

Chimica & Matematica

Franco Cardin *Giorgio J. Moro*

versione 21 Maggio 2007

Capitolo 1

Cinetica chimica, meccanica classica ed equazioni differenziali ordinarie

1.1 Cinetica chimica e leggi cinetiche

La dinamica delle trasformazioni (reazioni) chimiche costituisce l'oggetto di studio della cinetica chimica. A tale scopo si utilizzano metodologie di diversa natura, che possono essere catalogate in riferimento al livello utilizzato nella descrizione, e precisamente

- **descrizione macroscopica,**
- **descrizione molecolare (o microscopica).**

La descrizione macroscopica della cinetica chimica fa riferimento a proprietà macroscopicamente misurabili quali le concentrazioni. Viene quindi a costituire un settore particolare della **termodinamica di non-equilibrio** la quale analizza l'evoluzione temporale dei sistemi macroscopici. Questa sezione sarà dedicata alla descrizione macroscopica dei fenomeni cinetici, mentre la descrizione molecolare verrà esaminata successivamente.

Per semplificare l'analisi, normalmente si considera il sistema reattivo sotto le seguenti condizioni:

- 1) sistema chiuso ed omogeneo,
- 2) in condizioni isoterme ad una fissata temperatura T ,
- 3) ed in condizioni di equilibrio meccanico (normalmente a volume V fissato).

In tal modo non è necessario tener conto dei processi di trasferimento di materia e di calore. La realizzazione pratica di un tale sistema si ottiene con un

reattore (con volume dato) termostato alla data temperatura e sottoposto ad agitazione meccanica che ne assicuri l'omogeneità. I parametri fondamentali della descrizione cinetica sono le concentrazioni

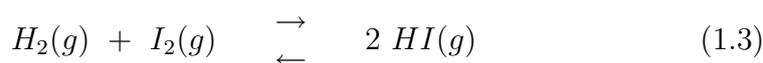
$$[\alpha] := n_\alpha/V \quad (1.1)$$

delle varie specie α coinvolte nella reazione (n_α è il numero di moli della specie nel sistema). Ovviamente tali concentrazioni vanno considerate come funzioni del tempo t , e si usa la notazione

$$[\alpha]_t \quad (1.2)$$

per evidenziarne la dipendenza temporale. Risulta conveniente considerare sistemi a volume costante, poichè in tal modo la dipendenza temporale della concentrazione $[\alpha]_t$ è determinata solamente da variazioni del numero di moli n_α della specie in questione. E' da sottolineare che, nel caso di fasi condensate a pressione costante (ed a temperatura costante, secondo le precedenti ipotesi), durante il decorso della reazione normalmente si hanno variazioni trascurabili del volume del sistema reattivo. Ne consegue una sostanziale equivalenza delle trattazioni a pressione costante o a volume costante.

Per introdurre le metodologie atte a descrivere la cinetica macroscopica, in questa sezione consideriamo un sistema modello in cui sia presente **una unica reazione** con reagenti e prodotti a **concentrazioni misurabili macroscopicamente** (la generalizzazione ad un sistema con più reazioni verrà esaminata in una successiva sezione). Ad esempio si potrebbe considerare la reazione di formazione di acido iodidrico in fase gassosa



Nel sistema potrebbero essere presenti altre specie chimiche senza che siano coinvolte nel processo chimico affinché sia assicurata la condizione che sia presente una sola reazione chimica. Per trattare in maniera generica il sistema reattivo, introduciamo la seguente rappresentazione simbolica della reazione chimica



dove C e D indicano i prodotti di reazione con coefficienti stechiometrici rispettivamente ν_C e ν_D (**positivi**), mentre A e B denotano i reagenti con coefficienti stechiometrici ν_A e ν_B **negativi** per convenzione. Tale convenzione permette di formulare le leggi di conservazione dettate dalla stechiometria

come uguaglianza dei rapporti tra variazioni del numero di moli e coefficiente stechiometrico di due specie α e β

$$\frac{\Delta n_\alpha}{\nu_\alpha} = \frac{\Delta n_\beta}{\nu_\beta} \quad (1.5)$$

indipendentemente dalla loro identificazione come prodotti o reagenti. In definitiva, per fissate condizioni termodinamiche (T, V) , una descrizione completa della cinetica della reazione modello richiede la determinazione delle quattro funzioni temporali che descrivono l'evoluzione delle concentrazioni delle specie reattive di eq. (1.4)

$$[A]_t \quad [B]_t \quad [C]_t \quad [D]_t \quad (1.6)$$

Convenzionalmente in cinetica chimica si sceglie l'origine dell'asse temporale ($t = 0$) in corrispondenza dell'inizio dell'evento reattivo, ad esempio all'atto del mescolamento dei reagenti. In linea di principio la dipendenza temporale di tali concentrazioni è misurabile, in situ con tecniche spettroscopiche, oppure con tecniche analitiche convenzionali su campioni estratti dal sistema a tempi diversi (e senza perturbare significativamente l'ambiente di reazione).

Il bilancio stechiometrico della reazione, che impone il vincolo eq. (1.5) per le variazioni del numero di moli delle specie chimiche, permette di ridurre ad uno il numero di funzioni temporali incognite. Come per l'analisi termodinamica degli equilibri di reazione, è conveniente far riferimento al **grado di avanzamento** $\xi(t)$ (dipendente dal tempo nel caso della descrizione cinetica), definito come variazione del numero di moli di una specie rispetto allo stato iniziale, scalato secondo il coefficiente stechiometrico della specie

$$\xi(t) := \frac{n_\alpha(t) - n_\alpha(0)}{\nu_\alpha} \quad (1.7)$$

con $\xi(0) = 0$. Data la legge di conservazione (1.5), il grado di avanzamento viene ad essere indipendente dalla scelta della specie α di riferimento. Incidentalmente, il grado di avanzamento può essere interpretato come la variazione, rispetto allo stato iniziale, del numero di moli di un ipotetico prodotto di reazione con coefficiente stechiometrico unitario. La definizione (1.7) di grado di avanzamento può essere utilizzata per specificare il valore istantaneo del numero di moli delle diverse specie

$$n_\alpha(t) = n_\alpha(0) + \nu_\alpha \xi(t) \quad (1.8)$$

Introducendo la concentrazione riferita al grado di avanzamento

$$c(t) := \xi(t)/V \quad (1.9)$$

con $c(0) = 0$, la dipendenza temporale delle diverse concentrazioni è data come

$$[\alpha]_t = [\alpha]_0 + \nu_\alpha c(t) \quad (1.10)$$

dove $[\alpha]_0$ sono le concentrazioni iniziali. In definitiva è sufficiente specificare la dipendenza temporale della concentrazione $c(t)$ riferita al grado di avanzamento affinché l'evoluzione del processo cinetico risulti determinato attraverso le concentrazioni delle diverse specie chimiche.

