic acid ( $HCOOH$ ) is produced by oxidation of formaldehyde ( $HCHO$ ) over a vanadiumtitanoxid catalyst. Two different reactions occur at the same time: the production of formic acid and the formation of methylformate ( $HCOOCH_3$ ). The coupled differential equations were modelled and solved by Matlab. The effect of different initial concentrations of the reactants and reaction temperatures were investigated.

At an initial condition of 1 M (mole/litre) formaldehyde and 0.5 M oxygen, the formation of formic acid is larger than the production of methylformate. If the initial concentration of oxygen is allowed to vary between 0 and 1 M given that  $[HCHO] = 1 - [O_2]_0$ , there is a maximum formation of formic acid at an initial oxygen concentration of 0.3 M. The reason is that there is lack of oxygen when the oxygen concentration is low and the concentration of formaldehyde is too low at high oxygen concentration. The reaction rates increase with temperature and the dependence follows an Arrhenius expression. The back reaction rates increase less than in the forward direction and can be neglected, which means that the forward reactions are endothermic. The production of formic acid is favoured at low temperatures and the formation of methylformate is favoured at high temperature.

## Innehållsförteckning

1. Inledning .....	3
2. Teori: Oxidation av formaldehyd [2].....	3
2.1 Reaktionerna, hastighetskonstanterna och koncentrationerna .....	3
2.2 Hastighetskonstanternas temperaturberoende.....	5
3. Givna data, modell och simulering .....	5
4. Resultat och diskussion .....	6
5. Slutsatser .....	10

## Förkortningslista och nomenklatur

$E_A$  = aktiveringsenergin [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\Delta G_r^\circ$  = Gibbs fria energi vid standardtillstånd [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\Delta G_r$  = Gibbs fria energi [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\text{HCHO}$  = formaldehyd

$\text{HCOOCH}_3$  = metylformiat

$\text{HCOOH}$  = myrsyra

$\Delta H_f^\circ$  = bildningsentalpi vid standardtillstånd [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$k_{11}$  = Hastighetskonstanten för framåttreaktionen för reaktion R1 [ $\text{M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$ ]

$k_{12}$  = Hastighetskonstanten för bakåttreaktionen för reaktion R1 [ $\text{min}^{-1}$ ]

$k_{21}$  = Hastighetskonstanten för framåttreaktionen för reaktion R2 [ $\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ]

$k_{22}$  = Hastighetskonstanten för bakåttreaktionen för reaktion R2 [ $\text{min}^{-1}$ ]

$M$  = molar [ $\text{mol/L}$ ]

$\text{O}_2$  = syre

$R = 8,31447$  [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$S_m^\circ$  = Molar entropi vid standardtillstånd [ $\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$T$  = temperatur [ $\text{K}$ ]

## 1. Inledning

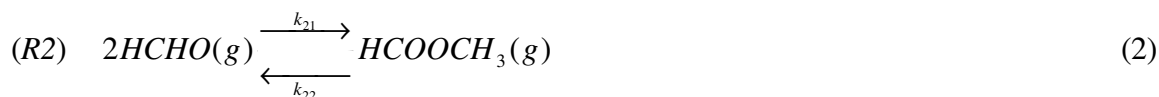
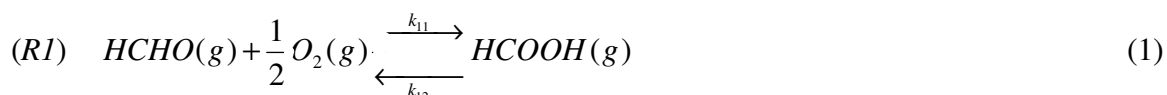
Myrsyra ( $HCOOH$ ) framställs genom oxidation av formaldehyd ( $HCHO$ ) i gasfas över en vanadintitanoxidkatalysator. Samtidigt som myrsyra produceras så bildas även den oönskade kemiska föreningen metylformiat ( $HCOOCH_3$ ) [1]. Syftet med det här projektet var att modellera och simulera framställningen av myrsyra mha matlab och att undersöka effekten av begynnelsekoncentrationer och reaktionstemperatur på koncentrationen av myrsyra och metylformiat.

## 2. Teori: Oxidation av formaldehyd [2]

I kapitel 2.1 beskrivs hur oxidation av formaldehyd ( $HCHO$ ) kan modelleras och i kapitel 2.2 beskrivs effekten av temperaturen på reaktionerna.

### 2.1 Reaktionerna, hastighetskonstanterna och koncentrationerna

Produktionen av myrsyra ( $HCOOH$ ) sker i två parallella reaktioner, se ekvation (1) och (2), där  $R2$  är den oönskade bireaktion som ger metylformiat ( $HCOOCH_3$ ).



