

**SCIENZA**  
**DEI MATERIALI**

Chimica Fisica



**Lezione XII**  
**Analisi Formale**

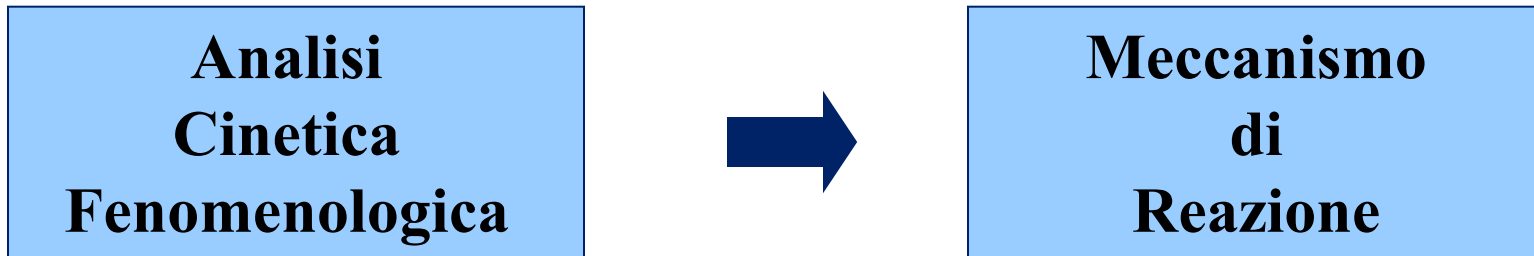
**Dr. Fabio Mavelli**

Dipartimento di Chimica  
Università degli Studi di Bari





# Analisi Cinetica Fenomenologica



Due sono gli approcci possibili:

- **Analisi Formale**
- **Analisi Empirica**



# Analisi Cinetica Formale

Viene assunto un meccanismo compatibile con l'equazione stechiometrica e dei valori iniziali delle costanti cinetiche.



Vengono calcolate le osservabili e confrontate con i dati sperimentali



Vengono minimizzati gli scostamenti fra gli andamenti calcolati e quelli sperimentali variando le costanti cinetiche (ottimizzazione)

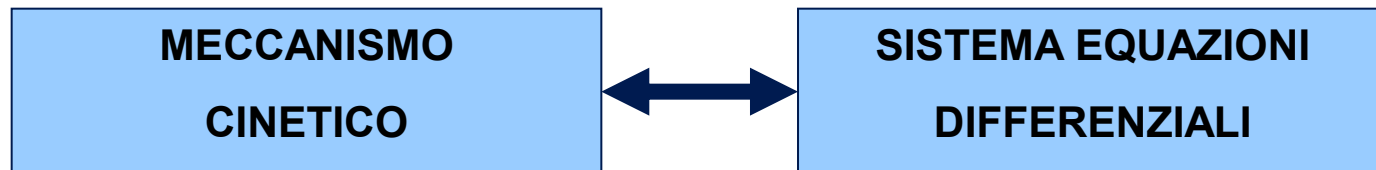


Se le curve teoriche ben riproducono gli andamenti delle osservabili allora il meccanismo resta convalidato insieme ai valori delle costanti cinetiche (costanti di *bestfit*)

# Analisi Cinetica Formale



Una volta scritto un meccanismo cinetico compatibile con l'equazione stechiometrica il secondo passo dell'analisi formale consiste nel tradurlo in un insieme di equazioni differenziali (ODE) da risolvere per ottenere l'andamento temporale delle concentrazioni in funzione del tempo.



# Il Sistema ODE



Il sistema di equazioni differenziali da risolvere avrà tante equazioni quante sono le specie chimiche coinvolte nel processo come descritto dal meccanismo proposto.

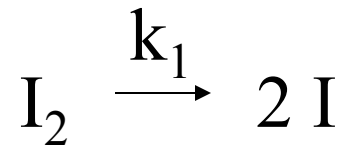
Per ogni specie chimica la derivata della concentrazione rispetto al tempo verrà eguagliata alla somma delle velocità di reazione degli stadi a cui tale specie prende parte moltiplicati per il rispettivo coefficiente stechiometrico preso con il segno (-), se si tratta di un reagente, o (+) nel caso si tratti di un prodotto\*.