Finora abbiamo seguito una metodologia descrittiva (a livello macroscopico) del fenomeno cinetico, utilizzando solo le ovvie leggi di conservazione dettate dalla stechiometria di reazione. A questo punto si pone una esigenza di tipo costruttivo per rispondere alla domanda: siamo in grado di individuare una appropriata struttura formale (equazione intesa in senso generale) che permetta di calcolare la dipendenza temporale della funzione incognita $c(t)$? Come in altri ambiti scientifici, per rispondere ad una tale domanda si focalizza l'attenzione sulla velocità del processo. Nel caso specifico si introduce la **velocità di reazione** definita come derivata temporale della concentrazione riferita al grado di avanzamento

$$v(t) := \frac{dc(t)}{dt} \quad (1.11)$$

a sua volta dipendente dal tempo. E' da notarsi che, in accordo con eq. (1.10) la velocità di reazione può essere calcolata sulla base della variazione temporale della concentrazione di una qualsiasi specie, tenuto conto del corrispettivo coefficiente stechiometrico

$$v(t) = \frac{1}{\nu_\alpha} \frac{d[\alpha]_t}{dt} \quad (1.12)$$

Si assume che la velocità di reazione, per fissate condizioni termodinamiche (T, V) ed ambiente di reazione determinato ad esempio dalla presenza di solventi o altre specie non reattive, dipenda solo dalle concentrazioni istantanee dei reagenti e dei prodotti

$$v(t) = f([A]_t, [B]_t, [C]_t, [D]_t) \quad (1.13)$$

attraverso una funzione f delle concentrazioni, detta **legge cinetica**, caratteristica della reazione in esame. Tale assunzione, che rappresenta un postulato sul piano metodologico, equivale ad escludere **effetti di memoria** sulla velocità di reazione: la velocità di trasformazione ad un certo istante viene a dipendere dalle concentrazioni allo stesso istante e non nei tempi precedenti. Supposta data la legge cinetica, possiamo utilizzare eq. (1.10) per

specificare le concentrazioni delle specie chimiche in termini della funzioni incognita $c(t)$, così ottenendo da eq. (1.13)

$$\frac{dc(t)}{dt} = f([A]_0 + \nu_A c(t), [B]_0 + \nu_B c(t), [C]_0 + \nu_C c(t), [D]_0 + \nu_D c(t)) \quad (1.14)$$

Per fissate concentrazioni iniziali, il termine a destra dell'uguaglianza di eq. (1.14) viene a rappresentare una funzione, nel seguito indicata con $F(c)$, della concentrazione $c = c(t)$ ad una dato istante. In definitiva la concentrazione incognita deve obbedire all'equazione

$$\dot{c}(t) = F(c(t)) \quad (\text{si usa la notazione standard : } \dot{c}(t) := \frac{d}{dt}c(t)) \quad (1.15)$$

che costituisce una **equazione differenziale ordinaria** del primo ordine con $c(0) = 0$ come condizione iniziale. Come unico ingrediente appare la funzione $F(c)$ che risulta determinato una volta nota la legge cinetica e le concentrazioni iniziali.

• **Digressione: metodo della separazione delle variabili**

L'equazione differenziale (1.15), che è del *primo* ordine (compare infatti solo la derivata *prima* dell'incognita $c(t)$) e a valori nei *numeri reali* \mathbb{R} , con generico dato iniziale $c(t_0) = c_0$, si risolve col seguente cosiddetto metodo di 'separazione di variabili'. Supponiamo inizialmente che $F(c_0) \neq 0$, in caso contrario, si ha che c_0 è un *equilibrio* per l'equazione differenziale in studio: la nostra equazione è in tal caso risolta dalla *quiete*: $c(t) \equiv c_0, \forall t \in \mathbb{R}$. Fissiamo le idee: sia $F(c_0) > 0$ e inoltre sia $F(c) \neq 0$ (cioè: $F(c) > 0$), $\forall c > c_0$. L'equazione differenziale ci dice che la soluzione del nostro problema ai valori iniziali soddisfa $\dot{c}(t) = F(c(t)) > 0$, dunque la funzione (che ancora non conosciamo esplicitamente!)

$$[t_0, +\infty) \ni t \longmapsto c(t) \in \mathbb{R} \quad (1.16)$$

stabilisce una corrispondenza biunivoca, più esattamente, un *diffeomorfismo globale* di $[t_0, +\infty)$ con la sua immagine in \mathbb{R} . Scriviamo (possiamo farlo)

$$\frac{\dot{c}(t)}{F(c(t))} = 1 \quad (1.17)$$

e integriamo membro a membro tra t_0 e generico $t > t_0$:

$$\int_{t_0}^t \frac{\dot{c}(t')}{F(c(t'))} dt' = t - t_0. \quad (1.18)$$

Naturalmente questo integrale non lo sappiamo calcolare direttamente, proprio perché utilizza esattamente la nostra incognita $c(t)$, ma, dato che è un

diffeomorfismo, utilizziamo $c(t)$ stesso per realizzare un *cambio di variabile d'integrazione*¹: dunque, integriamo rispetto alla variabile c e non più rispetto a t ,

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{F(c')} dc' = t - t_0. \quad (1.19)$$

Indichiamo con $G(c)$ la primitiva del primo membro: l'*inversione della funzione* così costruita $G(c) - G(t_0) = t - t_0$ fornirà la soluzione cercata $t \mapsto c(t)$ del nostro problema.

Esempio: $\dot{c} = c^2$, $c(0) = 1$. $\int_0^t \frac{\dot{c}(t')}{c^2(t')} dt' = t$, $\int_1^c \frac{1}{(c')^2} dc' = t$, $1 - \frac{1}{c} = t$, infine: $c(t) = \frac{1}{1-t}$. Si noti che in questo esempio la soluzione $c(t)$ tende all' ∞ in tempi finiti, per $t \rightarrow 1$.

• **(fine digressione)**

Più generali metodologie matematiche per affrontare con un sufficiente grado di generalità il problema delle equazioni differenziali ordinarie saranno presentate nelle prossime sezioni. E' da aggiungere che l'equazione differenziale può essere specificata per la dipendenza temporale della concentrazione $[\alpha]_t$ di una qualsiasi specie. Infatti utilizzando la corrispondenza espressa da eq. (1.10), la precedente equazione differenziale è trascritta come

$$\frac{d[\alpha]_t}{dt} = G([\alpha]_t) \quad (1.20)$$

vale a dire una equazione differenziale dello stesso tipo di eq. (1.15) ma specificata con una differente funzione

$$G([\alpha]_t) = \nu_\alpha F\left(\frac{[\alpha]_t - [\alpha]_0}{\nu_\alpha}\right) \quad (1.21)$$

e la condizione iniziale data da $[\alpha]_0$.