Reaktionshastigheterna i framåt- och bakåtriktningen för reaktionerna  $R1$  och  $R2$  ges av ekvation (3)-(6) [2].  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  är hastighetskonstanterna och  $[HCHO]$ ,  $[O_2]$ ,  $[HCOOH]$ ,  $[HCOOCH_3]$  är koncentrationerna. Jämviktskonstanterna för  $R1$  och  $R2$  ges enligt ekvation (7) och (8) [2]. Kombinerar ekvation (3), (4), (7) samt (5), (6) och (8) så fås ekvation (9) och (10). Hastighetskonstanterna för bakåtreaktionen vid jämvikt ( $R11 = R12$  och  $R21 = R22$  [2]) ges av ekvation (11) och (12) (omskrivning av ekvation (9) och (10)).

$$R11 = k_{11} [HCHO][O_2]^{1/2} \quad (3)$$

$$R12 = k_{12} [HCOOH] \quad (4)$$

$$R21 = k_{21} [HCHO]^2 \quad (5)$$

$$R22 = k_{22} [HCOOCH_3] \quad (6)$$

$$k(R1) = \frac{[HCOOH]}{[HCHO][O_2]^{1/2}} \quad (7)$$

$$k(R2) = \frac{[HCOOCH_3]}{[HCHO]^2} \quad (8)$$

$$k(R1) = \frac{k_{11}}{k_{12}} \frac{R12}{R11} \quad (9)$$

$$k(R2) = \frac{k_{21}}{k_{22}} \frac{R22}{R21} \quad (10)$$

$$k_{12} = \frac{k_{11}}{k(R1)} \quad (11)$$

$$k_{22} = \frac{k_{21}}{k(R2)} \quad (12)$$

$k(R1)$  och  $k(R2)$  kan bestämmas om Gibbs fria energi är känd för reaktionen genom ekvation (13) [2].

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln k \quad (13)$$

$\Delta G_r$  och  $\Delta G_r^{\circ I}$  är Gibbs fria energi [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] vid den aktuella temperaturen och vid standardtillståndet,  $R$  är allmänna gaskonstanten  $8,31447 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$  och  $T$  är temperaturen [ $\text{K}$ ]. Vid jämvikt så är  $\Delta G_r = 0$  [2] varför ekvation (13) kan skrivas som i ekvation (14) och  $\Delta G_r^\circ$  fås från ekvation (15) [2].

$$\ln k = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{\text{produkter}} n\Delta H_f^\circ + nTS_m^\circ - \sum_{\text{reaktanter}} n\Delta H_f^\circ + nTS_m^\circ \quad (15)$$

---

<sup>1</sup>under standardtillstånd anges med °

I ekvation (15) är  $n$  antalet mol av de olika kemiska föreningarna,  $T$  är temperaturen [K],  $\Delta H_f^\circ$  är bildningsentalpin [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] och  $S_m^\circ$  är molara entropin [ $\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] vid standardtillståndet. Nu kan hastighetskonstanterna för framåt eller bakåtriktningen bestämmas om en av dem är känd, dvs om  $k_{11}$  är känd så kan  $k_{12}$  bestämmas och vice versa. Koncentrationerna per tidsenhet (min=minut) av de olika kemiska föreningarna ges av ekvation (16)-(19).

$$[HCHO]_{\min} = -r_{11} + r_{12} - 2 \cdot r_{21} + 2 \cdot r_{22} \quad (16)$$

$$[O_2]_{\min} = -0,5 \cdot r_{11} + 0,5 \cdot r_{12} \quad (17)$$

$$[HCOOH]_{\min} = r_{11} - r_{12} \quad (18)$$

$$[HCOOCH_3]_{\min} = -r_{22} + r_{21} \quad (19)$$

## 2.2 Hastighetskonstanternas temperaturberoende

När reaktionstemperaturen höjs så går de flesta reaktioner snabbare [2] vilket beror på att hastighetskonstanten är beroende av temperaturen. Om en graf av  $\ln k$  sfa  $1/T$  ger en rak linje visar reaktionen Arrhenius uppförande och kan skrivas som i ekvation (20) och (21) [2]. Lutningen ges av  $-E_a/R$  där  $E_a$  är aktiveringsenergin [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] och  $k_0$  är en konstant.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