\* di qui a poco verrà data una regola più generale per ottenere il sistema ODE

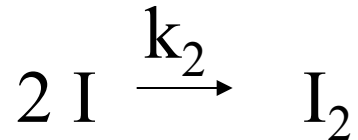
# Il Sistema ODE: esempio



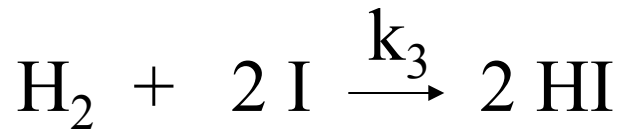
Si consideri per esempio il caso della formazione dell'acido iodidrico secondo il meccanismo:



$$r_1 = k_1 [\text{I}_2]$$



$$r_2 = k_2 [\text{I}]^2$$



$$r_3 = k_3 [\text{H}_2][\text{I}]^2$$

Le specie chimiche da considerare sono:  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{HI}$

# Il Sistema ODE: esempio



Avremo quindi un sistema ODE con 4 equazioni:

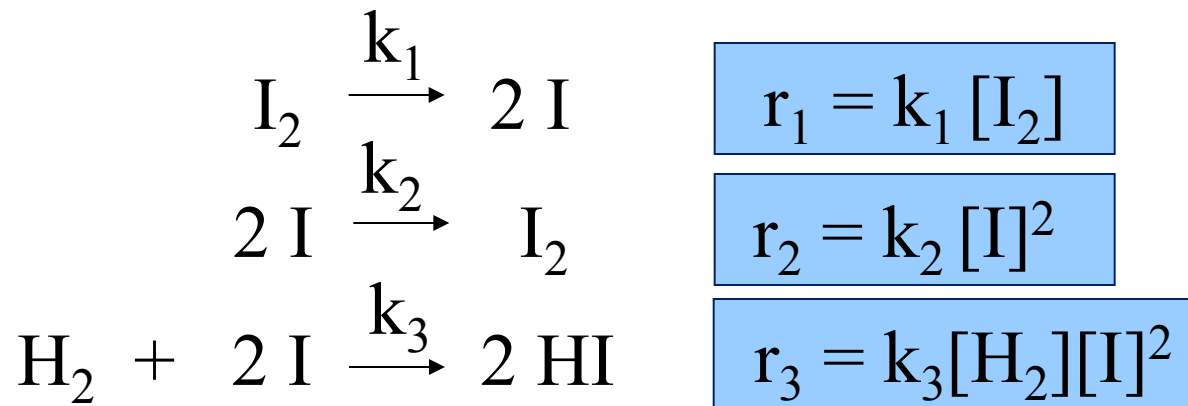
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[I_2]}{dt} = \dots \\ \frac{d[I]}{dt} = \dots \\ \frac{d[H_2]}{dt} = \dots \\ \frac{d[HI]}{dt} = \dots \end{array} \right.$$

tante quanto sono le specie introdotte dal meccanismo considerato.

# Il Sistema ODE: esempio



Per ogni specie vanno considerati come contributi positivi alla variazione della relativa concentrazione gli stadi in cui tale specie viene formata e negativi quelli in cui viene consumata:



