

# Minimi quadrati: esempi di termodinamica, cinetica e chimica analitica

## Indice

1	Determinazione della $k$ di velocità di una reazione [2]	1
2	Equazione di Arrhenius: velocità di reazione vs temperatura [2]	3
3	Equazione di Van't Hoff: costante di equilibrio vs temperatura [1]	4
4	Retta di taratura [3]	5

## 1 Determinazione della $k$ di velocità di una reazione [2]

La reazione di decomposizione del bromuro di nitrosile



obbedisce alla legge cinetica del second'ordine

$$v = k [NOBr]^2$$

La tabella seguente riporta la concentrazione di  $NOBr_{(g)}$  in funzione del tempo misurata durante un esperimento. Determinare la costante cinetica della reazione.

Tempo / s	0.0	6.2	10.8	14.7	20.0	24.6
$[NOBr] / mol\ dm^{-3}$	0.0250	0.0191	0.0162	0.0144	0.0125	0.0112

Indichiamo con  $C(t)$  la concentrazione  $[NOBr]$  in funzione del tempo e integriamo l'equazione differenziale per la cinetica del secondo ordine

$$v = -\frac{dC}{dt} = k C^2 \quad (1)$$

L'equazione differenziale è a variabili separabili, e può essere facilmente integrata assieme alla condizione iniziale  $C = C(0)$  per  $t = 0$ . Otteniamo quindi

$$-\int_0^t \frac{1}{C^2} dC = \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C(0)} + kt \quad (2)$$

Notiamo come nell'equazione cinetica integrata l'inverso della concentrazione è una funzione lineare del tempo. Se quindi consideriamo l'inverso della concentrazione  $1/C$  in funzione del tempo, otteniamo una retta con intercetta pari all'inverso della concentrazione iniziale di bromuro di nitrosile, e con pendenza pari alla costante cinetica della reazione.

Con MATLAB possiamo quindi inserire i dati sperimentali, calcolare l'inverso delle concentrazioni e trovare la retta della forma 2 con il metodo dei minimi quadrati. La pendenza della retta sarà la costante cinetica della reazione<sup>1</sup>.

```

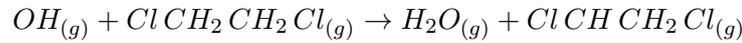
% inserimento dei dati sperimentali
t=[0.0  6.2  10.8  14.7  20.0  24.6];
C=[0.0250 0.0191 0.0162 0.0144 0.0125 0.0112];
% linearizzazione dei dati: inverso delle concentrazioni
Cinv = 1 ./ C;
% minimi quadrati
pol = polyfit(t,Cinv,1);
% plot dei dati e del fitting
xt=linspace(min(t),max(t),500);
yC=polyval(pol,xt);
yC=1 ./yC;
plot(t,C,'*',xt,yC,'r')
% output della costante cinetica
disp('Costante di velocita (dm^3 mol^-1 s^-1): '), pol(1)
disp('Concentrazione iniziale (mol dm^-3): '), 1/pol(2)

```

<sup>1</sup>Si noti come uno dei parametri del modello lineare (eq. 2) è la concentrazione iniziale  $C(0)$ , che è uno dei dati sperimentali noti. Si potrebbe quindi procedere nella determinazione della soluzione vincolando la retta ad avere intercetta pari a  $1/C(0)$ . Tuttavia, supponendo che per  $t = 0$  la concentrazione sia stata determinata con lo stesso metodo con cui è stata determinata a tempi successivi, il dato iniziale è affetto dallo stesso errore sperimentale degli altri punti. Per questo motivo è più corretto mantenere la concentrazione iniziale come parametro del modello da ottimizzare attraverso la regressione lineare

## 2 Equazione di Arrhenius: velocità di reazione vs temperatura [2]

Le costanti di velocità sperimentali della reazione descritta da



a varie temperature sono elencate in tabella.

Determinare i valori dei parametri di Arrhenius  $A$  e  $E_a$  di questa reazione.

Temperatura / $K$	292	296	321	333	343	363
$k / 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.24	1.32	1.81	2.08	2.29	2.75

La dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura è data dall'equazione di Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

dove  $A$  è il *fattore preesponenziale* con le dimensioni della costante cinetica della reazione, mentre  $E_a$  è un'energia solitamente indicata con il nome di *energia di attivazione*. Se si considera un intervallo di temperature limitato (come in questo problema), questi due parametri sono in buona approssimazione indipendenti dalla temperatura.

L'equazione di Arrhenius può essere scritta in una forma lineare prendendone il logaritmo

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Osserviamo quindi che ponendo  $y = \ln k$  e  $x = 1/T$ , otteniamo una retta con intercetta e coefficiente angolare pari a

$$y = mx + q \quad q = \ln A \quad m = -\frac{E_a}{R}$$

Attraverso una regressione lineare  $\ln k$  vs  $1/T$  è quindi possibile determinare il fattore preesponenziale dall'intercetta e l'energia di attivazione dal coefficiente angolare

$$A = \exp(q) \quad E_a = -m R$$

```

% inserimento dei dati sperimentali
T=[292 296 321 333 343 363];
k=[1.24 1.32 1.81 2.08 2.29 2.75];
% linearizzazione dei dati: inverso di T e ln delle k
Tinv = 1 ./ T;
lnk = log(k);
% minimi quadrati
retta = polyfit(Tinv,lnk,1);
% plot dei dati e del fitting
x=linspace(min(Tinv),max(Tinv),500);
y=polyval(retta,x);
x=1 ./ x;
y=exp(y);
plot(T,k,'*',x,y,'r')
% output dei parametri di Arrhenius ( R=8.314472 J K^-1 mol^-1)
disp('Energia di attivazione (J mol^-1): '), -retta(1)*8.314472
disp('Fattore preesponenziale (10^8 dm^3 mol^-1 s^-1): '),
exp(retta(2))

```

### 3 Equazione di Van't Hoff: costante di equilibrio vs temperatura [1]

I dati in tabella mostrano come varia con la temperatura la costante di equilibrio per la reazione



Calcolate l'entalpia standard di reazione per tale decomposizione.

