

Equazioni differenziali ordinarie del prim'ordine

Indice

1	Integrazione di un'equazione cinetica	2
2	Cinetica di adsorbimento di Langmuir	5

1 Integrazione di un'equazione cinetica

Si consideri la reazione di idrolisi alcalina dell'acetato di metile:



Tale reazione segue una cinetica del prim'ordine rispetto alla concentrazione di acetato di metile e del prim'ordine rispetto alla concentrazione di OH^- :

$$v = -\frac{d[E]}{dt} = k[E][OH^-] \quad (2)$$

dove k è la costante di velocità della reazione. Assumendo che le concentrazioni iniziali dei reagenti siano uguali:

$$[E]_0 = [OH^-]_0 = c_0 \quad (3)$$

e sapendo che c_0 è pari a 0.01 M, valutare come varia la concentrazione nei primi 500 s della reazione (con passo 1 s) alle seguenti temperature, note le corrispondenti costanti di velocità:

$$\begin{array}{ll} T = 300 K & k = 0.291 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ T = 310 K & k = 0.579 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ T = 320 K & k = 0.970 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{array} \quad (4)$$

Studiare come cambierebbe l'andamento della concentrazione nel tempo nel caso l'equazione cinetica fosse

$$v = k[E] \quad (5)$$

$$v = k[E]^2[OH^-] \quad (6)$$

Dall'equazione della reazione (1) notiamo che estere e OH^- hanno lo stesso coefficiente stechiometrico. Quindi nel corso di tutta la reazione, queste due specie scompariranno con la stessa velocità

$$-\frac{d[E]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt}$$

Dato che nelle nostre condizioni, le concentrazioni iniziali di estere e di OH^- sono uguali, le concentrazioni si manterranno uguali per tutto l'esperimento. Indicando con $c(t)$ la concentrazione di estere e di OH^-

$$[E] = [OH^-] = c(t)$$

possiamo riscrivere l'equazione cinetica come equazione differenziale ordinaria del prim'ordine.

$$\frac{dc}{dt}(t) = -kc(t)^2$$

che con la condizione iniziale (eq. (3)) costituisce il problema di Cauchy che vogliamo risolvere

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt}(t) = -kc(t)^2 \\ c(0) = c_0 \end{cases} \quad (7)$$

Con MATLAB possiamo quindi inserire le costanti cinetiche ed integrare l'equazione differenziale alle diverse temperature. Con lo stesso ragionamento, nel caso delle altre ipotetiche leggi cinetiche (eq. (5) e (6)) dovremo integrare le equazioni

$$\frac{dc}{dt}(t) = -kc(t)$$

$$\frac{dc}{dt}(t) = -kc(t)^3$$

```

% dati del problema: c0 e k
c0 = 0.01;
k = [0.291 0.579 0.970];
% griglia di tempi
times = linspace(0.,100.,101);

% legge cinetica a temperature diverse
f1 = inline('-0.291*c^2','t','c');
f2 = inline('-0.579*c^2','t','c');
f3 = inline('-0.970*c^2','t','c');
% integrazione delle leggi cinetiche
[T1, C1]=ode45(f1, times, c0);
[T2, C2]=ode45(f2, times, c0);
[T3, C3]=ode45(f3, times, c0);
% plot delle soluzioni
plot(T1,C1,'r',T2,C2,'g',T3,C3,'b')
xlabel('time (s)'), ylabel('[E] (M)')
legend('T=300 K','T=310 K','T=320 K')

% legge cinetica a temperature diverse
f1 = inline('-0.579*c','t','c');
f2 = inline('-0.579*c^2','t','c');
f3 = inline('-0.579*c^3','t','c');
% integrazione delle leggi cinetiche
[T1, C1]=ode45(f1, times, c0);
[T2, C2]=ode45(f2, times, c0);
[T3, C3]=ode45(f3, times, c0);
% plot delle soluzioni
plot(T1,C1,'r',T2,C2,'g',T3,C3,'b')
xlabel('time (s)'), ylabel('[E] (M)')
legend('ordine 1','ordine 2','ordine 3')

```

2 Cinetica di adsorbimento di Langmuir

La cinetica di adsorbimento di un gas su carbone attivo a 273 K è descritta dall'equazione di Langmuir

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p (1 - \theta) - k_d \theta \quad (8)$$

dove θ è la frazione di ricoprimento, k_a è la costante cinetica di adsorbimento (in questo caso pari a $0.076 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mentre k_d la costante cinetica per il desorbimento (0.095 s^{-1}).

