

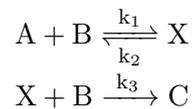
# Applicazioni chimiche dell'integrazione sistemi di equazioni differenziali

## Cinetica di reazione con intermedio

Si consideri una reazione chimica del tipo:



che, seguendo un meccanismo a due step, procede tramite la formazione dell'intermedio X:



Per valutare come varia la concentrazione delle diverse specie nel tempo è necessario tener conto di tutti i processi che generano e che consumano ognuna di esse; per ogni composto coinvolto si deve quindi scrivere un'equazione cinetica. Indicando con  $a(t)$ ,  $b(t)$ ,  $x(t)$  e  $c(t)$  rispettivamente la concentrazione in funzione del tempo di A, B, X e C, si ottiene il seguente sistema di equazioni differenziali.

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}a(t) = -k_1a(t)b(t) + k_2x(t) \\ \frac{d}{dt}b(t) = -k_1a(t)b(t) + k_2x(t) - k_3x(t)b(t) \\ \frac{d}{dt}x(t) = k_1a(t)b(t) - k_2x(t) - k_3x(t)b(t) \\ \frac{d}{dt}c(t) = k_3x(t)b(t) \end{cases} \quad (1)$$

Corredando le equazioni in 1 con opportune condizioni iniziali, si ottiene un problema di Cauchy le cui soluzioni sono le funzioni  $a(t)$ ,  $b(t)$ ,  $x(t)$  e  $c(t)$ . Per semplificare la notazione, si può scrivere il vettore  $\mathbf{y}$  delle soluzioni:

$$\mathbf{y}(t) = \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \\ x(t) \\ c(t) \end{bmatrix} \quad (2)$$

e un secondo vettore  $\mathbf{y}'$  contenente le loro derivate prime:

$$\mathbf{y}'(t) = \begin{bmatrix} \frac{d}{dt}a(t) \\ \frac{d}{dt}b(t) \\ \frac{d}{dt}x(t) \\ \frac{d}{dt}c(t) \end{bmatrix} \quad (3)$$

I due vettori sono correlati dalla funzione  $f(t, \mathbf{y})$ :

$$f(t, \mathbf{y}) = \begin{bmatrix} -k_1 a(t)b(t) + k_2 x(t) \\ -k_1 a(t)b(t) + k_2 x(t) - k_3 x(t)b(t) \\ k_1 a(t)b(t) - k_2 x(t) - k_3 x(t)b(t) \\ k_3 x(t)b(t) \end{bmatrix} \quad (4)$$

e la condizione iniziale, corrispondente alla concentrazione delle specie al tempo  $t = 0$ , é data dal vettore:

$$\mathbf{y}_0 = \begin{bmatrix} a(0) \\ b(0) \\ x(0) \\ c(0) \end{bmatrix} \quad (5)$$

In tal modo si può scrivere il problema di Cauchy in forma compatta:

$$\begin{cases} \mathbf{y}'(t) = f(t, \mathbf{y}) \\ \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}_0 \end{cases} \quad (6)$$

Un approccio che viene spesso utilizzato per semplificare i sistemi di equazioni cinetiche relative a reazioni con intermedio, è dato dall'**approssimazione dello stato stazionario**; essa consiste nel considerare la concentrazione dell'intermedio (nel nostro caso X) costante nel tempo. Questo, fisicamente, indica che l'intermedio, una volta formatosi, reagisce rapidamente dando origine ad altri prodotti e dunque il processo che lo genera è molto più lento rispetto a quello che lo consuma. Ad esempio, nel nostro caso, affinché si possa sfruttare l'approssimazione,  $k_3$  deve essere molto maggiore delle altre due costanti cinetiche,  $k_1$  e  $k_2$ .

