

Sistemi di equazioni differenziali ordinarie

Indice

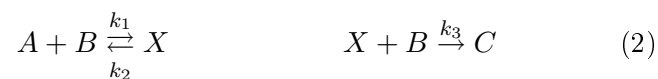
1	Cinetica di una reazione con intermedio	1
2	Cinetica di un ciclo catalitico	6

1 Cinetica di una reazione con intermedio

Si consideri una reazione del tipo



che procede attraverso un meccanismo a due step



A temperatura fissata si consideri come procede la reazione se:

1. [valori numerici delle costanti e condizioni iniziali]
2. [altro caso alternativo]

Verificare se in questi due casi vale l'approssimazione dello stato stazionario ("steady state approximation")

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \quad (3)$$

Le specie coinvolte nella reazione sono i reagenti A e B , l'intermedio di reazione X e il prodotto C . Per queste quattro specie possono essere scritte le equazioni cinetiche

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}a(t) = -k_1a(t)b(t) + k_2x(t) & (i) \\ \frac{d}{dt}b(t) = -k_1a(t)b(t) + k_2x(t) - k_3x(t)b(t) & (ii) \\ \frac{d}{dt}x(t) = k_1a(t)b(t) - k_2x(t) - k_3x(t)b(t) & (iii) \\ \frac{d}{dt}c(t) = k_3x(t)b(t) & (iv) \end{cases} \quad (4)$$

dove $a(t)$ è la concentrazione di A nel tempo, e analogamente per le altre specie coinvolte.

Ad esempio la variazione della concentrazione dell'intermedio di reazione (eq. (4.iii)) ha un contributo positivo ($k_1[A][B] = k_1a(t)b(t)$) dato dalla reazione di formazione di X da A e B , un contributo negativo ($-k_2[X] = -k_2x(t)$) dovuto alla sua decomposizione in A e B e un contributo negativo ($-k_3[X][B] = -k_3x(t)b(t)$) dovuto alla reazione di X e B a dare C ¹. Allo stesso modo possiamo impostare tutte le altre equazioni cinetiche.

Per risolvere questo problema con MATLAB, è necessario impostare il problema in una forma vettoriale in cui la funzione che definisce il problema di Cauchy è una funzione da \mathbb{R}^4 a \mathbb{R}^4

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y(1) = a(t) \\ y(2) = b(t) \\ y(3) = x(t) \\ y(4) = c(t) \end{bmatrix} \quad \mathbf{f}(\mathbf{y}) = \begin{bmatrix} -k_1y(1)y(2) + k_2y(3) \\ -k_1y(1)y(2) + k_2y(3) - k_3y(3)y(2) \\ k_1y(1)y(2) - k_2y(3) - k_3y(3)y(2) \\ k_3y(3)y(2) \end{bmatrix}$$

e la condizione iniziale è un vettore di \mathbb{R}^4

$$\mathbf{y}_0 = \begin{bmatrix} a(0) \\ b(0) \\ x(0) \\ c(0) \end{bmatrix}$$

L'approssimazione dello stato stazionario è un'approssimazione spesso utilizzata per semplificare sistemi di equazioni cinetiche. Ponendo la derivata dell'intermedio di reazione uguale a zero, l'equazione (4.iii) non è più un'equazione differenziale, e può essere risolta per $x(t)$ come una normale equazione algebrica

$$k_1a(t)b(t) - k_2x(t) - k_3x(t)b(t) = 0 \Rightarrow x(t) = \frac{k_1a(t)b(t)}{k_2 + k_3b(t)}$$

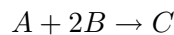
¹Si noti come in tutte le equazioni cinetiche si è supposto che l'ordine di reazione è uguale a 1 rispetto a tutti i reagenti. Questo è dovuto al fatto che stiamo considerando la cinetica da un punto di vista microscopico. Una regola generale in questo caso è che l'ordine di reazione rispetto ad un reagente è uguale al coefficiente stechiometrico con cui quella specie compare nella reazione chimica corrispondente allo step di reazione considerato. Questo può non essere vero nel caso di un'equazione che descriva la cinetica dal punto di vista macroscopico. In questo caso, ordini di reazione diversi dai coefficienti stechiometrici indicano che la reazione procede attraverso un meccanismo di reazione più complicato rispetto al semplice urto fra tutti i reagenti.

