

Concentrazioni in funzione del tempo

In pratica più che la dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni spesso interessa la dipendenza delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo.

Tale dipendenza può essere ottenuta a partire dall'equazione cinetica facendo uso di metodi dell'analisi matematica, in particolare delle equazioni differenziali. **Equazioni differenziali**

Un'equazione differenziale è un'equazione in cui compaiono la variabile indipendente x , una variabile dipendente $y=y(x)$ e le sue derivate fino ad un certo ordine che determina l'ordine dell'equazione differenziale stessa: primo ordine, secondo,..

A differenza di un'equazione algebrica la soluzione di un'equazione differenziale non è un numero ma una funzione $y=y(x)$.

Ad esempio, l'equazione algebrica

$$2x+4=0$$

ha soluzione $x=-2$ e infatti sostituendo tale valore di x :

$$2(-2)+4=0 \Rightarrow 0=0$$

Invece l'equazione differenziale

$$y'-2x=0 \quad \text{equazione differenziale del primo ordine}$$

Ha come soluzione la funzione $y(x)=x^2$ e infatti:

$$d/dx(x^2)-2x=0 \Rightarrow 2x-2x=0 \Rightarrow 0=0$$

Quasi tutte le equazioni fondamentali della fisica corrispondono ad equazioni differenziali, ad esempio l'equazione di Newton, $F=ma$, o l'equazione di Schrodinger.

In particolare, ricordando che l'accelerazione è la derivata seconda dello spostamento x rispetto al tempo, l'equazione di Newton può essere scritta

$$F=m \, d^2x/dt^2 \quad \text{equazione differenziale del secondo ordine}$$

e conoscendo la forza F che agisce su un corpo se si risolve l'equazione differenziale si determina $x(t)$ cioè la traiettoria della particella

Reazioni del primo ordine

Si consideri la reazione del primo ordine:



dalla definizione di velocità istantanea si ha:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Questa è un'equazione differenziale del primo ordine ed ha come soluzione una funzione $[A]=f(t)$, t è la variabile indipendente e $[A]$ quella dipendente. Per risolverla la riscriviamo come:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

E poi possibile integrare entrambi i membri tenendo conto che a $t=0$ la concentrazione iniziale di A è $[A]=[A]_0$:

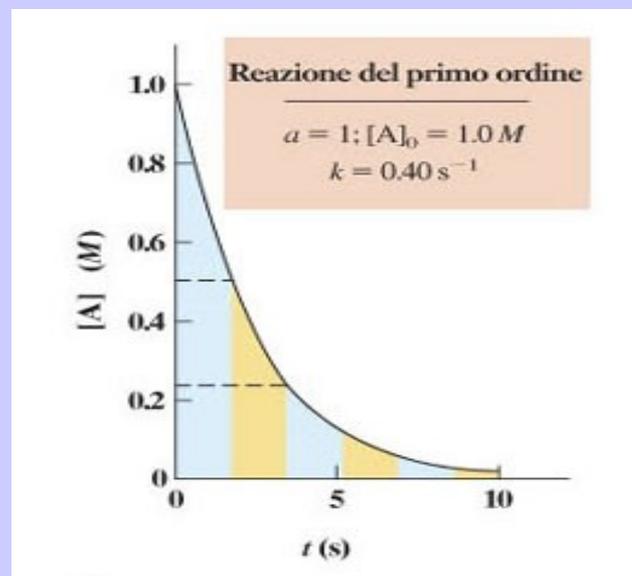
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$[A]_t = f(t) = [A]_0 e^{-kt}$$

$$-\left[\ln[A] \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = k \left[t \right]_0^t$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$



Reazioni del secondo ordine

Si consideri sempre la reazione:



che però ora è del secondo ordine:

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

dalla definizione di velocità istantanea si ha:

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

Questa è ancora un'equazione differenziale del primo ordine. Per risolverla la riscriviamo come prima nella forma:

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

E poi possibile integrare entrambi i membri tenendo conto che a $t=0$ la concentrazione iniziale di A è $[A]=[A]_0$:

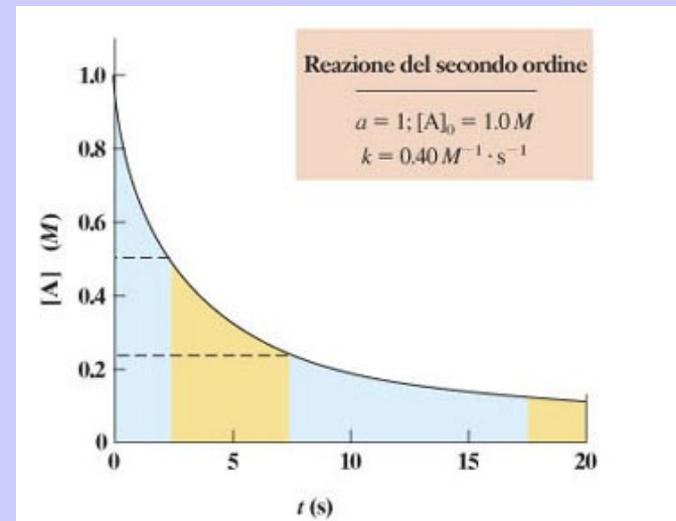
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A](t) = \frac{1}{1/[A]_0 + kt}$$