## 3. Givna data, modell och simulering

De data som var givna ges i

Tabell 1-2 [1, 2]. Hastighetskonstanterna i bakåtriktningen,  $k_{12}$  och  $k_{22}$ , bestämdes enligt ekvation (11)-(12) och (14)-(15) med de kända värdena på entalpibildningen, molara entropin och hastighetskonstanterna  $k_{11}$  och  $k_{21}$ . Oxidationen av formaldehyd modellerades och simulerades i matlab genom att lösa det uppställda systemet av kopplade differentialekvationer (16)-(19) med (3)-(6) och mha lösaren myODE [3], se program i Bilaga 1. Koncentrationernas beroende av både begynnelsekoncentrationer och reaktionstemperaturer skulle undersökas: Först löstes ekvationerna för begynnelsestillståndet  $[HCHO] = 1 \text{ M}$  och  $[O_2] = 0,5$  och koncentrationerna plottades mot tiden. Därefter tilläts begynnelsekoncentrationen av syre variera mellan 0 och 1,0 M med steg om 0,1 samtidigt som  $[HCHO]=1-[O_2]$ . Det maximala utbytet av  $[HCOOH]$  sfa  $[O_2]_0$  togs fram. Koncentrationernas temperaturberoende visades genom att plotta logaritmen av hastighetskonstanten mot inversen av temperaturen och visa att den följer ett Arrheniusuttryck enligt ekvation (20). Dessutom undersöktes reaktionernas påverkan av temperatur och vilken produkt som gynnas av olika temperaturer.

Tabell 1 Entalpibildning och molara entropin för de ingående kemiska föreningarna vid standardtillstånd.

Kemiska föreningar	HCHO [1]	O <sub>2</sub> tabell A2.1 [2]	HCOOH [1]	HCOOCH <sub>3</sub> [1]
$\Delta H_f^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-108,6	0	-387,6	-355,5
$S_m^\circ [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	218,95	205,14	248,70	260

Tabell 2 Hastighetskonstanterna (i framåtriktningen) temperaturberoende.

$T [\text{K}]$	200	300	400	500	600
$1/T [1/\text{K}]$	0,0050	0,003333333333	0,0025	0,0020	0,001666666667
$k_{11} [\text{M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}]$	0,13	0,70	1,64	2,70	3,77
$K_{21} [\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	0,04	0,60	2,27	5,00	8,61

## 4. Resultat och diskussion

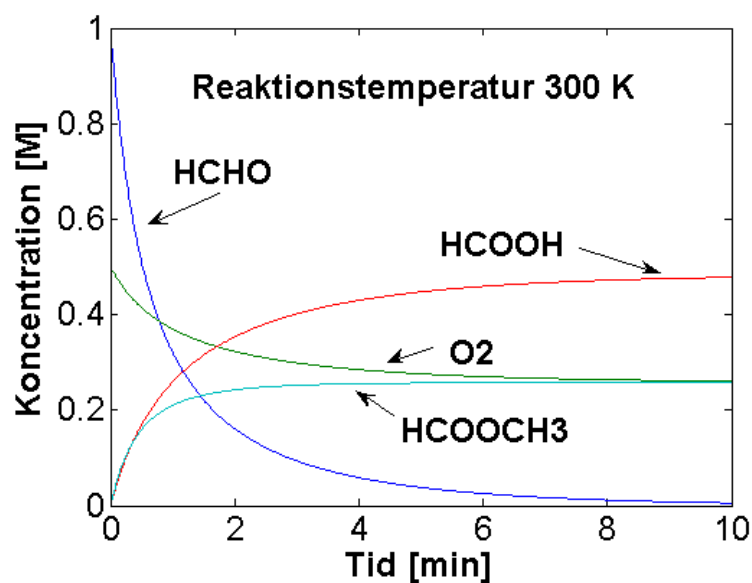
Vid reaktionstemperaturen 300 K är  $k_{12} = 1,18 \cdot 10^{-45} \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$  och  $k_{22} = 9,8 \cdot 10^{-16} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , se uträkningarna i Bilaga 2. Dessa är mycket mindre än de i framåtriktningen,  $k_{11} = 0,70 \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$  och  $k_{21} = 0,60 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Båda hastighetskonstanter är mindre än 5 % av hastighetskonstanterna i framåtriktningen och kan därmed försummas. Detta innebär att reaktionerna är endoterma i framåtriktningen [2], dvs produkterna gynnas av högre temperatur.

Koncentrationerna vid olika begynnelsekoncentrationer och reaktionstemperatur presenteras i kapitel 4.1 och 4.2.

