

Equazioni differenziali: applicazioni chimiche

1 Equazioni cinetiche del primo ordine

La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni ν e i fattori che la influenzano. Spesso ν dipende dalla concentrazione dei reagenti e la legge matematica che ne fornisce l'espressione è detta **equazione cinetica**. Per una generica reazione:



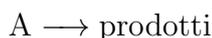
dove a e b sono i coefficienti stechiometrici e A e B i reagenti, si ha un'equazione cinetica del tipo:

$$\nu = k[A]^a[B]^b \dots \quad (1)$$

k è detta **costante di velocità** della reazione ed è indipendente dalla concentrazione dei reagenti, ma dipende dalla temperatura. $[A]$ e $[B]$ sono le concentrazioni dei reagenti.

La potenza alla quale è elevata ogni specie chimica indica l'ordine della reazione rispetto a quella specie. L'ordine globale è la somma degli ordini individuali.

Consideriamo la reazione:



In generale possiamo esprimere la velocità di una reazione chimica come velocità di scomparsa di uno dei reagenti. Supponendo che la reazione sia del primo ordine rispetto ad A :

$$\nu = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2)$$

Questa equazione è risolvibile analiticamente:

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{d[A]}{dt} &= \int_0^t -k[A] \\ \int_0^t \frac{d[A]}{[A]} &= \int_0^t -k dt \\ \ln[A]_t - \ln[A]_0 &= -kt \end{aligned}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Le equazioni cinetiche sono equazioni differenziali, è necessario quindi integrarle per ottenere le concentrazioni in funzione del tempo. Con MATLAB è possibile integrare numericamente le equazioni cinetiche.

Se consideriamo $[A]=0.01M$ al tempo $t=0$, possiamo valutare come varia la concentrazione nei primi 30s della reazione nota la costante di velocità (Tabella 1). In questo caso confronteremo l'andamento della stessa reazione a tre temperature diverse.

T / K	k / s ⁻¹
300	0.291
310	0.579
320	0.970

Tabella 1: Le costanti cinetiche a diverse temperature

L'equazione cinetica e la condizione iniziale $[A]_0 = 0.01M$ costituiscono un problema di Cauchy che possiamo risolvere con MATLAB:

$$\begin{cases} \nu = \frac{d[A]}{dt}(t) = -k[A](t) \\ [A]_0 = 0.01M \end{cases}$$

```

1 clear all
2 close all
3 %Dati
4 t0=0;
5 tmax=30;
6 c0=0.01;
7 k=[0.291 0.579 0.970];
8 % Legge cinetica a diverse temperature
9 f1=inline(' -0.291*c ', 't', 'c ');
10 f2=inline(' -0.579*c ', 't', 'c ');
11 f3=inline(' -0.970*c ', 't', 'c ');
12 % Integrazione delle leggi cinetiche
13 [T1,C1]=ode45(f1, [t0,tmax], c0);
14 [T2,C2]=ode45(f2, [t0,tmax], c0);
15 [T3,C3]=ode45(f3, [t0,tmax], c0);
16 % Plot delle soluzioni
17 figure(1)
18 plot(T1,C1,'b',T2,C2,'g',T3,C3,'r')
19 xlabel('tempo/_s'),ylabel('concentrazione _/_mol_L^{-1}')
20 legend('T=300K','T=310K','T=320K');
21 %plot della soluzione esatta vs approssimata
22 figure(2)
23 f_ex=inline('c0*exp(-0.291*t)', 'c0', 't');
24 plot(T1,f_ex(c0,T1),'r',T1,C1,'ob')
25 xlabel('tempo/_s'),ylabel('concentrazione _/_mol_L^{-1}')
26 title('Esatta_vs_approssimata')
27 legend('soluzione_esatta','soluzione_approssimata')

```

2 Cinetica di adsorbimento

Le molecole e gli atomi possono fissarsi alle superfici in 2 modi. Nel **fisisorbimento** vi è un'interazione di van der Waals tra l'adsorbato ed il substrato. Le interazioni vdW vengono sentite a notevole distanza ma sono interazioni deboli, l'energia che si libera quando una particella viene fisisorbita è dell'ordine di grandezza di un'entalpia di condensazione. Un'energia così piccola può essere assorbita dal reticolo sotto forma di vibrazione reticolare e dissipata per moto termico. Una molecola che si muove sulla superficie perde gradualmente la sua energia ed infine si adsorbe in un processo chiamato accomodamento.