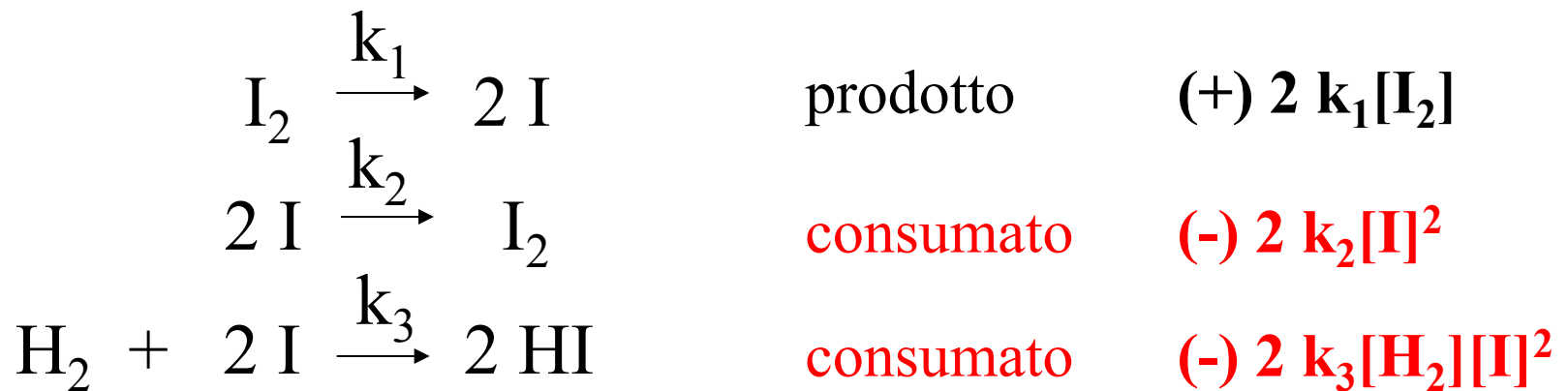
Consideriamo il caso dello Iodio atomico I.



# Il Sistema ODE: esempio



Lo iodio è coinvolto in tutti e tre gli stadi del meccanismo con un coefficiente stechiometrico pari a 2 e risulta rispettivamente:



$$\frac{d[I]}{dt} = +2r_1 - 2r_2 - 2r_3 = +2(k_1 [I_2]) - 2(k_2 [I]^2) - 2(k_3 [H_2] [I]^2)$$

# Il Sistema ODE: esempio



Lo iodio molecolare è invece coinvolto solo nei primi due stadi del meccanismo con un coefficiente stechiometrico pari a 1 e risulta rispettivamente:

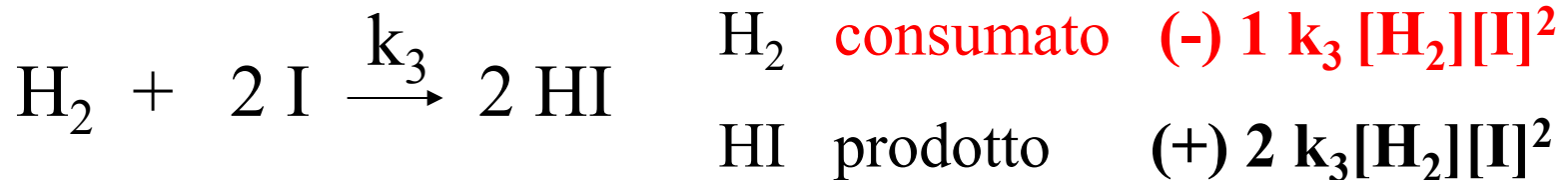


$$\frac{d[I_2]}{dt} = -r_1 + r_2 = -(k_1 [I_2]) + (k_2 [I]^2)$$

# Il Sistema ODE: esempio



Sia l'idrogeno molecolare  $H_2$  che l'acido iodidrico  $HI$  prendono parte solo all'ultimo stadio rispettivamente con un coefficiente stechiometrico unitario e come reagente il primo, e con coefficiente pari a due e come prodotto il secondo :



$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_3 [H_2][I]^2$$
$$\frac{d[HI]}{dt} = +2k_3 [H_2][I]^2$$

# Il Sistema ODE: esempio



Per cui il sistema ODE da risolvere risulta:

$$\begin{aligned}\frac{d[I_2]}{dt} &= -k_1[I_2] + k_2[I]^2 \\ \frac{d[I]}{dt} &= 2 \left( +k_1[I_2] - k_2[I]^2 - k_3[H_2][I]^2 \right) \\ \frac{d[H_2]}{dt} &= -k_3[H_2][I]^2 \\ \frac{d[HI]}{dt} &= +2k_3[H_2][I]^2\end{aligned}$$

# Equazioni di Conservazione



Se il sistema *non è aperto*, ossia non scambia materia con l'ambiente circostante, è possibile scrivere una o più equazione di conservazione della massa.