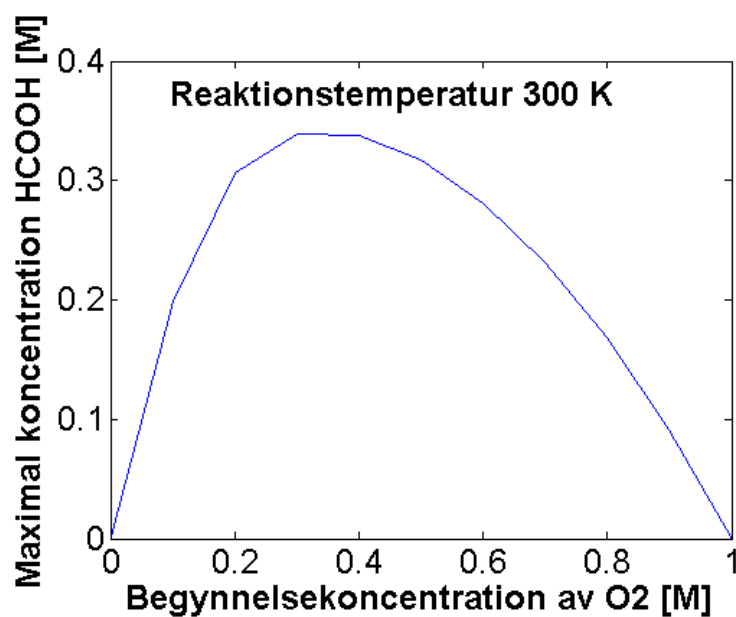
### 4.1 Koncentrationen vid olika begynnelsekoncentrationer.

Koncentrationerna vid reaktionstemperaturen 300 K och begynnelsestillståndet  $[HCHO] = 1 \text{ M}$  och  $[O_2] = 0,5$  visas i Figur 1. Myrsyra ( $HCOOH$ ) gynnas mer än biprodukten metylformiat ( $HCOOCH_3$ ) vid denna syrekonzentration. Det maximala utbytet av  $HCOOH$  sfa av  $[O_2]_0$  då  $[HCHO] = 1 - [O_2]$  visas i Figur 2. Max  $HCOOH$  fås vid 0,3 M  $O_2$ . Vid lägre syrekonzentrationer bildas mindre  $HCOOH$  pga att det finns för lite syre tillgängligt och vid högre koncentrationer minskar utbytet eftersom koncentrationen formaldehyd minskar med  $1 - [O_2]_0$ .





Figur 1 Koncentrationen av de olika föreningarna över tiden då startkoncentrationerna av HCHO är 1 M och O<sub>2</sub> 0,5 M.



Figur 2 Det maximala utbytet av HCOOH sfa  $[O_2]_0$ .

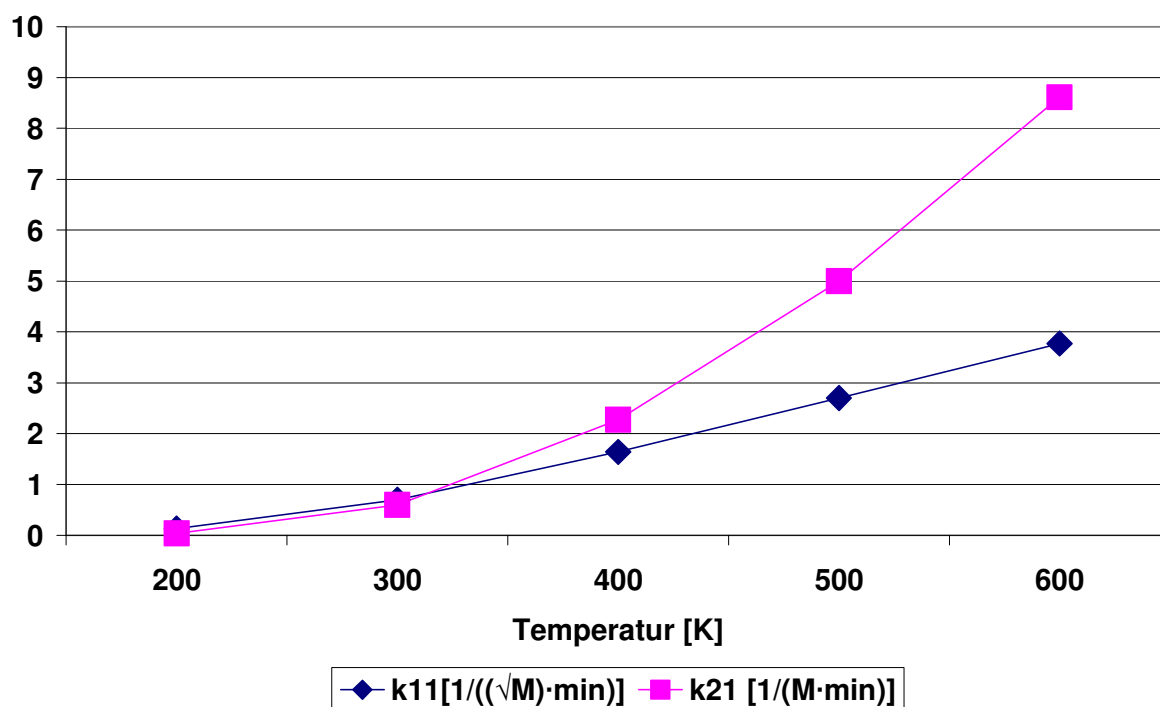
#### 4.2 Effekten av temperatur på oxidation av formaldehyd