Dovrebbe essere evidente l'importanza di conoscere le leggi cinetiche per le reazioni chimiche di interesse: se sono note, le corrispondenti equazioni differenziali ordinarie risultano specificate ed in linea di principio si possono formulare delle previsioni sul decorso delle reazioni. L'unica informazione nota a priori sulla legge cinetica è costituita dal vincolo che in condizioni di equilibrio la velocità di reazione si deve annullare. Quindi, se indichiamo con $[\alpha]_{eq}$ le concentrazioni di equilibrio (che devono soddisfare al vincolo

¹Richiamiamo il teorema. Sia $[x_0, x_1] \ni x \mapsto \tilde{y}(x) \in [y_0, y_1]$ un diffeomorfismo (cioè una corrispondenza biunivoca differenziabile con continuità e avente l'inversa pure differenziabile) allora: $\int_{y_0}^{y_1} f(y) dy = \int_{x_0}^{x_1} f(\tilde{y}(x)) \frac{d\tilde{y}}{dx}(x) dx$.

termodinamico imposto dalla costante di equilibrio), allora la legge cinetica eq.(1.13) deve essere tale che

$$f([A]_{eq}, [B]_{eq}, [C]_{eq}, [D]_{eq}) = 0 \quad (1.22)$$

Oltre a tale vincolo, non sono disponibili principi generali che permettano di determinare la forma funzionale della legge cinetica. Solo la descrizione molecolare (sviluppata in una sezione successiva) o l'analisi dei dati sperimentali permettono di individuare la forma della legge cinetica. Rimanendo al livello della descrizione empirica di tipo macroscopico, si possono introdurre specifiche forme per la legge cinetica considerando la particolare categoria delle **reazioni irreversibili**, rappresentate come



e che procedono fino alla scomparsa (intesa come concentrazione non rilevabile macroscopicamente) di almeno uno dei reagenti. Tale situazione si realizza quando la costante di equilibrio termodinamico raggiunge valori così elevati, da imporre che la concentrazione di almeno uno dei reagenti debba essere trascurabile. Per le reazioni irreversibili, si rileva empiricamente che la legge cinetica può assumere una forma semplice: **spesso** (ma non necessariamente) la velocità di reazione è proporzionale a potenze delle concentrazioni dei reagenti, vale a dire

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \quad (1.24)$$

dove m_A (m_B) è detto **ordine di reazione** del reagente A (del reagente B), mentre $m = m_A + m_B$ è detto ordine di reazione globale della reazione. Il coefficiente di proporzionalità k , detto **costante cinetica** o **costante di velocità** viene a dipendere dalle condizioni termodinamiche del sistema (principalmente dalla temperatura). Nella tabella 1.1 sono riportati alcuni esempi di reazioni irreversibili in fase gassosa per le quali l'ordine di reazione è definito, e quindi la legge cinetica si conforma alla precedente forma funzionale. Da notarsi che non esiste alcuna ovvia relazione tra gli ordini di reazione ed i coefficienti stechiometrici. D'altra parte ciò dovrebbe risultare ovvio nella misura in cui i coefficienti stechiometrici non sono univocamente definiti, mentre gli ordini di reazioni (se esistono) hanno il significato di parametri sperimentalmente determinabili. E' da sottolineare che eq. (1.24) non deve essere intesa come una regola, nel senso che esistono frequenti eccezioni. Un esempio è la reazione di formazione di acido bromidrico



che segue la legge cinetica

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \quad (1.26)$$

dove k e k' sono delle costanti. In questo caso l'ordine di reazione è definito solo rispetto all'idrogeno molecolare, mentre non è assicurata la proporzionalità rispetto ad una potenza della concentrazione di bromo molecolare. Inoltre la velocità di reazione viene a dipendere dalla concentrazione del prodotto.

Tabella 1.1: Cinetiche irreversibili con ordine di reazione

Reazione chimica	Legge cinetica
$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$	$v = k[H_2][I_2]$
$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	$v = k[NO]^2[O_2]$
$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$	$v = k[CH_3CHO]^{3/2}$
$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$	$v = k[NO_2]^2$
$Cl_2(g) + CO(g) \rightarrow Cl_2CO(g)$	$v = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$
$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$	$v = k[NO]^2[H_2]$

A conclusione aggiungiamo che nel caso di reazione irreversibili del tipo di eq. (1.23), è frequente l'uso del **tempo di dimezzamento** per caratterizzare la scala dei tempi richiesti dal sistema per raggiungere lo stato di equilibrio. Supponiamo che lo stato iniziale sia tale per cui la concentrazione della specie A si annulli all'equilibrio, allora il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ viene definito come il tempo richiesto affinché la concentrazione di A si dimezzi rispetto al suo valore iniziale:

$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2 \quad (1.27)$$

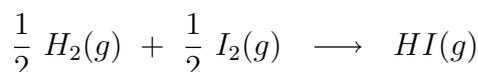
Nota la legge cinetica, si può in linea di principio risolvere la corrispondente equazione differenziale per calcolare $[A]_t$, e da questa determinare il tempo di dimezzamento secondo eq. (1.27). Dovrebbe essere inoltre evidente che il tempo di dimezzamento non è definito in generale, e comunque perde di significato, se applicato a specie la cui concentrazione non si annulla nello stato di equilibrio.

Esercizio Supposto che la reazione (1.3), considerata come irreversibile, segua la legge cinetica

$$v = k[H_2][I_2]$$

con la costante cinetica k data per fissate condizioni termodinamiche, scrivere le equazioni differenziali per le tre concentrazioni $[H_2]_t$, $[I_2]_t$, $[HI]_t$.

Esercizio Se la reazione (1.3) viene specificata come



come cambia la precedente legge cinetica? Le equazioni differenziali per le concentrazioni delle singole specie cambiano forma?

Esercizio Data la reazione irreversibile



con quali condizioni iniziali risulta definito il tempo di dimezzamento?

1.2 Meccanica classica di particelle puntuali

L'esempio prototipo di sistema dinamico descritto da un'equazione differenziale in un ambiente multi-dimensionale è senz'altro (anche da un punto di vista storico) offerto dalla Meccanica Classica.

In un sistema di riferimento inerziale scelto, vale la seguente costruzione dei moti dinamicamente possibili per un sistema di n particelle e soggette a forze generali \mathbf{F}_i , $i = 1, \dots, n$. Questo è in sostanza il contenuto della Seconda Legge della Meccanica Classica (in assenza di 'vincoli'):

Diremo che la curva due volte differenziabile

$$\mathbb{R} \supseteq I \ni t \mapsto OP(t) = (OP_1(t), \dots, OP_i(t), \dots, OP_n(t)) \in \mathbb{R}^{3n} \quad (1.28)$$

è un *moto dinamicamente possibile* se, per ogni istante $t \in I \subset \mathbb{R}$ in cui il moto è definito, valgono

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} OP_i(t) = \mathbf{F}_i(\dots, OP_j(t), \dots, \frac{d}{dt} OP_k(t), \dots), \quad i = 1, \dots, n \quad (1.29)$$

dove per ogni fissato $i = 1, \dots, n$ la costante reale $m_i > 0$ è la *massa* della particella i -esima, e la funzione

$$\mathbf{F}_i : \mathbb{R}^{6n} \rightarrow \mathbb{R}^3 \quad (OP, \frac{d}{dt} OP) \mapsto \mathbf{F}_i(OP, \frac{d}{dt} OP) \quad (1.30)$$

rappresenta la *forza* risultante sulla particella i -esima.