Temperatura / K	350	400	450	500
$K_{eq}$	$3.98 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-1}$	1.48

La dipendenza della costante di reazione termodinamica  $K$  dalla temperatura  $T$  è data dall'equazione di Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \quad (5)$$

dove  $\Delta H^\ominus$  è l'entalpia standard di reazione alla temperatura  $T$  e  $R$  è la costante dei gas.

Se approssimativamente consideriamo l'entalpia di reazione indipendente dalla temperatura, l'equazione di Van't Hoff ci dice che il grafico di  $\ln K$  in funzione di  $1/T$  dovrebbe risultare una retta con pendenza pari a  $-\frac{\Delta H^\ominus}{R}$ . Con MATLAB possiamo quindi effettuare una regressione lineare sui dati  $\ln K$  vs  $1/T$  e determinare l'entalpia standard di reazione dal coefficiente angolare della retta.

```

% inserimento dei dati sperimentali
T=[350 400 450 500];
K=[3.98e-4 1.41e-2 1.86e-1 1.48];
% linearizzazione dei dati: inverso di T e ln delle k
Tinv = 1 ./ T;
lnK = log(K);
% minimi quadrati
retta = polyfit(Tinv,lnK,1);
% plot dei dati e del fitting
x=linspace(min(Tinv),max(Tinv),500);
y=polyval(retta,x);
x=1 ./ x;
y=exp(y);
plot(T,K,'*',x,y,'r')
% output dell'entalpia di reazione ( costante dei gas R=8.314472 J
K^-1 mol^-1)
disp('Entalpia di Reazione (J mol^-1): '), -retta(1)*8.314472

```

## 4 Retta di taratura [3]

Un composto X viene determinato con spettroscopia UV/Visibile. Attraverso misure di soluzioni a concentrazione nota di X viene costruita una retta di taratura (vedi tabella). Determinare coefficiente angolare e intercetta della retta di taratura.

Concentrazione (ppm)	0.50	1.50	2.50	3.50	4.50
Assorbanza	0.24	0.36	0.44	0.59	0.70

Nelle spettroscopia UV-visibile di una specie chimica in soluzione, l'assorbanza (ovvero la misura dell'attenuazione della luce che attraversa il campione) è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie che assorbe la radiazione. In particolare,

questa proporzionalità diretta è descritta dalla Legge di Lambert-Beer

$$A = \varepsilon_{\lambda} l c \quad (6)$$

- $A$  è l'assorbanza misurata nell'esperimento
- $c$  è la concentrazione molare della specie che assorbe la radiazione
- $\varepsilon_{\lambda}$  è una costante che dipende dalla specie chimica e dalla lunghezza d'onda del raggio che attraversa il campione (il *coefficiente di estinzione molare*)
- $l$  è una costante che esprime lo spessore del mezzo attraversato dalla luce durante l'esperimento (il *cammino ottico*) e dipende quindi dall'apparato strumentale utilizzato

Nelle analisi quantitative è preferibile evitare di dover determinare direttamente i parametri  $\varepsilon_{\lambda}$  e  $l$ , che riassumono in sé molti fattori sperimentali diversi. Una delle possibilità comunemente utilizzate è la costruzione di una curva di taratura: nelle medesime condizioni sperimentali si determina l'assorbanza di una serie di soluzioni a concentrazione nota. Le assorbanze di queste soluzioni note possono poi essere descritte attraverso un modello analitico (nel nostro caso attraverso un fitting lineare suggerito dalla legge di Lambert Beer)<sup>2</sup>. Invertendo questo modello analitico sarà possibile risalire alla concentrazione di una soluzione incognita in funzione dell'assorbanza misurata (nelle stesse condizioni sperimentali della retta di taratura!).

Mentre la legge di Lambert-Beer è omogenea nelle concentrazioni, nella retta di taratura includeremo anche un'intercetta (che dopo la regressione risulterà essere ben diversa da zero). Questo parametro includerà in sé tutti quei contributi all'assorbanza che non sono legati alla concentrazione della specie chimica a cui siamo interessati (ad esempio l'assorbimento di altre specie mantenute costanti nei vari campioni considerati, o un'attenuazione della radiazione dovuta all'apparato sperimentale).

---

<sup>2</sup>Si noti che mentre l'equazione di Lambert-Beer presuppone delle concentrazioni molari, i dati del nostro problema sono espressi in *ppm*. Un'ulteriore vantaggio della retta di taratura è che non è necessario convertire le *ppm* in concentrazioni molari: l'opportuno fattore di conversione sarà contenuto nel coefficiente angolare della retta di taratura.

```

% inserimento dei dati sperimentali
c=[0.50 1.50 2.50 3.50 4.50];
A=[0.24 0.36 0.44 0.59 0.70];
% minimi quadrati
taratura = polyfit(c,A,1);
% plot dei dati e del fitting
x=linspace(0,5,500);
y=polyval(taratura,x);
plot(c,A,'*',x,y,'r')
% output dei parametri della retta di taratura
disp('Coefficiente angolare (ppm-1): '), taratura(1)
disp('Intercetta: '), taratura(2)

```

## Riferimenti bibliografici

- [1] Peter W. Atkins. *Chimica fisica*. Zanichelli, 3rd edition, 1997.
- [2] Donald A. McQuarrie and John D. Simon. *Chimica fisica. Un approccio molecolare*. Zanichelli, 2000.
- [3] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, 8th edition, 2003.