När reaktionstemperaturen höjs så går de flesta reaktioner snabbare [2] och därmed ökar hastighetskonstanterna, se  $k_{11}$  och  $k_{21}$  i Figur 3. Hastighetskonstanterna ökar även i bakåtriktningen: vid 600 K är  $k_{12} = 1,23 \cdot 10^{-20} \text{ min}^{-1}$  och  $k_{22} = 0,015 \text{ min}^{-1}$ , se beräkningar i

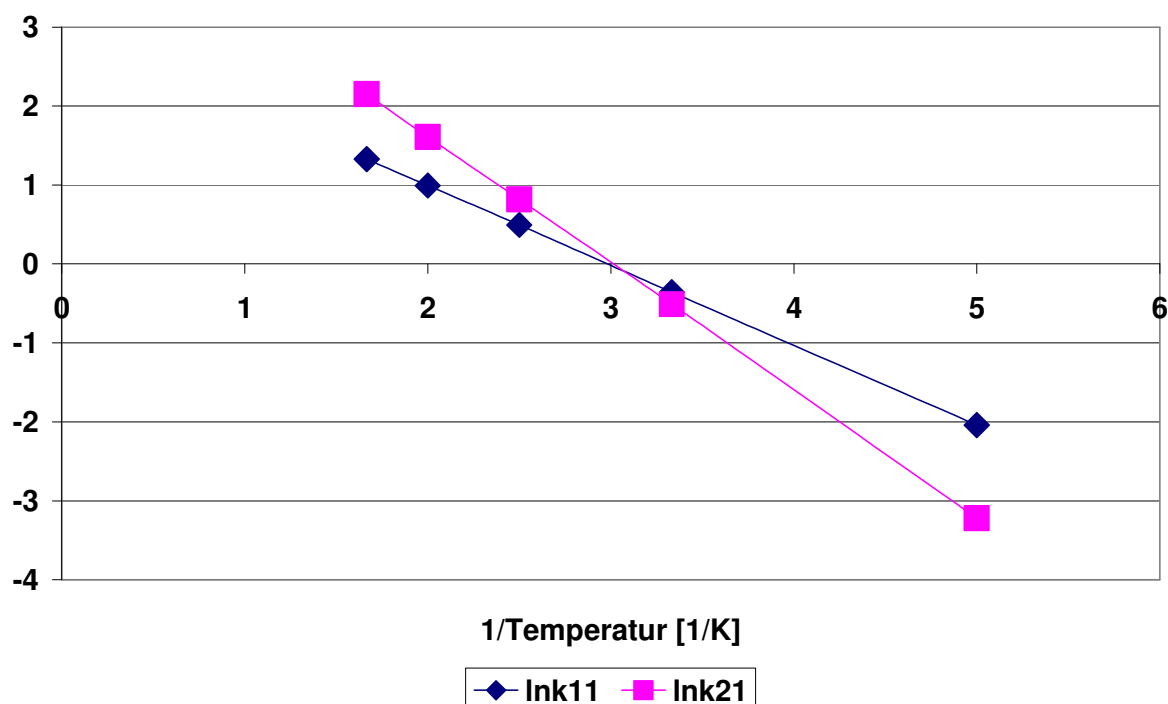
Bilaga 2. Båda hastighetskonstanterna i bakåtriktningen är mindre än 5 % av framåtriktningen ( $k_{11} = 3,77 \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$  och  $k_{21} = 8,61 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  enligt Tabell 2), dvs de kan fortfarande försummas. Hastighetskonstanterna temperaturberoende följer ett Arrhenius uttrycket, se ekvation (22) och (23) och kapitel 2.2. Beräkningarna presenteras i Bilaga 3.

$$k_{11} = 20,30204615 \cdot \exp\left(\frac{-1010,188501}{T}\right) \quad (22)$$