La legge fondamentale della meccanica appena introdotta è subito interpretabile come equazione differenziale. Molto spesso i teoremi sulle equazioni differenziali che si trovano nei manuali di analisi matematica sono per equ. diff. nel formato del primo ordine, (eventualmente dipendenti dal tempo). Questo non è un grave problema perché rapidamente traduciamo le nostre eq. diff. del secondo ordine (nello spazio delle configurazioni) in eq. diff. del

primo ordine (nello spazio delle fasi), basta opportunamente raddoppiare le incognite, così:

$$x := \begin{pmatrix} \dots \\ OP_j \\ \dots \\ \mathbf{v}_i \\ \dots \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{6n}, \quad X(x) := \begin{pmatrix} \dots \\ \mathbf{v}_j \\ \dots \\ \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i(OP, \mathbf{v}) \\ \dots \end{pmatrix}, \quad X : \mathbb{R}^{6n} \rightarrow \mathbb{R}^{6n} \quad (1.31)$$

Dunque la dinamica classica si rappresenta con l'equazione differenziale (si veda per più dettaglio la prossima sezione):

$$\dot{x}(t) = X(x(t)), \quad \text{dove } X : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m, \text{ con } m = 6n.$$

1.3 Equazioni differenziali ordinarie

Una prima analisi della cinetica chimica ci conduce nel caso di un'unica reazione chimica irreversibile, ad un'equazione differenziale del primo ordine in \mathbb{R} del tipo seguente: determinare l'evoluzione temporale della concentrazione

$$\mathbb{R} \ni t \mapsto c(t) \in \mathbb{R} \quad (1.32)$$

tale che al tempo iniziale $t = 0$ valga $c|_{t=0} = c_0$, e, per ogni tempo $t > 0$ soddisfi al 'vincolo differenziale'

$$\frac{d}{dt}c(t) = f(c(t)), \quad (1.33)$$

dove è *a priori* assegnata² la funzione $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$.

Nel caso di una più complessa dinamica chimica, correlata per esempio a $m \in \mathbb{N}$ reazioni chimiche, avremo da determinare una funzione multidimensionale, che matematicamente è una *curva* in \mathbb{R}^m , del tipo:

$$\mathbb{R} \ni t \mapsto x(t) = (c_1(t), \dots, c_m(t)) \in \mathbb{R}^m, \quad (1.34)$$

tale che al tempo $t = t_0$ iniziale valga: $x|_{t_0} = x_0$, e, per ogni tempo $t > t_0$ soddisfi al 'vincolo differenziale', che diremo decisamente nel seguito *equazione differenziale*:

$$\dot{x}(t) = X(x(t)), \quad x(t_0) = x_0 \quad \left(\dot{x} := \frac{d}{dt}x\right) \quad (1.35)$$

²per esempio, determinata da considerazioni chimiche fenomenologiche.

La funzione

$$X : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m \quad (1.36)$$

si chiama *campo vettoriale*, deve essere noto a priori, ed esso va così interpretato geometricamente:

in ogni punto x dello spazio³ \mathbb{R}^m *attacciamo* il vettore $X(x)$, e in questa ‘selva di frecce’ le curve risolventi l’equazione differenziale $\dot{x} = X(x)$ sono quelle curve differenziabili $t \mapsto x(t)$ le cui velocità $\dot{x}(t)$ sono, punto per punto $x(t)$ ove transitano, esattamente le frecce-vettori assegnate, $X(x(t))$.

Dunque lo studio della meccanica particellare si riconduce ancora ad un’equazione differenziale del tipo (1.35): nel caso di campo vettoriale X , e dunque di forze, abbastanza regolari (C^1) i problemi di Cauchy saranno risolti da

una ed un’unica soluzione transitante per il dato iniziale $x_0 := \begin{pmatrix} OP_0 \\ \mathbf{v}_0 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{6n}$

ed in tal caso si parlerà di *determinismo classico*; ma se nella nostra teoria accettassimo funzioni costitutive per le forze poco regolari, si veda il controesempio del numero precedente, potremmo incappare in violazioni di tale conclamato e filosoficamente ritenuto solido principio.

1.3.1 Teorema di Cauchy

Un teorema fondamentale di Cauchy, riportato qui sotto, ci dice sostanzialmente che un po’ di regolarità analitica per X permette di affermare l’esistenza di una ed un’unica soluzione locale di (1.35) che transita ad un dato istante prefissato t_0 per il punto x_0 . Quando in meccanica classica questo teorema funziona, si parla spesso di ‘determinismo classico’.

Consideriamo la seguente versione del

Teorema di esistenza e unicità locale per i problemi di Cauchy (1.35) delle equazioni differenziali ordinarie:

Sia assegnato il campo vettoriale X ,

$$X : U(\subseteq \mathbb{R}^m) \longrightarrow \mathbb{R}^m, \quad x_0 \in U, \quad U : \text{aperto}, \quad (1.37)$$

differenziabile con continuità⁴ nell’insieme U , $X \in C^1(U; \mathbb{R}^m)$. Allora esiste un intervallo aperto $I \subseteq \mathbb{R}$ contenente t_0 su cui è definita una ed un’unica curva $I \ni t \mapsto x(t) \in U$ soddisfacente l’equazione differenziale (1.35) e transitante per il dato iniziale $x(t_0) = x_0$.

³in questo caso, spazio multi-dimensionale delle concentrazioni dei reagenti.

⁴in realtà, basterebbe una più debole ipotesi, di Lipschitzianità, per X :

$$\|X(x_1) - X(x_2)\|_{\mathbb{R}^m} \leq L\|x_1 - x_2\|_{\mathbb{R}^m}, \quad \forall x_1, x_2 \in U, \quad \text{per qualche } L > 0.$$

1.3.2 Un contro-esempio

E' immediato vedere, p.e. nell'ambiente della meccanica classica, che il Problema di Cauchy $x(0) = 0, \dot{x}(0) = 0$ per

$$m\ddot{x} = \sqrt[3]{x}, \quad (\text{per semplicità, poniamo } m = 1) \quad (1.38)$$

ove x è l'ascissa sull'asse x è soddisfatto, oltre da $x(t) \equiv 0$, da altre infinite soluzioni (meditare sulla Lipschitzianità assente): per ogni fissato $\tau > 0$,

$$x_\tau(\cdot) : \begin{cases} x_\tau(t) = 0, & t \in [0, \tau] \\ x_\tau(t) = \frac{1}{6\sqrt{6}}(t - \tau)^3, & t \in [\tau, +\infty). \end{cases} \quad (1.39)$$

1.3.3 La nozione di Equilibrio

Diremo che una configurazione $x^* \in \mathbb{R}^m$ che è uno 'zero' del campo vettoriale X , cioè:

$$X(x^*) = 0, \quad (1.40)$$

è un *equilibrio* per l'equazione differenziale $\dot{x} = X(x)$.