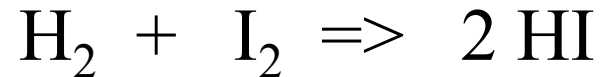
**Il numero totale di equazioni di conservazione della massa che possono essere scritte sono tante quante le specie atomiche che compaiono nell'equazione stechiometrica che descrive il processo.**

Nota Bene: Alcune di queste possono però risultare ridondanti.

# Equazioni di Conservazione



Nel caso della reazione di formazione dell'acido iodidrico



possono essere scritte due equazioni di conservazione una relativa agli atomi di Iodio ed un'altra relativa agli atomi di Idrogeno:

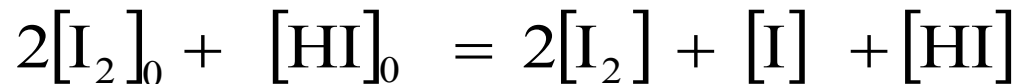
**Equazioni di  
conservazione  
della massa**

$$2[\text{I}_2]_0 + [\text{HI}]_0 = 2[\text{I}_2] + [\text{I}] + [\text{HI}]$$

$$2[\text{H}_2]_0 + [\text{HI}]_0 = 2[\text{H}_2] + [\text{HI}]$$



Le due equazioni di conservazione scritte per il processo di formazione dell'acido iodidrico altro non sono che la forma macroscopica del principio di conservazione di massa per la reazione chimica: *“il numero di atomi che prende parte ad una reazione chimica deve restare costante prima e dopo la reazione”*, espresso per unità di volume per il sistema chimico reagente.



L'equazione precedente afferma infatti che il valore di concentrazione degli atomi di Iodio al tempo  $t=0$  deve mantenersi costante durante tutto il processo. Si noti infatti come solo le grandezze sulla destra del segno uguale dipendano dal tempo



**Equazioni di  
conservazione  
della massa**

$$2[I_2]_0 + [HI]_0 = 2[I_2] + [I] + [HI]$$

$$2[H_2]_0 + [HI]_0 = 2[H_2] + [HI]$$

Le equazioni di conservazione non sono delle equazioni in più ma possono essere ottenute dal sistema ODE. Infatti, derivando rispetto al tempo le equazioni di conservazione della massa:

$$0 = 2 \frac{d[I_2]}{dt} + \frac{d[I]}{dt} + \frac{d[HI]}{dt}$$
$$0 = 2 \frac{d[H_2]}{dt} + \frac{d[HI]}{dt}$$

si ottengono delle relazioni fra le derivate delle concentrazioni che devono essere soddisfatte dalle equazioni differenziali





Ad esempio verifichiamo l'equazione di conservazione:

$$0 = 2 \frac{d[H_2]}{dt} + \frac{d[HI]}{dt}$$

dal sistema ODE si ottiene

$$2 \frac{d[H_2]}{dt} = -2(k_3[H_2][I]^2)$$
$$\frac{d[HI]}{dt} = +2k_3[H_2][I]^2$$

e sommando si ha:

$$2 \frac{d[H_2]}{dt} + \frac{d[HI]}{dt} =$$
$$-2(k_3[H_2][I]^2) + 2k_3[H_2][I]^2 = 0$$

Nota Bene: le equazioni di conservazione possono anche essere usate per verificare l'esattezza del sistema ODE.

# Uso delle eq. di conservazione



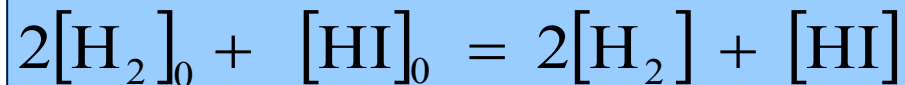
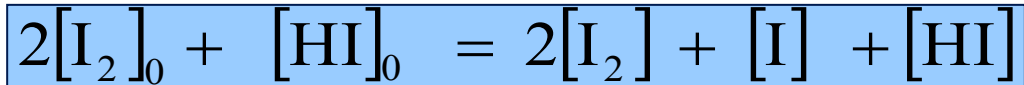
E' quindi possibile scegliere fra le equazioni differenziali e quelle di conservazione di massa quali utilizzare per la soluzione del sistema.