$$\left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = k[t]_0^t$$

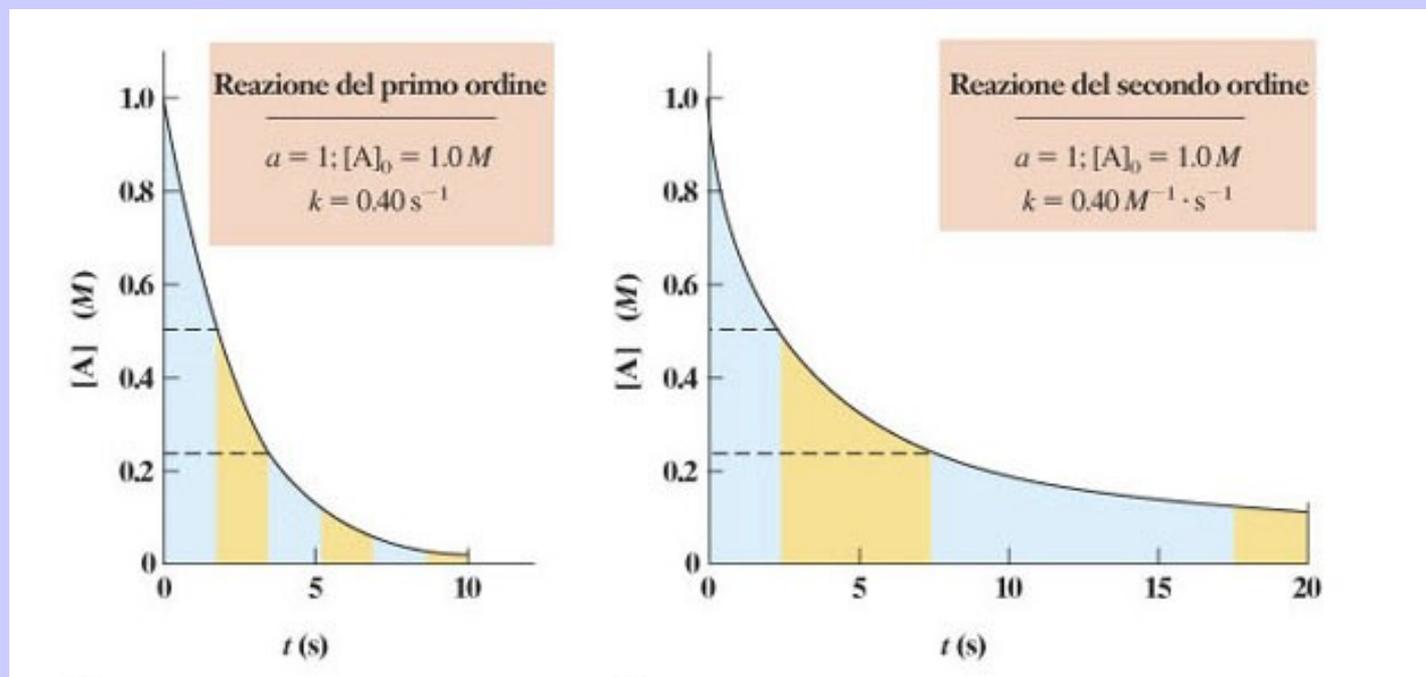
$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



In entrambi i casi la dipendenza di $[A]$ da t è simile: a $t=0$ $[A]=[A]_0$, il valore iniziale, e all'aumentare di t la concentrazione diminuisce e tende a zero per t elevati.

Nel caso del primo ordine la diminuzione è più rapida

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt} \qquad [A](t) = \frac{1}{1/[A]_0 + kt}$$



Le equazioni precedenti hanno tre variabili, $[A]_t$, t e k mentre $[A]_0$ in genere è nota, e possono essere sfruttate per:

1) Nota k , calcolare al tempo t la concentrazione $[A]_t$

2) Nota $[A]_t$ al tempo t , calcolare k

2) Nota k , calcolare il t al quale la concentrazione di A è $[A]_t$

Esempio- La decomposizione di N_2O_5 in NO_2 e O_2 è una reazione del primo ordine con $k=4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 45°C . Se la concentrazione iniziale di N_2O_5 è $1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, qual è la concentrazione di N_2O_5 dopo 825 secondi?



$$\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[N_2O_5]_t}{0,0165} = -4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 825 \text{ s}$$

$$\frac{[N_2O_5]}{0,0165} = e^{-0,396} = 0,673$$

$$[N_2O_5] = 0,0165 \text{ mol/l} \times 0,673 = 0,0111 \text{ mol/l}$$

Tempo di dimezzamento

Il tempo di dimezzamento o emivita di un reagente in una reazione è il tempo necessario affinché la concentrazione di quel reagente si riduca alla metà del valore iniziale. Più lungo è il tempo di emivita e più lenta è la reazione. E' molto usato nelle reazioni del primo ordine.

$t_{1/2}$: t al quale $[A]_t = [A]_0/2$

Per una reazione del primo ordine:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Indipendente dalla concentrazione

Solo per una reazione del 1° ordine