Se studiamo il problema di Cauchy con dato iniziale esattamente coincidente con $x_0 = x^*$, allora certamente esiste la soluzione *curva banale* $x(t) \equiv x^*$. Sarà anche l'unica se il campo vettoriale localmente a x^* è regolare (C^1); in tal senso, si pensi al precedente controesempio al teorema di Cauchy.

1.3.4 Integrali Primi

Data l'equazione differenziale (1.35)

$$\dot{x} = X(x), \quad X : \mathbb{R}^m \longrightarrow \mathbb{R}^m$$

la funzione scalare $\mathbb{R}^m \ni x \mapsto \phi(x) \in \mathbb{R}$ è un suo *integrale primo* se lungo ogni sua soluzione $t \mapsto x(t)$ la funzione composta $t \mapsto \phi(x(t))$ è costante (naturalmente, la costante varia da soluzione a soluzione).

Interpretazione e utilizzazione geometrica degli integrali primi: abbassamento della dimensionalità del problema. Infatti, se si conosce l'integrale primo ϕ , e si vuol indagare sulla regione di \mathbb{R}^m 'invasa' dall'orbita soluzione del problema di Cauchy

$$\dot{x} = X(x), \quad x(0) = x_0, \quad (1.41)$$

possiamo senz'altro restringerci alla regione $(m - 1)$ -dimensionale⁵

$$\Sigma_{\phi, x_0} := \phi^{-1}(\phi(x_0)) = \{x \in \mathbb{R}^m : \phi(x) = \phi(x_0)\} \subset \mathbb{R}^m \quad (1.42)$$

⁵il simbolo $\phi^{-1}(k)$ significa anti-immagine, o immagine inversa, di $k \in \mathbb{R}$

in effetti, lungo l'orbita $x = x(t, x_0)$, $x(0, x_0) = x_0$, si ha che per ogni t : $\phi(x(t, x_0)) = \phi(x_0)$, cioè l'orbita sta sul luogo $\phi^{-1}(\phi(x_0))$. Se si conosce un altro integrale primo, diciamo $\psi(x)$, allora si è sicuri che l'orbita sta su $\phi^{-1}(\phi(x_0)) \cap \psi^{-1}(\psi(x_0))$, un sottoinsieme ora $(m - 2)$ -dimensionale (almeno genericamente, certe condizioni di rango devono essere soddisfatte, vedi sotto). Infine: la conoscenza di $m - 1$ integrali primi per $\dot{x} = X(x)$,

$$\phi_1(x), \dots, \phi_\alpha(x), \dots, \phi_{m-1}(x), \quad (1.43)$$

‘funzionalmente indipendenti’, cioè:

$$\text{rk} \begin{pmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1}(x) & \dots & \frac{\partial \phi_1}{\partial x_m}(x) \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \phi_{m-1}}{\partial x_1}(x) & \dots & \frac{\partial \phi_{m-1}}{\partial x_m}(x) \end{pmatrix} \Big|_{x \in \bigcap_{\alpha=1}^{m-1} \phi_\alpha^{-1}(\phi_\alpha(x_0))} = \max = m - 1, \quad (1.44)$$

ci permette geometricamente di determinare il luogo 1-dimensionale sostegno della curva soluzione del suddetto problema di Cauchy, cioè la forma della curva soluzione, a meno della sua parametrizzazione temporale.

C'è qualche test per verificare se una funzione ϕ è, o meno, un integrale primo? Naturalmente, senza dover risolvere l'equazione differenziale. Prima di tutto, definiamo il concetto di *Derivata di Lie* di una funzione $\phi : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ rispetto ad un campo vettoriale $X : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$, questa è ancora una funzione da \mathbb{R}^m in \mathbb{R} e scriveremo:

$$L_X \phi(x) := \nabla \phi(x) \cdot X(x) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial \phi}{\partial x_i}(x) X_i(x) \quad (1.45)$$

Teorema *La funzione differenziabile ϕ è un integrale primo per $\dot{x} = X(x)$ se e solo se la sua derivata di Lie è la funzione identicamente nulla: $L_X \phi = 0$.*

Prova Se vale $L_X \phi(x) = 0$ per ogni $x \in \mathbb{R}^m$, allora ciò è vero in particolare lungo le soluzioni $x(t)$ di $\dot{x} = X(x)$, cioè

$$0 = L_X \phi(x(t)) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial \phi}{\partial x_i}(x(t)) X_i(x(t)) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial \phi}{\partial x_i}(x(t)) \dot{x}_i(t) = \frac{d}{dt} \phi(x(t)) \quad (1.46)$$

dunque: $\phi(t) \equiv \text{costante}$ lungo la soluzione $x(t)$ ed è pertanto un integrale primo. Viceversa, se ϕ è un integrale primo, allora per ogni punto x di \mathbb{R}^m si consideri la soluzione⁶ che localmente transita per quel punto al tempo $t = 0$,

⁶se il campo vettoriale è C^1 o più debolmente Lipschitz, allora c'è localmente una ed un'unica soluzione transitante per x , altrimenti, se il c. vett. fosse solo continuo (C^0) allora per il teorema (di sola esistenza) di Peano ci sarebbe ugualmente qualche soluzione, ma non sarebbe detto che fosse unica

varrà:

$$0 = \frac{d}{dt}\phi(x(t))|_{t=0} = \nabla\phi \cdot X(x) = L_X\phi(x) \quad (1.47)$$

□

1.4 Analisi di semplici cinetiche chimiche

In questa sezione verranno analizzate alcuni esempi di cinetiche chimiche rappresentate da singole equazioni differenziali ordinarie.

