

Reaction kinetics and differential equations

Project 9

ALA-B

Joachim Nyqvist K4

Erik Jansson K2

Yan Yin-Hong K5

Mikaela Börjesson K6

Mikael Granström K2

12 december 2005

Innehåll

1	Inledning	1
2	Teoretisk bakgrund	1
3	Experimentell metodik	2
4	Resultat	2
5	Avslutning	3
	Referenser	5
A	Beräkningar	6
B	Funktionsfiler	7
B.1	bensen.m	7
B.2	bensentest.m	7

Sammanfattning

Projektet handlar om att modellera och simulera jämvikten hos systemet för klorering av bensen. Modellen bygger på elementarreaktioner och reaktionsmekanismer. Koncentrationerna hos de reagerande ämnena kan uttryckas och lösas som system av differentialekvationer.

1 Inledning

Uppgiften gick ut på att från en given problemställning kunna utforma system för att simulera reaktioner med hjälp av Matlab[®]. I vårt fall var problemet klorering av bensen.

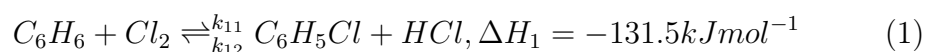
Hastighetskonstanter för framåtreaktionerna, molära entropier och reaktionsentalpierna var givna i problemställningen.

Startkoncentrationerna för systemet är:

$$[C_6H_6]_0 = 0.5M, [Cl_2]_0 = 1M$$

2 Teoretisk bakgrund

Klorering av bensen kan beskrivas med följande reaktionsformler:



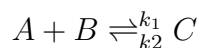
Hastigheterna för framåtreaktionerna är:

$$K_{11} = 0.412 h^{-1}, K_{21} = 0.055 h^{-1}$$

De molära entropierna ($J/mol \cdot K$) för de ingående ämnena är:

$$C_6H_6 = 269.31, C_6H_5Cl = 310.1, C_6H_4Cl_2 = 351.5, Cl_2 = 223.081, HCl = 186.902$$

Om man har reaktionen:



Jämviktskonstanten för reaktionen blir då:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} \quad (3)$$

Ur jämviktskonstanten kan man beräkna reaktionshastigheterna: $K = \frac{k_1}{k_2}$

Reaktionshastigheten för framåtreaktionen är $r_1 = k_1[A][B]$ och för bakåtreaktionen är $r_2 = k_2[C]$

Gibbs fria energi vid standardtillstånd:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (4)$$

3 Experimentell metodik

Till att börja med beräknades reaktionskonstanter för bakåtreaktionerna med hjälp av (3) och (4).

Efter detta skulle systemet simuleras med Matlab[®] genom ställa upp hastighetsuttrycken för systemet. De uppställda kopplade differentialekvationerna skall lösas och sedan kunna åskådliggöras grafiskt.

4 Resultat

Framräknade värden på reaktionshastigheterna för bakåtreaktionerna är:

$$k_{12} = 1.59 \cdot 10^{-18}, k_{22} = 1.6711 \cdot 10^{-18}$$

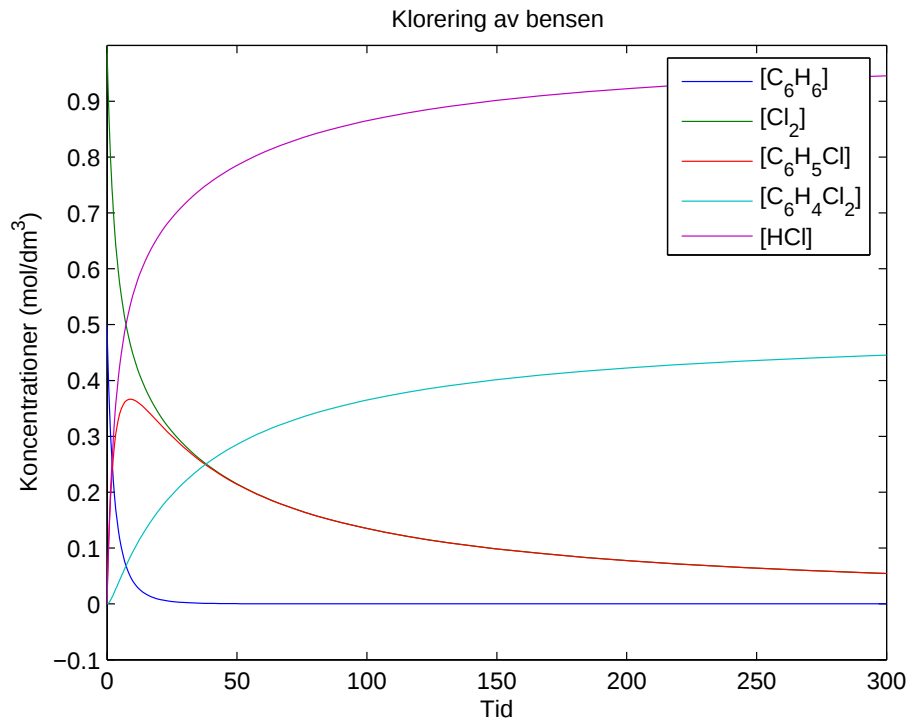
Se appendix A.