In pratica, si sta ipotizzando che:

$$\frac{dx(t)}{dt} = k_1 a(t)b(t) - k_2 x(t) - k_3 x(t)b(t) = 0$$

e tale assunzione consente di ottenere l'espressione di  $x(t)$ :

$$x(t) = \frac{k_1 a(t)b(t)}{k_2 + k_3 b(t)} \quad (7)$$

Sostituendo la 7 nel sistema 1, si elimina la dipendenza esplicita dalla concentrazione di X, riducendo il numero di equazioni differenziali da risolvere. Il nuovo sistema è dato da:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} a(t) = -\frac{k_1 k_3 a(t)b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} \\ \frac{d}{dt} b(t) = -2\frac{k_1 k_3 a(t)b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} = 2\frac{d}{dt} a(t) \\ \frac{d}{dt} c(t) = \frac{k_1 k_3 a(t)b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} = -\frac{d}{dt} a(t) \end{cases} \quad (8)$$

Dunque, in questo caso i vettori della soluzione e delle derivate prime sono dati da:

$$\mathbf{y}_{steady}(t) = \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \\ c(t) \end{bmatrix} \quad \mathbf{y}'_{steady}(t) = \begin{bmatrix} \frac{d}{dt} a(t) \\ \frac{d}{dt} b(t) \\ \frac{d}{dt} c(t) \end{bmatrix} \quad (9)$$

La funzione che correla  $\mathbf{y}_{steady}$  e  $\mathbf{y}'_{steady}$  è:

$$f_{steady}(t, \mathbf{y}_{steady}) = \begin{bmatrix} -\frac{k_1 k_3 a(t) b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} \\ -2 \frac{k_1 k_3 a(t) b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} \\ \frac{k_1 k_3 a(t) b(t)^2}{k_2 + k_3 b(t)} \end{bmatrix} \quad (10)$$

mentre la condizione iniziale è data da:

$$\mathbf{y}_0 = \begin{bmatrix} a(0) \\ b(0) \\ c(0) \end{bmatrix} \quad (11)$$

In questo modo si ottiene il nuovo problema di Cauchy relativo alla cinetica con approssimazione dello stato stazionario:

$$\begin{cases} \mathbf{y}'_{steady}(t) = f_{steady}(t, \mathbf{y}_{steady}) \\ \mathbf{y}(0)_{steady} = \mathbf{y}_0 \end{cases} \quad (12)$$

Note le diverse costanti cinetiche, è possibile risolvere il problema di Cauchy 6 associato al sistema di equazioni 1 utilizzando la funzione Matlab ode45. Inoltre è possibile valutare la bontà dell'approssimazione dello stato stazionario risolvendo anche il problema di Cauchy 12.

Si considerino i primi 100 secondi del processo e le seguenti concentrazioni iniziali dei reagenti A e B e si supponga che all'istante iniziale non siano presenti né l'intermedio X, né il prodotto C:

- $[A]_0 = a(0) = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$
- $[B]_0 = b(0) = 2.0 \text{ mol L}^{-1}$
- $[X]_0 = x(0) = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$
- $[C]_0 = c(0) = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$

Si confrontino i risultati ottenuti per i due sets di costanti cinetiche riportati di seguito:

- $k_1 = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_3 = 5.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;
- $k_1 = 2.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 1.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_3 = 0.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Può essere utile scrivere due funzioni Matlab che implementano le funzioni relative ai problemi di Cauchy da risolvere,  $f(t, \mathbf{y})$  ed  $f_{steady}(t, \mathbf{y}_{steady})$ . La prima descrive la variazione delle concentrazioni delle specie (cioè il vettore  $\mathbf{y}'$ ) nel caso “completo”.

```

1 %Funzione per il calcolo della cinetica esatta
2 function dy = kinexact(t, y, k1, k2, k3)
3 dy = zeros(4, 1);
4 %variazione della concentrazione di A nel tempo
5 dy(1) = -k1*y(1)*y(2) + k2*y(3);
6 %variazione della concentrazione di B nel tempo
7 dy(2) = -k1*y(1)*y(2) + k2*y(3) - k3*y(3)*y(2);
8 %variazione della concentrazione di X nel tempo
9 dy(3) = k1*y(1)*y(2) - k2*y(3) - k3*y(3)*y(2);