L'esempio più semplice è certamente la cinetica del primo ordine rispetto al singolo reagente A che forma irreversibilmente il prodotto P (o un insieme di prodotti)



con velocità di reazione data come

$$v = k[A] \quad (1.49)$$

e la costante cinetica k (per fissate condizioni termodinamiche) espressa in unità di tempo inverso. Lo stato di equilibrio ovviamente si realizza quando $[A] = 0$. Risulta conveniente utilizzare come funzione incognita la concentrazione del reagente $[A]_t$, invece che la concentrazione riferita al grado di avanzamento, poichè l'equazione differenziale assume in questo caso la semplice forma

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t \quad (1.50)$$

con condizione iniziale data dalla concentrazione $[A]_0$ a $t = 0$. Riscrivendo l'equazione differenziale come

$$-k = \frac{1}{[A]_t} \frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d \ln[A]_t}{dt} \quad (1.51)$$

si deriva immediatamente la soluzione

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (1.52)$$

oppure esplicitando la concentrazione incognita

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (1.53)$$

In definitiva si ottiene un decadimento esponenziale della concentrazione del reagente. Per caratterizzare la scala temporale di tale decadimento, si può

utilizzare il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ definito in eq. (1.27), ottenendo in questo caso

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.54)$$

Si noti che, anche se formalmente è richiesto un tempo infinito per raggiungere lo stato di equilibrio, la concentrazione del reagente diviene trascurabile, se confrontata con quella iniziale, per tempi molto più lunghi del tempo di dimezzamento. Sulla base del vincolo stechiometrico per la reazione (1.48)

$$[A]_t + [P]_t = [A]_0 + [P]_0 \quad (1.55)$$

si determina direttamente anche la dipendenza temporale della concentrazione del prodotto. In particolare se la sua concentrazione iniziale è nulla, $[P]_0 = 0$, allora si ottiene

$$[P]_t = [A]_t - [A]_0 = [A]_0(1 - e^{-kt}) \quad (1.56)$$

In Figura 1.4.1 sono riportate in grafico contro il tempo le concentrazioni sia del prodotto che del reagente. Da notarsi che l'uso del tempo scalato secondo il tempo di dimezzamento consente di tracciare il diagramma senza il bisogno di fissare la costante cinetica, poichè $kt = (t/t_{1/2}) \ln 2$. Da tale grafico sembra evidente il decadimento esponenziale della concentrazione del reagente, e la crescita esponenziale della concentrazione del prodotto. Bisogna però sottolineare che l'andamento esponenziale non è di per sè riconoscibile senza ambiguità da un diagramma di concentrazioni sperimentali contro il tempo (vedere l'esempio successivo per una diversa cinetica che prevede un decadimento non esponenziale della concentrazione del reagente). Per verificare in modo certo l'andamento previsto dalla legge cinetica eq. (1.49) conviene diagrammare il logaritmo della concentrazione contro il tempo. In questo modo, secondo eq. (1.52), si ottiene un andamento lineare facilmente distinguibile dai comportamenti previsti da altre leggi cinetiche.

Come secondo esempio, consideriamo la stessa reazione irreversibile di eq. (1.48), però con una legge cinetica del secondo ordine rispetto all'unico reagente A :

$$v = k[A]^2 \quad (1.57)$$

Da notarsi che anche se si utilizza lo stesso simbolo k per la costante cinetica, essa avrà una dimensione fisica diversa: $1/k$ è espressa ora in unità di concentrazione per tempo. Anche in questo caso conviene specificare l'equazione differenziale rispetto alla concentrazione del reagente

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2 \quad (1.58)$$

ed è facilmente risolvibile per separazione delle variabili

$$k = -\frac{1}{[A]_t^2} \frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d1/[A]_t}{dt} \quad (1.59)$$

con soluzione

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (1.60)$$

esplicitabile come

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt} \quad (1.61)$$

Anche in questo caso lo stato di equilibrio con $[A] = 0$ si realizza ad un tempo infinito, ed utilizzando la definizione (1.27) si deriva il tempo di dimezzamento

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (1.62)$$

che viene a dipendere dalla concentrazione iniziale del reagente, caratteristica che può essere sfruttata sperimentalmente per differenziare cinetiche del primo o del secondo ordine. D'altra parte per riconoscere direttamente dai dati sperimentali una tale cinetica, conviene rappresentare l'inverso della concentrazione del reagente contro il tempo poichè, secondo eq. (1.60), è previsto un andamento lineare. In Figura 1.4.2 sono confrontate le cinetiche di primo e secondo ordine scalando il tempo secondo il corrispettivo tempo di dimezzamento e la concentrazioni secondo la concentrazione iniziale del reagente. E' evidente che, a parità di scala dei tempi, la cinetica del primo ordine predice un decadimento più veloce a tempi lunghi come conseguenza della dipendenza esponenziale.

Esaminiamo ora la reazione irreversibile di formazione di un prodotto da due reagenti diversi



con la seguente legge cinetica

$$v = k[A][B] \quad (1.64)$$

Prima di integrare la corrispondente equazione differenziale in tutta generalità, esaminiamo due situazioni iniziali particolari che consentono di ritrovare i comportamenti cinetici precedentemente analizzate.

- i) Uguali concentrazioni iniziali dei due reagenti: $[A]_0 = [B]_0$. Allora la stechiometria di reazione impone l'uguaglianza delle concentrazioni

a tutti tempi successivi: $[A]_t = [B]_t$. Quindi la legge cinetica assume la forma,

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2 \quad (1.65)$$

e si ritrova lo stesso profilo di concentrazione dell'esempio precedente.

- ii) Concentrazione iniziali dei due reagenti molto differenti: $[B]_0 \gg [A]_0$. Essendo $[A]_0$ la massima diminuzione della concentrazione $[B]_t$, quest'ultima è ristretta al campo

$$[B]_0 \geq [B]_t \geq [B]_0 - [A]_0 \quad (1.66)$$

In definitiva la variazione relativa della concentrazione del reagente B risulta trascurabile, e quindi possiamo utilizzare l'approssimazione $[B]_t \simeq [B]_0$, cosicchè si stabilisce l'isomorfismo con la legge cinetica del primo ordine

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k'[A]_t \quad (1.67)$$

dove $k' = k[B]_0$ è la cosiddetta costante cinetica del pseudo primo ordine. Ne deriva un decadimento esponenziale della concentrazione della specie A , ma con un tempo di dimezzamento dipendente dalla concentrazione dell'altro reagente: $t_{1/2} = (\ln 2)/k[B]_0$.