$$k_{21} = 126,3214912 \cdot \exp\left(\frac{-1611,5412}{T}\right) \quad (23)$$

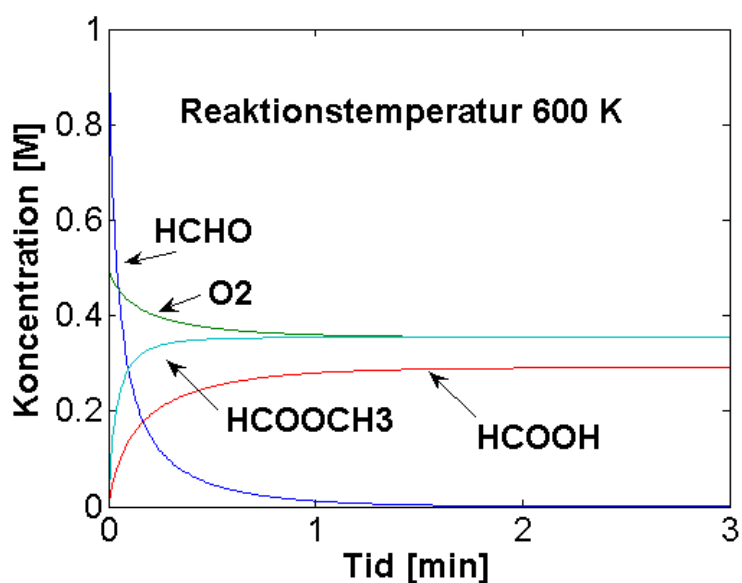


Figur 3 Effekt utav reaktionstemperaturen på hastighetskonstanterna i framåtriktningen.

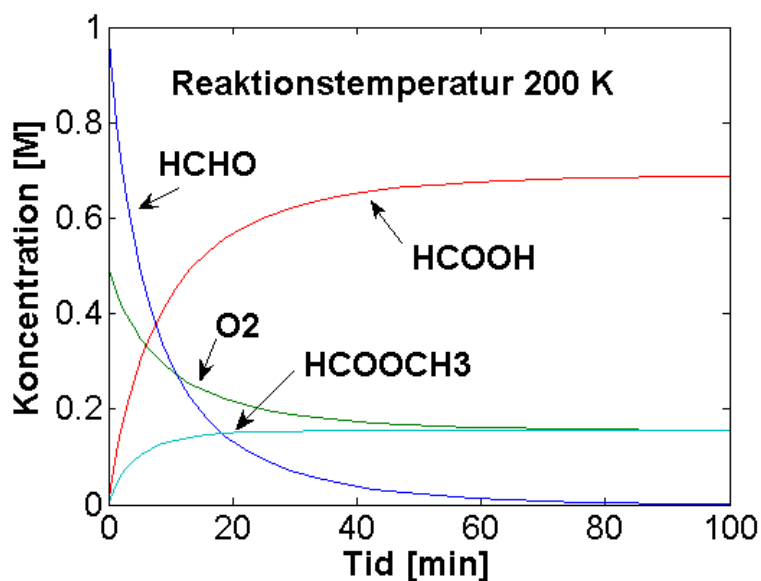


Figur 4 Logaritmen av hastighetskonstanterna i framåtriktningen sfa 1/temperaturen.

Ökas temperaturen till 600 K när begynnelsekoncentrationen av  $O_2$  är 0,5 M så bildas mer metylformiat eftersom dess reaktion går snabbare vid högre temperatur, se hastighetskonstanterna i Figur 3 och koncentrationerna i Figur 5. Vid 200 K däremot så gynnas oxidation av formaldehyd och därmed produktionen av myrsyra, se Figur 6. Detta beror på att temperaturen är för låg för att bilda metylformiat och därmed gynnas bildningen av myrsyra eftersom mer formaldehyd oxideras.



Figur 5 Koncentrationen av de olika kemiska föreningarna vid reaktionstemperaturen 600 K.



Figur 6 Koncentrationerna av de olika kemiska föreningarna vid reaktionstemperaturen 200 K.

## 5. Slutsatser

- Reaktionskonstanterna i bakåtriktningen kan försummas vid både låg och hög temperatur för både oxidation av formaldehyd och bildning av metylformiat. Båda reaktionerna är endoterma.
- Koncentrationen av myrsyra är beroende av begynnelsekoncentrationerna av formaldehyd och syre.
- Vid en begynnelsekoncentration av syre på 0,5 M och formaldehyd på 1 M så gynnas produktionen av myrsyra av låg reaktionstemperatur och vid högre reaktionstemperatur bildas mer metylformiat än myrsyra.

## Referenser

- [1] Chalmers. Matematiska vetenskaper. Differentialekvationer och reaktionsteknik. Oxidation av formaldehyd, 2005 [hämtat 2006-12-01].  
Tillgänglig: <http://www.math.chalmers.se/Math/Grundutb/CTH/tmv035b/0607/>.
- [2] Atkins, P., Jones, L., Chemical Principles: The Quest for Insight, tredje upplagan, W.H. Freeman, New York, 2005.
- [3] Chalmers. Matematiska vetenskaper. Matlabprogram myODE.m, 2006-10-30 [hämtat 2006-12-01].  
Tillgänglig: <http://www.math.chalmers.se/Math/Grundutb/CTH/tmv035b/0607/>.