Sostituendo questa ultima espressione nelle altre equazioni cinetiche, possiamo quindi eliminare l'esplicita dipendenza da X della cinetica. Tralasciando i passaggi algebrici, le equazioni cinetiche diventano

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}a(t) = -\frac{k_1k_3a(t)b^2(t)}{k_2+k_3b(t)} \\ \frac{d}{dt}b(t) = -2\frac{k_1k_3a(t)b^2(t)}{k_2+k_3b(t)} = 2\frac{d}{dt}a(t) \\ \frac{d}{dt}c(t) = +\frac{k_1k_3a(t)b^2(t)}{k_2+k_3b(t)} = -\frac{d}{dt}a(t) \end{cases} \quad (5)$$

Anche queste equazioni cinetiche possono essere integrate con MATLAB e la soluzione può essere confrontata con quella delle equazioni cinetiche esatte.

Per chi è interessato, commentiamo brevemente le equazioni 5, cercando di coglierne il significato fisico. Queste equazioni descrivono una sorta di cinetica effettiva per la reazione



L'ordine della cinetica non è tuttavia ben definito, se non in due casi limite. Se $k_3b(t) \gg k_2$, il denominatore può essere approssimato $k_2 + k_3b(t) \approx k_3b(t)$ e

$$\frac{d}{dt}a(t) \approx -k_1a(t)b(t)$$

ovvero l'equazione cinetica per lo step (1). Questo significa che l'intermedio è molto reattivo e la reazione procede verso i prodotti non appena l'intermedio si forma: la velocità della reazione è sostanzialmente determinata dal primo step, che viene quindi indicato come "rate determining step" della reazione.

Se invece $k_2 \gg k_3b(t)$ (ad esempio ci sono basse concentrazioni di B , oppure la reazione dell'intermedio è lenta rispetto all'instaurarsi della prima reazione di equilibrio)

$$\frac{d}{dt}a(t) \approx -\frac{k_1k_3}{k_2}a(t)b^2(t) = -K_{eq}k_3a(t)b^2(t) = -k_3b(t)(K_{eq}a(t)b(t)) = -k_3b(t)x^{eq}(t)$$

dove $K_{eq} = k_1/k_2$ è la costante di equilibrio per la reazione di formazione dell'intermedio. Nell'espressione abbiamo raccolto fra parentesi $K_{eq}a(t)b(t)$ - la concentrazione di intermedio all'equilibrio (secondo la legge di azione di massa). L'equazione cinetica ci dice quindi che la formazione del prodotto a partire dall'intermedio di reazione è lenta, e quindi viene raggiunta la concentrazione di equilibrio dell'intermedio di reazione. In questo caso il rate determining step della reazione è il secondo step.

In entrambi i casi, abbiamo due casi particolari di un principio generale della cinetica chimica: quando si considera un meccanismo (anche molto complesso) di reazioni, ma nel quali gli step abbiano costanti cinetiche diverse fra loro, la velocità complessiva della reazione è in buona approssimazione determinata da un solo step. Questo step, definito rate determining step, è lo step più lento, ovvero quello con la costante cinetica più piccola.

```
% programma kinexact (da salvare come kinexact.m)
function dy = kinexact(t,y,k1,k2,k3)
dy = zeros(4,1);
dy(1) = - k1*y(1)*y(2) + k2*y(3);
dy(2) = - k1*y(1)*y(2) + k2*y(3) - k3*y(3)*y(2);
dy(3) = + k1*y(1)*y(2) - k2*y(3) - k3*y(3)*y(2);
dy(4) = + k3*y(3)*y(2);
```

```
% programma kinsteady (da salvare come kinsteady.m)
function dy = kinsteady(t,y,k1,k2,k3)
dy = zeros(3,1);
dy(1) = - k1*k3*y(1)*y(2)^2 / (k2+k3*y(2)) + k2*y(3);
dy(2) = - 2*k1*k3*y(1)*y(2)^2 / (k2+k3*y(2)) + k2*y(3);
dy(3) = + k1*k3*y(1)*y(2)^2 / (k2+k3*y(2)) + k2*y(3);
```

```

% definizione delle costante cinetiche
k1 = ....
k2 = ....
k3 = ....
% definizione delle condizioni iniziali
A0 = ....
B0 = ....
% intervallo di integrazione
tmin = 0
tmax = 100
% cinetica esatta
Cex0 = [ A0 B0 0.0 0.0 ]
[ Tex Cex ] = ode45( @(t,c)kinexact(t,c,k1,k2,k3), [tmin tmax],
Cex0 )
% cinetica approssimata
Csteady0 = [ A0 B0 0.0 ]
[ Tst Cst ] = ode45( @(t,c)kinsteady(t,c,k1,k2,k3), [tmin tmax],
Cst0 )
% plot: cinetica esatta
plot(Tex,Cex(:,1),'r',Tex,Cex(:,2),'g',Tex,Cex(:,3),'b',Tex,Cex(:,4),'m')
legend('a(t) / M','b(t) / M','x(t) / M','c(t) / M' )
% plot: c(t) esatto vs approx
plot(Tex,Cex(:,4),'r',Tst,Cst(:,3),'g')
legend('exact solution','steady state approx')

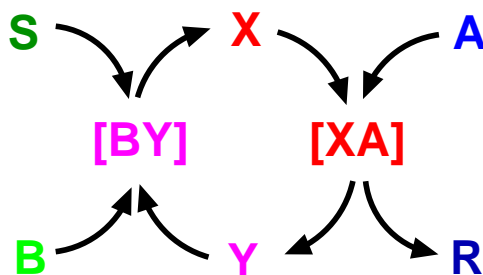
```