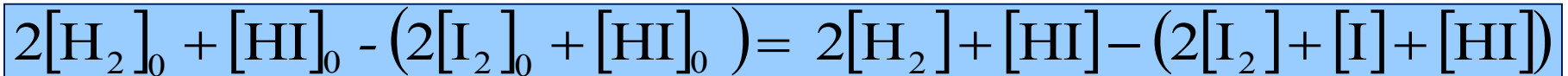
Solitamente le equazioni di conservazione vengono utilizzate per eliminare alcune variabili e ridurre il numero di equazione nel sistema ODE.

---

Ad esempio nel caso della formazione dell'acido iodidrico esprimeremo  $[HI]$  e  $[H_2]$  in funzione di  $[I]$  e  $[I_2]$



Sottraendo la prima equazione alla seconda si ottiene:



che permette di ottenere  $[\text{H}_2]$  in funzione di  $[\text{I}]$  e  $[\text{I}_2]$

$$[\text{H}_2] = ([\text{H}_2]_0 - [\text{I}_2]_0) + \left( [\text{I}_2] + \frac{[\text{I}]}{2} \right)$$

e sostituita nella seconda permette di ricavare  $[\text{HI}]$  in funzione di  $[\text{I}]$  e  $[\text{I}_2]$



$$[\text{HI}] = 2[\text{H}_2]_0 + [\text{HI}]_0 - 2 \left\{ ([\text{H}_2]_0 - [\text{I}_2]_0) + \left( [\text{I}_2] + \frac{[\text{I}]}{2} \right) \right\}$$

che semplificata da:

$$[\text{HI}] = [\text{HI}]_0 + 2([\text{I}_2]_0 - [\text{I}_2]) - [\text{I}]$$

che permette di ottenere  $[\text{H}_2]$  in funzione di  $[\text{I}]$  e  $[\text{I}_2]$



Per cui il sistema ODE viene ridotto a due equazioni nelle variabili dipendenti  $[I]$  e  $[I_2]$ :

$$\begin{aligned}\frac{d[I_2]}{dt} &= -k_1[I_2] + k_2[I]^2 \\ \frac{d[I]}{dt} &= 2 + k_1[I_2] + \\ &\quad - 2 \left\{ k_2 + k_3 \left[ ([H_2]_0 - [I_2]_0) + \left( [I_2] + \frac{[I]}{2} \right) \right] \right\} [I]^2\end{aligned}$$

con in più le due equazioni di conservazione

$$[H_2] = ([H_2]_0 - [I_2]_0) + \left( [I_2] + \frac{[I]}{2} \right)$$

$$[HI] = [HI]_0 + 2([I_2]_0 - [I_2]) - [I]$$

# Equazioni Differenziali



Si definisce equazione differenziale un'equazione che metta in relazione una funzione con le sue derivate.

Un'equazione differenziale si dice ordinaria se vi compaiono derivate rispetto ad una sola variabile

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -k \cdot x(t)$$

un'equazione differenziale si dice alle derivate parziali se sono presenti delle derivate parziali

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

# Equazioni Differenziali ordinarie



Un'equazione differenziale ordinaria si dice di ordine N se N è il massimo ordine della derivata fatta rispetto alla variabile indipendente.

equazione differenziale ordinaria del  
second'ordine

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -k \cdot x(t)$$

equazione differenziale ordinaria del  
primo'ordine

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]^2$$

# Sistemi di equazioni differenziali



ODE

Un sistema di equazioni differenziali si definisce ordinario (sistema ODE) se è formato solo da equazioni differenziali ordinarie.

Un sistema di equazioni differenziali ordinario con equazioni differenziali di ordine superiore al primo può essere sempre ricondotto ad un sistema del prim'ordine.

PDE

Un sistema di equazioni differenziali si definisce alle derivate parziali (sistema PDE) se è formato da equazioni differenziali alle derivate parziali.