```

```

10 %variazione della concentrazione di C nel tempo
11 dy(4) = k3*y(3)*y(2);
12 end

```

La seconda, invece, definisce le componenti di  $\mathbf{y}'_{steady}$  nel caso in cui si voglia applicare l'approssimazione dello stato stazionario.

```

1 %Funzione per il calcolo della cinetica con l'approssimazione
2 %dello stato stazionario: d[X]/dt = 0
3 function dy = kinsteady(t, y, k1, k2, k3)
4 dy = zeros(3, 1);
5 %variazione della concentrazione di A nel tempo
6 dy(1) = -(k1*k3*y(1)*y(2)^2) / (k2 + k3*y(2));
7 %variazione della concentrazione di B nel tempo
8 dy(2) = -2*(k1*k3*y(1)*y(2)^2) / (k2 + k3*y(2));
9 %variazione della concentrazione di C nel tempo
10 dy(3) = (k1*k3*y(1)*y(2)^2) / (k2 + k3*y(2));
11 end

```

Si riporta il codice MATLAB per il primo set di costanti cinetiche.

```

1 %Cinetica di reazione con intermedio
2 clear all
3 close all
4 %valore idelle costanti cinetiche
5 k1 = 0.5;
6 k2 = 0.5;
7 k3 = 5.0;
8 %condizioni iniziali: concentrazioni dei reagenti a t=0
9 A0 = 1.0;
10 B0 = 2.0;
11 %intervallo di integrazione: intervallo di tempo considerato
12 tmin = 0.0;
13 tmax = 100.0;
14 %%Cinetica esatta
15 Cexact0 = [A0 B0 0 0];
16 [Texact, Cexact]=ode45(@kinexact, [tmin, tmax], Cexact0, [], k1, k2, k3);
17 %grafico
18 figure(1)
19 plot(Texact, Cexact(:, 1), 'm') %cinetica di A
20 hold on
21 plot(Texact, Cexact(:, 2), 'r') %cinetica di B
22 plot(Texact, Cexact(:, 3), 'g') %cinetica di X
23 plot(Texact, Cexact(:, 4), 'k') %cinetica di C
24 axis([0 100 -0.5 2]);
25 title('Cinetica esatta')
26 legend('Cinetica di A', 'Cinetica di B', 'Cinetica di X',
27 'Cinetica di C');
28 %%Cinetica approssimata
29 Capp0 = [A0 B0 0];
30 [Tapp, Capp]=ode45(@kinsteady, [tmin, tmax], Capp0, [], k1, k2, k3);

```

```

31 figure(2)
32 plot(Tapp, Capp(:, 1), 'm') %cinetica di A
33 hold on
34 plot(Tapp, Capp(:, 2), 'r') %cinetica di B
35 plot(Tapp, Capp(:, 3), 'k') % cinetica di C
36 axis([0 100 -0.5 2]);
37 title('Cinetica approssimata con stato stazionario')
38 legend('Cinetica di A', 'Cinetica di B', 'Cinetica di C')

```

Confrontando i risultati relativi ai due sets di costanti cinetiche, si può osservare che nel primo caso, caratterizzato da un valore di  $k_3$  molto maggiore rispetto a quelli delle altre due costanti, si ha un ottimo accordo tra i dati ottenuti con l'approccio "completo" e con l'approssimazione dello stato stazionario. Al contrario, nel secondo caso,  $k_3$  è molto inferiore a  $k_1$  e a  $k_2$ ; questo provoca un accumulo dell'intermedio X nei primi istanti del processo e ciò, a sua volta, influisce sulla forma di  $c(t)$ . Tale fenomeno non è correttamente descritto dall'approssimazione dello stato stazionario e, pertanto, i risultati nel caso esatto e in quello approssimato saranno discordanti.