## Bilaga 1

Program 1 där de kopplade ekvationerna anges:

```
function y=HCOOH(t,u)
% Oxidation av HCHO till HCOOH.

global k11 k12 k21 k22

% reaktionshastigheter
r11=k11*u(1)*u(2)^0.5;
r12=k12*u(3);
r21=k21*u(1)^2;
r22=k22*u(4);

y=zeros(size(u));

% bildningshastigheter
y(1)=-r11+r12-2*r21+2*r22; % [HCHO]min [M/min]
y(2)=-0.5*r11+0.5*r12; % [O2]min [M/min]
y(3)=r11-r12; % [HCOOH]min [M/min]
y(4)=-r22+r21; % [HCOOCH3]min [M/min]
```

Program 2 där koncentrationen beräknas för fixa startvärden av HCHO och O2 och olika värden på k11/k12 (beror av temperaturen):

```
% Oxidation av HCHO till HCOOH.

global k11 k12 k21 k22

T=10; % stopptid, har valt mycket lång tid för att vara säker på att
jämvikt nås. Vid låg temperatur behövdes tiden vara lång och vid hög
temperatur kortare.

% hastighetskonstanter
k11=0.7; % snabb
k12=0.0000000; % långsam, kan försummas för k12 << k11
k21=0.6; % snabb
k22=0.000; % långsam, kan försummas för k22 <<k21

% Startvärden: HCHO 1 M, O2 0.5 M (och 1.0 M)
u0=[1; 0.5; 0; 0];

[t,u]=my_ode('HCOOH', [0, T], u0, .01); % my solver forward Euler,
valde denna från http://www.math.chalmers.se/cm/education/courses/0607/ala-b/matlab/facit/
figure(1)
clf
plot(t,u)
```

Program 3 där [O<sub>2</sub>] varieras från 0 till 1 M och [HCHO] med 1-O<sub>2</sub>:

% Oxidation av HCHO till HCOOH.

global k11 k12 k21 k22

T=10; % stopp tid, tar ganska lång för att vara säker på att jämvikt nåtts.

% hastighetskonstanter (givna)

k11=0.7; % snabb

k12=0.0000000; % långsam, försumbar

k21=0.6; % snabb

k22=0.000; % långsam, försumbar

% startvärden

for i = 0:0.1:1.0

u0=[1-i; i; 0; 0]; % O<sub>2</sub> går från i = 0 till 1, HCHO ökar med 1-O<sub>2</sub>, och HCOOH, HCOOCH<sub>3</sub> är noll från början.

[t,u]=my\_ode('HCOOH', [0, T], u0, .01); % my solver forward Euler, valde denna från <http://www.math.chalmers.se/cm/education/courses/0607/ala-b/matlab/facit/>

%figure

%clf

%plot(t,u)

lisa(floor(i\*10+1),1)=u(1,2); %Startvärdet av O<sub>2</sub> ges av att ta första tiden.

lisa(floor(i\*10+1),2)=u(end,3); %hittar HCOOH maxvärdet helt säkert vid T=10.

end;

plot(lisa(:,1),lisa(:,2)) %plotta HCOOH max sfa O<sub>2</sub>start.

## Bilaga 2

Vid reaktionstemperaturen 300 K och 600 K ges Gibbs fria energi vid standardtillstånd av ekvation (15) och givna data i

Tabell 1:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^o(R1, T = 300K) &= \sum_{\text{produkter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o - \left( \sum_{\text{reaktanter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o \right) = 1\Delta H_f^{oHCOOH} - \\ &- 1TS_m^{oHCOOH} - (1\Delta H_f^{oHCHO} - 1TS_m^{oHCHO} + \frac{1}{2}\Delta H_f^{oO_2} - \frac{1}{2}TS_m^{oO_2}) = -387,6 - 300 \cdot 248,70 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-108,6 - 300 \cdot 218,95 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{2} \cdot 0 - \frac{1}{2} \cdot 205,14 \cdot 300 \cdot 10^{-3}) = -257,154 kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r^o(R1, T = 600K) &= \sum_{\text{produkter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o - \left( \sum_{\text{reaktanter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o \right) = 1\Delta H_f^{oHCOOH} - \\ &- 1TS_m^{oHCOOH} - (1\Delta H_f^{oHCHO} - 1TS_m^{oHCHO} + \frac{1}{2}\Delta H_f^{oO_2} - \frac{1}{2}TS_m^{oO_2}) = -387,6 - 600 \cdot 248,70 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-108,6 - 600 \cdot 218,95 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{2} \cdot 0 - \frac{1}{2} \cdot 205,14 \cdot 600 \cdot 10^{-3}) = -235,308 kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r^o(R2, T = 300K) &= \sum_{\text{produkter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o - \left( \sum_{\text{reaktanter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o \right) = 1\Delta H_f^{oHCOOCH_3} - \\ &- 1TS_m^{oHCOOCH_3} - (2\Delta H_f^{oHCHO} - 2TS_m^{oHCHO}) = -355,5 - 300 \cdot 260 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-2 \cdot 108,6 - 2 \cdot 300 \cdot 218,95 \cdot 10^{-3}) = -84,93 kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r^o(R2, T = 600K) &= \sum_{\text{produkter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o - \left( \sum_{\text{reaktanter}} n\Delta H_f^o - nTS_m^o \right) = 1\Delta H_f^{oHCOOCH_3} - \\ &- 1TS_m^{oHCOOCH_3} - (2\Delta H_f^{oHCHO} - 2TS_m^{oHCHO}) = -355,5 - 600 \cdot 260 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-2 \cdot 108,6 - 2 \cdot 600 \cdot 218,95 \cdot 10^{-3}) = -31,56 kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Jämviktskonstanterna fås genom ekvation (14),  $R = 8,31447 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$  och med  $\Delta G_r^o$  ovanför.