Nel **chemisorbimento** le particelle aderiscono alla superficie formando un legame chimico, solitamente covalente. Esse tendono a trovare siti che massimizzino il loro numero di coordinazione con il substrato. L'entalpia di chemisorbimento è molto maggiore di quella di fisisorbimento.

La velocità del processo di adsorbimento può essere valutata in termini di variazione di ricoprimento della superficie nel tempo. Il grado di ricoprimento di una superficie viene espresso di norma come frazione di ricoprimento θ :

$$\theta = \frac{\text{Numero di siti Occupati}}{\text{Numero di siti Disponibili}} \quad (4)$$

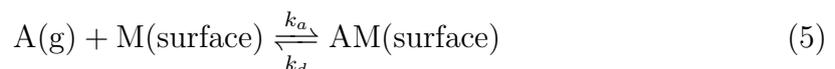
Il grado di ricoprimento avrà quindi un valore compreso tra 0 (superficie pulita) e 1 (superficie completamente ricoperta dall'adsorbato). Il gas libero e quello adsorbito sono in un equilibrio dinamico e la frazione di ricoprimento della superficie dipende dalla pressione del gas stesso. La variazione di θ con la pressione ad una data temperatura è detta **isoterma di adsorbimento**.

2.1 Isoterma di Langmuir

Il modello fisico più semplice per descrivere l'adsorbimento di un gas ad una superficie è l'isoterma di Langmuir, che si basa su tre assunzioni:

- L'adsorbimento non può procedere oltre il ricoprimento di un monostrato.
- Tutti i siti sono equivalenti e la superficie è uniforme.
- La probabilità che una molecola si adsorba ad un certo sito è indipendente dall'occupazione dei siti vicini.

Per studiare la variazione di θ nel tempo si considera l'equilibrio dinamico di una specie gassosa A che si adsorbe su una superficie metallica M, a dare il gas adsorbito sulla superficie AM:



dove k_a è la costante cinetica di adsorbimento mentre k_d è la costante cinetica per il desorbimento.

La variazione di θ nel tempo dipende quindi sia dalla velocità di adsorbimento v_a sia dalla velocità di desorbimento v_d .

v_a risulta proporzionale alla pressione che il gas A esercita sulla superficie ed al numero di siti liberi mentre v_d risulta essere proporzionale al grado di ricoprimento:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p(1 - \theta) - k_d \theta \quad (6)$$

Esercizio Calcolare le curve di adsorbimento di CO nel tempo su una superficie di carbone attivo a partire da una superficie pulita e a diverse pressioni parziali di monossido di carbonio ($p_1=10$ atm, $p_2=7.5$ atm, $p_3=5$ atm), sapendo che k_a è pari a $0.076 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e k_d è pari a 0.095 s^{-1} .

Un'isoterma di adsorbimento di Langmuir descrive la variazione di θ con la pressione ad una determinata temperatura.

Si può osservare che a pressione e temperatura costanti, l'equazione (6) è un'equazione differenziale ordinaria del prim'ordine, che descrive come varia il grado di ricoprimento in funzione del tempo. La condizione iniziale è $\theta(t=0) = 0$ in quanto abbiamo ipotizzato di partire da una superficie pulita. Il problema di Cauchy da risolvere sarà quindi:

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

Con $k_a = 0.076 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 0.095 \text{ s}^{-1}$ e $p_1=10$ atm, $p_2=7.5$ atm, $p_3=5$ atm.

```

1 clear all
2 close all
3 %Inserimento dati
4 theta0=0; %Frazione di ricoprimento a t=0
5 time=[0 2];
6 %Isoterme di adsorbimento a diverse p
7 f1=inline('0.076*10*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
8 [t1,theta1]=ode45(f1,time,theta0);
9 plot(t1,theta1,'b')
10 axis([0 2 0 1]);
11 xlabel('tempo_/s'),ylabel('theta')
12 hold on
13
14 f2=inline('0.076*7.5*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
15 [t2,theta2]=ode45(f2,time,theta0);
16 plot(t2,theta2,'r');
17
18 f3=inline('0.076*5*(1-theta)-0.095*theta','t','theta');
19 [t3,theta3]=ode45(f3,time,theta0);
20 plot(t3,theta3,'g');
21 legend('p=10_atm','p=7.5_atm','p=5_atm')
```

Riferimenti bibliografici

Physical Chemistry by Atkins (6th edition,1998)