Un generico sistema di equazioni differenziali ordinario del prim'ordine viene detto in forma esplicita se può essere rappresentato con la seguente scrittura:

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{y}' = \mathbf{f}(\mathbf{y}, t) \iff \begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = y'_1 = f_1(y_1 \dots y_n, t) \\ \frac{dy_2}{dt} = y'_2 = f_2(y_1 \dots y_n, t) \\ \vdots \\ \frac{dy_n}{dt} = y'_n = f_n(y_1 \dots y_n, t) \end{cases}$$

infatti sono in forma esplicita le derivate rispetto alla variabile indipendente  $t$  delle funzioni incognite  $y_i(t)$ .

# Sistemi ODE Autonomi



Un generico sistema di equazioni differenziali ordinario viene detto autonomo se la variabile indipendente  $t$  non compare mai esplicitamente nelle equazioni:

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{y}' = \mathbf{f}(\mathbf{y})$$

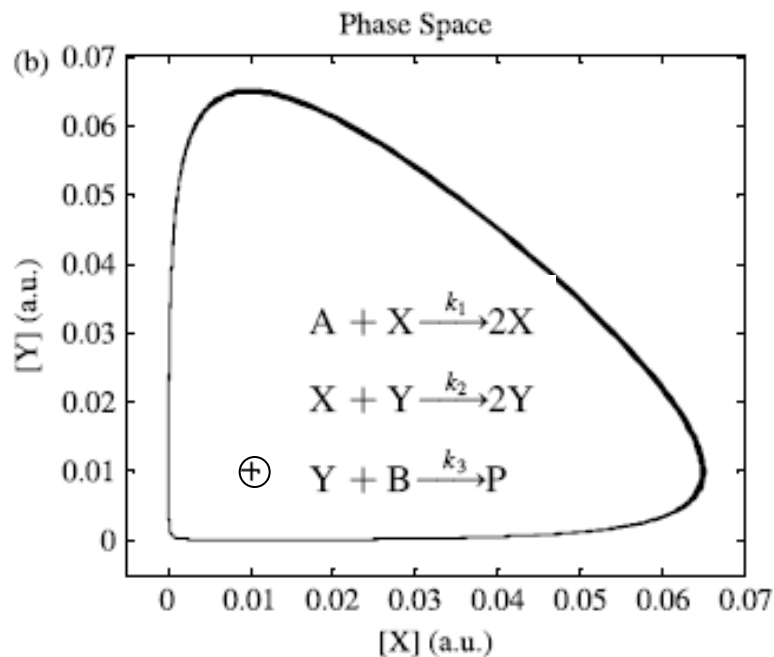
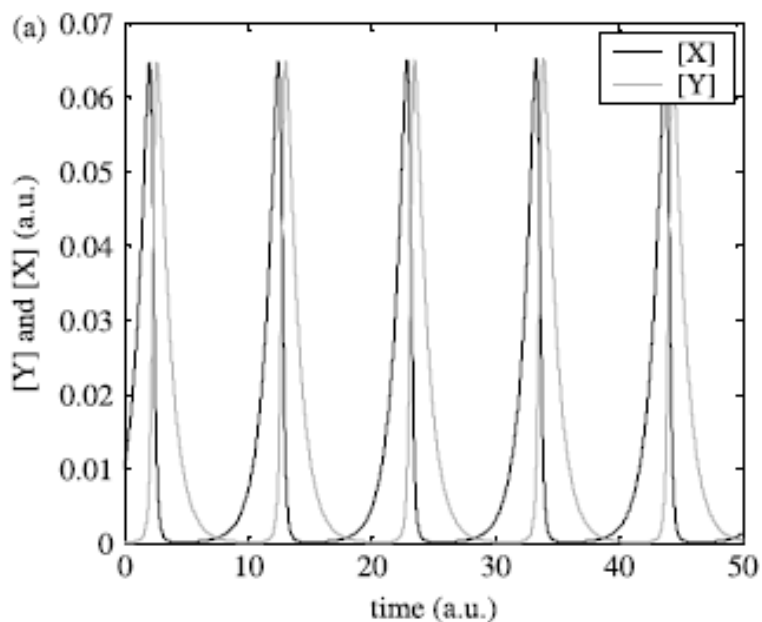
Nei sistemi autonomi è sempre possibile eliminare la variabile indipendente dalle equazioni:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = f_1(y_1, y_2) \\ \frac{dy_2}{dt} = f_2(y_1, y_2) \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \frac{dy_1}{dy_2} = \frac{f_1(y_1)}{f_2(y_2)} \end{cases}$$

# Spazio della Fasi



Lo spazio delle fasi rappresenta un diagramma in cui su ogni asse viene riportata la concentrazione di una specie reagente. Un punto all'interno dello spazio rappresenta quindi uno stato del sistema.