$$k(R1, T = 300K) = e^{-\frac{\Delta G_r^o(R1, T=300K)}{RT}} = e^{-\left(\frac{-257,154 \cdot 10^3}{8,31447 \cdot 300}\right)} = 5,937105187 \cdot 10^{44}$$

$$k(R1, T = 600K) = e^{-\frac{\Delta G_r^o(R1, T=600K)}{RT}} = e^{-\left(\frac{-235,308 \cdot 10^3}{8,31447 \cdot 600}\right)} = 3,054660517 \cdot 10^{20}$$

$$k(R2, T = 300K) = e^{\frac{\Delta G_r^o(R2, T=300K)}{RT}} = e^{\left(\frac{-84,93 \cdot 10^3}{8,31447 \cdot 300}\right)} = 6,12808425 \cdot 10^{14}$$

$$k(R2, T = 600K) = e^{\frac{\Delta G_r^o(R2, T=600K)}{RT}} = e^{\left(\frac{-31,56 \cdot 10^3}{8,31447 \cdot 600}\right)} = 559,0954772$$

Nu kan hastighetskonstanterna för bakåtreaktionern bestämmas genom ekvation (11) och (12) och med givna data på  $k_{11}$  och  $k_{21}$  i Tabell 2.

$$k_{12}(T = 300K) = \frac{k_{11}}{k(R1)} = \frac{0,7}{5,937105187 \cdot 10^{44}} = 1,18 \cdot 10^{-45} \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_{12}(T = 600K) = \frac{k_{11}}{k(R1)} = \frac{3,77}{3,054660517 \cdot 10^{20}} = 1,23 \cdot 10^{-20} \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_{22}(T = 300K) = \frac{k_{21}}{k(R1)} = \frac{0,6}{6,12808425 \cdot 10^{14}} = 9,8 \cdot 10^{-16} \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_{22}(T = 600K) = \frac{k_{21}}{k(R1)} = \frac{8,61}{559,0954772} = 0,015 \text{ [min}^{-1}\text{]}$$



### Bilaga 3

Anpassning av data i Tabell 2 till ett Arrheniusuttryck görs genom ekvation (21). Lutningen i Figur 4 är lika med  $-E_a/R$ , se uträkningar i ekvation (24) och (25). Konstanten  $k_o$  kan nu bestämmas enligt ekvation (21) med insatta värden ( $\ln k$  och  $1/T$  från Tabell 2), se ekvation (26) och (27) nedan. Hastighetskonstanterna med insatta värden i ekvation (20) visas i ekvation (28) och (29)

$$-\frac{E_a}{R}(k_{11}) = \frac{-2,04022 - 1,327025}{(5 - 1,666666667) \cdot 10^{-3}} = -1010,188501 \text{ K} \quad (24)$$

$$-\frac{E_a}{R}(k_{21}) = \frac{-3,21888 - 2,152924}{(5 - 1,666666667) \cdot 10^{-3}} = -1611,5412 \text{ K} \quad (25)$$

$$k_o(k_{11}) = \exp(\ln k + \frac{E_a}{RT}) = \exp(\ln 0,13 + \frac{1010,188501}{200}) = 20,3 \quad (26)$$

$$k_o(k_{21}) = \exp(\ln k + \frac{E_a}{RT}) = \exp(\ln 0,04 + \frac{1611,5412}{200}) = 126,3 \quad (27)$$

$$k_{11} = 20,30204615 \cdot \exp\left(\frac{-1010,188501}{T}\right) \quad (28)$$

$$k_{21} = 126,3214912 \cdot \exp\left(\frac{-1611,5412}{T}\right) \quad (29)$$