Vi modellerade jämviktssystemet i Matlab[®] med de två funktionsfilerna bensen.m och bensentest.m, se appendix B för källkoden på Matlab[®] - filerna.

I filerna angav vi dels de givna startkoncentrationerna samt de givna och de framräknade jämviktskonstanterna appendix (A).

För att bestämma den reaktionstid, t_{opt} , då utbytet av mellanprodukten C_6H_5Cl är maximalt, anropade vi i bensentest.m följande kommando:

$$[Y, I] = \max(U(:, 3)); T_{opt} = t(I)$$



Figur 1: Graf som visar koncentrationerna hos de ingående ämnena

Reaktionstiden då utbytet är maximalt för vårt system är vid: $T_{opt} = 9.0198$

Om $[C_6H_5Cl]$ är en önskad mellanprodukt och om man vill ha ett så litet utbyte från den som möjligt kan man beräkna efter vilken tid kvoten mellan $[C_6H_5Cl]$ och $C_6H_4Cl_2$ är mindre än 0.1.

I vårt jämviktssystem uppfylldes att kvoten var mindre än 0.1 efter tiden 384.82

5 Avslutning

$\max[C_6H_5Cl]$ är ganska okänslig för en ökning av $[Cl]_0$.

T_{opt} är däremot mycket känslig för mycket små förändringar av $[Cl]_0$.

Anledningen till att $\max[C_6H_5Cl]$ inte påverkas så mycket av en ökning av $[Cl]_0$ är att det inte kommer att bildas mer av C_6H_5Cl för att man tillsätter mer Cl_2 . Det blir bara fler Cl_2 i överskott. Däremot går reaktionen mycket fortare, vilket inte är så konstigt. Ju fler Cl_2 man har i systemet, desto större är chansen att det blir en reaktion.

Referenser

- [1] P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, third edition, New York, 2005.

A Beräkningar

K_1 fås ut genom att utveckla (4):

$$e^{\frac{\Delta H^o - T\Delta S^o}{-RT}}$$

$$k_{12} = \frac{k_{11}}{K_1} = \frac{0.412}{e^{\frac{\Delta H^o - T\Delta S^o}{-RT}}} = \frac{0.412}{e^{\frac{-131.5 \cdot 10^3 - 400(310.1 + 186.902 - (269.31 + 223.081))}{-8.31447 \cdot 400}}} = 1.5936 \cdot 10^{-18}$$

$$k_{22} = \frac{k_{21}}{K_2} = \frac{0.055}{e^{\frac{\Delta H^o - T\Delta S^o}{-RT}}} = \frac{0.055}{e^{\frac{-124.4 \cdot 10^3 - 400(351.5 + 186.902 - (310.1 + 223.081))}{-8.31447 \cdot 400}}} = 1.6711 \cdot 10^{-18}$$

B Funktionsfiler

B.1 bensen.m

```
function y=bensen(t,u)

    global k11 k12 k21 k22
    r11=k11*u(1)*u(2);
    r12=k12*u(3)*u(5);
    r21=k21*u(3)*u(2);
    r22=k22*u(4)*u(5);

    y=zeros(size(u));

    y(1)=-r11+r12;
    y(2)=-r11+r12-r21+r22;
    y(3)=r11-r12-r21+r22;
    y(4)=r21-r22;
    y(5)=r11-r12+r21-r22;
```

B.2 bensentest.m

```
global k11 k12 k21 k22

T=300;

k11=0.412;
k12=1.5936e-18;
k21=0.055;
k22=1.6711e-18;

u0=[.5; 1; 0; 0; 0];

[t,U]=ode15s('bensen', [0, T], u0);
figure(1)
clf
plot(t,U)
title('Klorering av bensen')
xlabel('Tid')
ylabel('Koncentrationer (mol/dm3)')
legend('[C6H6]', '[Cl2]', '[C6H5Cl]', '[C6H4Cl2]', '[HCl]')
```

```
[Y,I]=max(U(:,3));  
Topt = t(I)Cmax = Y
```

```
kvot = U(:,3)./U(:,4);  
for i = 1:length(t)  
    if kvot(i)<0.1  
        kvotmin = t(i)  
        break  
    end  
end
```