Calcolare le curve di adsorbimento di CO nel tempo a partire da una superficie pulita a diverse pressioni parziali di monossido di carbonio ($p_1 = 10 \text{ atm}$, $p_2 = 7.5 \text{ atm}$, $p_3 = 5 \text{ atm}$).

Ricalcolare le curve alle medesime pressioni assumendo che il gas possa dissociare. In questo caso la cinetica può essere descritta dall'equazione

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p (1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \quad (9)$$

Le equazioni (8) e (9) descrivono la cinetica dell'adsorbimento di una specie gassosa o in soluzione su una superficie di un solido. Con il termine "adsorbimento" si indica quel processo che porta atomi o molecole (gli "adsorbati") a legarsi alla superficie di un solido. Questo tipo di fenomeno fisico ha una grande rilevanza per molti processi chimici. Si pensi ad esempio alla catalisi eterogenea (quando i reagenti sono in soluzione o in fase gas e il catalizzatore è un solido): in questi casi l'azione del catalizzatore procede attraverso l'adsorbimento delle specie reattive sulla superficie del catalizzatore.

Il grado di ricoprimento θ è in questo caso la variabile sperimentale di interesse, ed è definito come

$$\theta = \frac{\# \text{ siti della superficie occupati}}{\# \text{ siti della superficie totali}}$$

Il grado di ricoprimento quindi varia fra 0 (superficie pulita) e 1 (superficie completamente ricoperta dall'adsorbato).

Entrambe le equazioni cinetiche contengono due termini. Il primo rappresenta il numero di siti che vengono occupati per unità di tempo (ed è proporzionale a $(1 - \theta)$, quindi la percentuale di siti liberi, e alla pressione, quindi al numero di urti di molecole sulla superficie). Il secondo termine invece è il numero di molecole che desorbono dalla superficie (ed è proporzionale a θ , cioè il numero di siti della superficie occupati).

E' immediato osservare come a pressione e temperatura costanti, le equazioni (8) e (9) sono equazioni differenziali ordinarie del prim'ordine, che descrivono come varia il grado di ricoprimento in funzione del tempo. La condizione iniziale è $\theta(t = 0) = 0$, dato che nel testo del problema viene chiesto di calcolare la curva a partire da una superficie pulita. I problemi di Cauchy che dobbiamo risolvere sono quindi

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt}(t) = k_a p (1 - \theta) - k_d \theta \\ \theta(0) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt}(t) = k_a p (1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \\ \theta(0) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

con $k_a = 0.076 \text{ atm}^{-1}$, $k_d = 0.095 \text{ s}^{-1}$ e $p = 10 \text{ atm}$, 7.5 atm , 5 atm .

```

% frazione di ricoprimento al tempo 0 e vettore dei tempi
theta0=0;
time=linspace(0,2,1000);

% Calcolo isoterme di adsorbimento
f1=inline('0.076*10*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
[t1,theta1]=ode45(f1,time,theta0);
plot(t1,theta1);
axis([0 100 0 1.3]);
hold on

f2=inline('0.76*7.5*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
[t2,theta2]=ode45(f2,time,theta0);
plot(t2,theta2,'-r');
hold on

f3=inline('0.76*5.*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
[t3,theta3]=ode45(f3,time,theta0);
plot(t3,theta3,'-g');
xlabel('time (s)'), ylabel('theta')
legend('p=10. atm','p=7.5 atm','p=5. atm')

% Calcolo isoterme di adsorbimento considerando dissociazione
figure
f4=inline('0.076*10*(1-theta)^2-0.095*theta^2','t','theta');
[t4,theta4]=ode45(f4,time,theta0);
plot(t4,theta4);
axis([0 1 0 1.3]);
hold on

f5=inline('0.076*7.5*(1-theta)^2-0.095*theta^2','t','theta');
[t5,theta5]=ode45(f5,time,theta0);
plot(t5,theta5,'-r');
hold on

f6=inline('0.076*7.5*(1-theta)^2-0.095*theta^2','t','theta');
[t6,theta6]=ode45(f6,time,theta0);
plot(t6,theta6,'-g');
xlabel('time (s)'), ylabel('theta')
legend('p=10. atm','p=7.5 atm','p=5. atm')

```