2 Cinetica di un ciclo catalitico

Si consideri una reazione del tipo



che avviene in presenza di un catalizzatore X e che procede attraverso un meccanismo a due step



A temperatura fissata si consideri come procede la reazione se:

1. [valori numerici delle costanti e condizioni iniziali]
2. [altro caso alternativo]

Le specie coinvolte nella reazione sono i reagenti A e B , le due forme del catalizzatore X e Y e i due prodotti R ed S . l'intermedio di reazione X e il prodotto C . Dalla stechiometria dei due step di cui è costituita la reazione, è evidente che la somma del numero di molecole di A e R è costante, perchè per ogni molecola di A che reagisce se ne forma una di R . Supponendo di partire in presenza di solo A

$$a(t) + r(t) = \text{costante} = a(0)$$

e quindi la concentrazione di prodotto $r(t)$ nel tempo è semplicemente

$$r(t) = a(0) - a(t)$$

cioè la concentrazione iniziale di reagente meno la quantità di reagente reagita al tempo t .

Allo stesso modo per B e S abbiamo

$$s(t) = b(0) - b(t)$$

Siccome R ed S non comparirebbero nelle equazioni cinetiche, e dato che la loro concentrazione è legata a quella di A e B dalle due semplici formule appena riportate,

tralasciamo dal nostro problema differenziale le equazioni per la concentrazione di R ed S . Per le altre quattro specie possiamo scrivere il sistema di equazioni differenziali

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}a(t) = -k_1a(t)x(t) & (i) \\ \frac{d}{dt}b(t) = -k_2b(t)y(t) & (ii) \\ \frac{d}{dt}x(t) = -k_1a(t)x(t) + k_2b(t)y(t) & (iii) \\ \frac{d}{dt}c(t) = +k_1a(t)x(t) - k_2b(t)y(t) & (iv) \end{cases} \quad (8)$$

dove $a(t)$ è la concentrazione di A nel tempo, e analogamente per le altre specie coinvolte.

Analogamente all'esempio precedente, per risolvere questo problema con MATLAB impostiamo il problema in forma vettoriale

$$\mathbf{z} = \begin{bmatrix} z(1) = a(t) \\ z(2) = b(t) \\ z(3) = x(t) \\ z(4) = y(t) \end{bmatrix} \quad \mathbf{f}(\mathbf{z}) = \begin{bmatrix} -k_1z(1)z(3) \\ -k_2z(2)z(4) \\ -k_1z(1)z(3) + k_2z(2)z(4) \\ +k_1z(1)z(3) - k_2z(2)z(4) \end{bmatrix}$$

e la condizione iniziale come vettore

$$\mathbf{x}_0 = \begin{bmatrix} a(0) \\ b(0) \\ x(0) \\ y(0) \end{bmatrix}$$

```
% programma kinetic2 (da salvare come kinetic2.m)
function dy = kinetic2 (t,y,k1,k2)
dy = zeros(4,1);
dy(1) = - k1*z(1)*z(3);
dy(2) = - k2*y(2)*y(4);
dy(3) = - k1*z(1)*z(3) + k2*y(2)*y(4);
dy(4) = + k1*z(1)*z(3) - k2*y(2)*y(4);
```

```

% definizione delle costante cinetiche
k1 = ....
k2 = ....
% definizione delle condizioni iniziali
A0 = ....
B0 = ....
X0 = ....
% intervallo di integrazione
tmin = 0
tmax = 100
% cinetica esatta
CO = [ A0 B0 X0 0.0 ]
[ T C ] = ode45( @(t,c)kinetic2(t,c,k1,k2), [tmin tmax], CO )
% concentrazione dei prodotti
R = -C(:,1) + A0
S = -C(:,2) + B0
% plot
plot(T,R,'r',T,S,'g',T,C(:,3),'b',T,C(:,4),'m')
legend('r(t) / M','s(t) / M','x(t) / M','y(t) / M' )

```