# Soluzione Sistemi ODE



Risolvere analiticamente un sistema di equazioni differenziali significa trovare  $n$  funzioni  $y_i(t)$  ( $i=1,2,\dots,n$ ), le cui derivate prime calcolate rispetto a  $t$  soddisfino le equazioni del sistema.

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = y'_1 = f_1(y_1, t) \\ \frac{dy_2}{dt} = y'_2 = f_2(y_2, t) \\ \vdots \\ \frac{dy_n}{dt} = y'_n = f_n(y_n, t) \end{cases}$$

ad esempio:

$$\frac{dy}{dt} = -ky$$

$$y(t) = y_0 e^{-kt}$$

$$\frac{d}{dt} y(t) = \frac{d}{dt} (y_0 e^{-kt}) = y_0 \frac{d}{dt} (e^{-kt}) = y_0 (-k e^{-kt}) = -k(y_0 e^{-kt}) = -ky(t)$$

# Soluzione Sistemi ODE



Affinché le soluzioni  $y_i(t)$  siano determinate univocamente sono, però, necessarie delle ulteriori equazioni.

## Problema dei valori iniziali

si impone che le soluzioni assumano particolari valori al tempo  $t = 0$

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = y' = \mathbf{f}(\mathbf{y}, t) \\ \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}_0 \end{cases}$$

## Problema dei valori al contorno

si impone che le soluzioni assumano dei particolari valori agli estremi dell'intervallo di definizione di  $t$ .

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = y' = \mathbf{f}(\mathbf{y}, t) \\ \mathbf{y}(\hat{t}) = \hat{\mathbf{y}} \end{cases}$$

# Sistemi ODE Cinetici



Nel caso di sistemi chimici reagenti omogenei, a temperatura costante, i sistemi ODE da risolvere per ottenere l'evoluzione temporale delle osservabili del processo sono:

**sistemi di equazioni  
differenziali ordinarie  
del prim'ordine  
autonomi  
di tipo algebrico  
a coefficienti costanti**

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1 y_2 - k_2 y_1^2 + k_4 y_3 \\ \frac{dy_2}{dt} = +k_1 y_1 y_2 - k_3 y_2 \\ \frac{dy_3}{dt} = +k_2 y_1^2 + k_3 y_2 - k_4 y_3 \end{cases}$$

che vengono risolti imponendo le condizioni iniziali.

# Sistemi ODE Cinetici



Nel caso di sistemi chimici reagenti disomogenei, a temperatura costante, i sistemi ODE da risolvere per ottenere l'evoluzione temporale delle osservabili del processo sono:

sistemi di equazioni differenziali alle derivate parziali

$$\frac{\partial[C](x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [C](x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial[C](x, t)}{\partial x} - k[C](x, t)$$

$$\frac{\partial[P](x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [P](x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial[P](x, t)}{\partial x} + k[C](x, t)$$

L'equazione precedente descrive l'evoluzione temporale di un sistema disomogeneo monodimensionale in presenza di moto convettivo con la specie C che si trasforma in P:  $C \rightarrow P$ .

# Soluzione del Sistema ODE



Risolvere un sistema ODE significa trovare delle funzioni della variabile  $t$  (tempo), le cui derivate fatte rispetto a  $t$  soddisfino il sistema ODE.

Le soluzioni possono essere:

- **Analitiche**: si ottengono le soluzioni esatte del problema ossia le espressioni analitiche delle funzioni cercate,
- **Approssimate**: si ottengono soluzioni analitiche di un sistema ODE semplificato sulla base di alcune ragionevoli approssimazioni
- **Numeriche**: in questo caso si ottengono coppie di valori concentrazione tempo che soddisfano il sistema ODE.