Integriamo ora la legge cinetica per una condizione iniziale arbitraria. Utilizzando la concentrazione $c(t)$ riferita al grado di avanzamento, l'equazione differenziale corrispondente assume la forma

$$\frac{dc(t)}{dt} = k\{[A]_0 - c(t)\}\{[B]_0 - c(t)\} \quad (1.68)$$

con $c(0) = 0$ come condizione iniziale. Per separazione delle variabili si ottiene la seguente forma integrale

$$\int_0^{c(t)} \frac{dc}{\{[A]_0 - c\}\{[B]_0 - c\}} = \int_0^t k dt' = kt \quad (1.69)$$

La primitiva del primo integrale è ottenuta decomponendo l'inverso di un polinomio del secondo ordine come somma degli inversi di polinomi del primo ordine, in questo caso

$$\frac{1}{\{[A]_0 - c\}\{[B]_0 - c\}} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - c} - \frac{1}{[B]_0 - c} \right) \quad (1.70)$$

Integrando termine a termine si ottiene

$$k't = -\ln \frac{[A]_0 - c(t)}{[A]_0} + \ln \frac{[B]_0 - c(t)}{[B]_0} = \ln \left(\frac{\{[A]_0 - c(t)\}[B]_0}{\{[B]_0 - c(t)\}[A]_0} \right) \quad (1.71)$$

con

$$k' = k\{[B]_0 - [A]_0\} \quad (1.72)$$

Risolvendo rispetto alla funzione incognita, si deriva la soluzione generale del problema

$$c(t) = \frac{[A]_0[B]_0(1 - e^{-k't})}{[B]_0 - [A]_0 e^{-k't}} \quad (1.73)$$

Nonostante che il segno di k' venga a dipendere dalle concentrazioni iniziali, si ritrova sempre una crescita monotona di $c(t)$, in accordo con la condizione $dc(t)/dt \geq 0$ dettata dalla legge cinetica (1.64). La concentrazione dello stato di equilibrio viene a dipendere dallo stato iniziale

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c(t) = \inf\{[A]_0, [B]_0\} \quad (1.74)$$

Imponendo ad eq. (1.73) la condizione $[B]_0 \gg [A]_0$ si dimostra facilmente l'equivalenza con il caso particolare ii) prima considerato. Il caso particolare i) per $[B]_0 = [A]_0$ risulta meno ovvio, poichè imponendo direttamente tale condizione ad eq. (1.74) la funzione $c(t)$ risulta indeterminata in quanto si ritrova il rapporto tra due quantità nulle (da notarsi che $k' = 0$ in tale condizione). Non essendo definita la funzione per $[B]_0 = [A]_0$, bisogna valutare il limite per $[B]_0 \rightarrow [A]_0$, ad esempio utilizzando la cosiddetta regola di l'Hopital. Un modo alternativo forse più trasparente (ed a tutti gli effetti equivalente) consiste nell'effettuare l'espansione rispetto alla differenza ϵ delle concentrazioni iniziali

$$[B]_0 = [A]_0 + \epsilon \quad (1.75)$$

per $\epsilon \rightarrow 0$. Specificando $[B]_0$ secondo la precedente relazione in eq. (1.74), si ottiene

$$c(t) = \frac{[A]_0([A]_0 + \epsilon)(1 - e^{-\epsilon kt})}{[A]_0(1 - e^{-\epsilon kt}) + \epsilon} \quad (1.76)$$

Dato che per $\epsilon \rightarrow 0$ si può sostituire $(1 - e^{-\epsilon kt})$ con ϵkt , in tale limite la funzione incognita si semplifica come

$$c(t) = \frac{[A]_0^2 kt}{1 + [A]_0 kt} \quad (1.77)$$

a cui corrisponde per la concentrazione del reagente, $[A]_t = [A]_0 - c(t)$, la stessa predizione di eq. (1.61) in accordo con l'analisi effettuata in i).

Esercizio Come cambiano le predizioni sulla dipendenza temporale delle concentrazioni se la legge cinetica del primo ordine eq. (1.49) viene applicata alla reazione $2A \rightarrow P$?

Esercizio Risolvere il problema cinetico per la reazione (1.48) con un ordine di reazione generico, $v = k[A]^n$ con $n \neq 1$. Se risulta nota la dipendenza del tempo di dimezzamento dalla concentrazione iniziale $[A]_0$, è possibile determinare l'ordine di reazione?

Esercizio Supposto che la legge cinetica (1.64) possa essere applicata alla reazione $A + 2B \rightarrow P$, con quali condizioni iniziali si ritrova per $[A]_t$ una dipendenza temporale analoga ad eq. (1.61)?

Esercizio Derivare la soluzione completa per il problema dell'esercizio precedente.

1.5 La conservazione dell'energia

l'equazione $\ddot{x} = f(x)$ con $x \in \mathbb{R}^1$

La seguente equazione differenziale è di tipo cosiddetto *integrabile*, cioè i problemi di Cauchy

$$\begin{aligned} \ddot{s}(t) &= f(s(t)), \\ s(0) &= s_0, \\ \dot{s}(0) &= \dot{s}_0, \end{aligned} \tag{1.78}$$

si risolvono a meno del calcolo di primitive di integrali e di inversioni di funzioni. Questa proprietà, goduta dai sistemi differenziali lineari, è rarissima nel caso non lineare, come appunto quello che stiamo trattando. Qui nel seguito realizzeremo questo programma. Nelle ipotesi di regolarità scelta, f sia C^1 , e dunque in particolare Lipschitziana, dunque il teorema di esistenza ed unicità per i problemi di Cauchy vale: (1.78) ammette una ed un'unica soluzione locale (nel tempo, per t in un intervallo aperto contenente lo zero). Mostriamo che (1.78) ammette il seguente *integrale primo*, di tipo 'energia'

$$\mathbb{R}^2 \ni (s, \dot{s}) \mapsto E(s, \dot{s}) := \frac{1}{2} \dot{s}^2 - \int_{s_0}^s f(\lambda) d\lambda \in \mathbb{R}, \tag{1.79}$$

infatti lungo le soluzioni $s(t)$ di $\ddot{s} = f(s)$ la funzione $E(s, \dot{s})|_{s(t)}$ è costante:

$$\frac{d}{dt} E(s(t), \dot{s}(t)) = \dot{s} \ddot{s} - f(s) \dot{s} = [\ddot{s} - f(s)] \dot{s} = 0. \tag{1.80}$$

Si tratta ora di mostrare l'*equivalenza* del problema (*) con il seguente problema

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \dot{s}^2 - \int_{s_0}^s f(\lambda) d\lambda &= \frac{1}{2} \dot{s}_0^2, \\ s(0) &= s_0, \\ \dot{s}(0) &= \dot{s}_0. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Quest'ultimo infatti coinvolge la derivata prima della funzione incognita $s(t)$, in realtà, invece di un abbassamento dimensionale abbiamo realizzato un abbassamento dell'ordine di differenziazione della primitiva equazione differenziale che coinvolge la derivata seconda. Le due procedure sono equivalenti: nel seguente senso, ogni equazione differenziale di ordine k ,

$$\frac{d^k}{dt^k} x = X\left(\frac{d^{k-1}}{dt^{k-1}} x, \frac{d^{k-2}}{dt^{k-2}} x, \dots, x\right) \quad (1.82)$$

si può ridurre al primo ordine aumentando opportunamente le variabili e dunque la dimensionalità:

$$\begin{aligned} \dot{x}_0 &= x_1, \\ \dot{x}_1 &= x_2, \\ \dot{x}_2 &= x_3, \\ \dots &\dots\dots \\ \dot{x}_{k-2} &= x_{k-1} \\ \dot{x}_{k-1} &= X(x_{k-1}, x_{k-2}, \dots, x_1, x_0) \end{aligned} \quad (1.83)$$

Se x in (1.82) è in \mathbb{R}^m , ora la nuova incognita $(x_0, x_1, \dots, x_{k-1}) \in \mathbb{R}^{km}$.

Torniamo al problema dell'*equivalenza*. Il fatto che (1.78) implica (1.81) è banale, un po' più delicato è il viceversa. Si noti che in (1.81) la derivata d'ordine massimo, la prima, non compare esplicitata rispetto al resto, cioè quell'equazione differenziale non è in *forma normale*, questo creerà qualche (superabile) complicazione.

Per fissare le idee, sia $\dot{s}_0 \neq 0$. Supponiamo dunque che $t \mapsto s(t)$ risolva (1.81). Sia t_1 il primo istante d'arresto per tale moto, cioè $\dot{s}(t) \neq 0 \forall t \in [0, t_1)$ e $\dot{s}(t_1) = 0$. Derivando rispetto al tempo la (1.81)₁ otteniamo

$$[\ddot{s}(t) - f(s(t))]\dot{s}(t) = 0, \quad (1.84)$$

che per $t \in [0, t_1)$, dunque $\dot{s}(t) \neq 0$, implica la (1.78)₁. Cosa accade per $t \geq t_1$? Per $t = t_1$ può capitare una delle due seguenti situazioni:

- 1) $s_1 = s(t_1)$ è d'equilibrio: $f(s_1) = 0$,
- 2) $s_1 = s(t_1)$ non è d'equilibrio: $f(s_1) \neq 0$.

Il primo caso non può accadere per t_1 finito: infatti se così fosse il sistema arrivato lì con velocità nulla dovrebbe ivi restarci per sempre, per il teorema di esistenza e unicità, per ogni t , nel futuro e nel passato di t_1 . Dunque sarebbe proprio il teorema di unicità ad essere violato perché avremmo trovato *due* soluzioni al problema di Cauchy

$$\begin{aligned}\ddot{s}(t) &= f(s(t)), \\ s(t_1) &= s_1, \\ \dot{s}(t_1) &= 0,\end{aligned}\tag{1.85}$$

assurdo, abbiamo supposto f regolare (Lipschitziana). Questa considerazione è generale: non è possibile raggiungere un equilibrio, in tempi finiti, con velocità nulla.

Resta quindi la seconda possibilità, s_1 non è d'equilibrio, e in un intorno 'forato' di t_1 si ha che $f(s(t)) \neq 0$, dunque t_1 è un istante d'arresto. Per quanto riguarda il nostro problema dell'equivalenza, in tale intorno forato, dalla $[\ddot{s}(t) - f(s(t))]\dot{s}(t) = 0$ otteniamo $\ddot{s}(t) = f(s(t))$, e, per continuità, quest'ultima è soddisfatta pure in $t = t_1$. Per tempi maggiori di t_1 si itera questo procedimento di studio. L'equivalenza di (1.78) con (1.81) è così dimostrata.

Più precisamente, t_1 è un istante di *inversione del moto*, infatti (Taylor):

$$\begin{aligned}s(t) &= s(t_1) + \frac{1}{2!}f(s_1)(t - t_1)^2 + O(|t - t_1|^3), \\ \dot{s}(t) &= f(s_1)(t - t_1) + O(|t - t_1|^2),\end{aligned}\tag{1.86}$$

l'ultima di queste relazioni mostra chiaramente che la velocità $\dot{s}(t)$ cambia segno in t_1 . Procediamo quindi con il problema (1.81). Dato che abbiamo

supposto che $\dot{s}_0 \neq 0$, in un intorno destro di $t = 0$, $[0, t_1)$, la (1.81) si scrive:

$$\begin{aligned}\dot{s}(t) &= \text{sign}(\dot{s}_0) \sqrt{\dot{s}_0^2 + 2 \int_{s_0}^s f(\lambda) d\lambda} \quad \left(=: \Psi(s) \right) \\ s(0) &= s_0.\end{aligned}\tag{1.87}$$

Si risolve per 'separazione di variabili'. Dato che in $[0, t_1)$ si ha che $\Psi(s(t)) \neq 0$, scriviamo $\frac{\dot{s}(t)}{\Psi(s(t))} = 1$, e integriamo membro a membro tra 0 e t :

$$\int_0^t \frac{\dot{s}(t')}{\Psi(s(t'))} dt' = t.\tag{1.88}$$

Sempre in $[0, t_1)$ sicuramente il moto soluzione $t \mapsto s(t)$ è un diffeomorfismo con l'immagine, usiamolo per operare un cambio di variabile d'integrazione

$$\int_{s_0}^s \frac{1}{\Psi(s')} ds' = t.\tag{1.89}$$

Indichiamo con $G(s)$ la primitiva del primo membro: l'inversione di $G(s) = t$ è esattamente la soluzione cercata $t \mapsto s(t)$.

Diagramma di Fase per $\ddot{x} = f(x)$

Le anti-immagini, le 'fibre', della funzione

$$\mathbb{R}^2 \ni (x, \dot{x}) \longmapsto E(x, \dot{x}) := \frac{1}{2} \dot{x}^2 - \int_a^x f(\lambda) d\lambda \in \mathbb{R}, \quad (a : \text{fissato}) \quad (1.90)$$

rappresentano il sostegno delle curve soluzione dei problemi di Cauchy per l'equazione $\ddot{x} = f(x)$:

$$E^{-1}(e) = \{(x, \dot{x}) : E(x, \dot{x}) = e\}. \quad (1.91)$$

Studiamone la geometria globalmente.

- il grafico di $E^{-1}(e)$ in \mathbb{R}^2 è *simmetrico* rispetto all'asse x : in effetti, E è funzione pari in \dot{x} .
- Il teorema della funzione implicita ci assicura che $E^{-1}(e)$ è regolare (una 'varietà' 1-dimensionale in \mathbb{R}^2) se il rango

$$\text{rk} \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial x} & \frac{\partial E}{\partial \dot{x}} \end{pmatrix} \Big|_{E^{-1}(e)} = \begin{pmatrix} -f(x) & \dot{x} \end{pmatrix} \Big|_{E^{-1}(e)} = \max = 1. \quad (1.92)$$

Studiamo gli eventuali punti *singolari*, questi sono i punti (x^*, \dot{x}^*) che annullano i due elementi della matrice: $f(x^*) = 0$, $\dot{x}^* = 0$. Dunque questi punti sono *esattamente* le configurazioni d'*equilibrio* per $\ddot{x} = f(x)$, assieme a $\dot{x}^* = 0$, dato che stiamo leggendo la nostra equazione nello spazio degli atti di moto o delle fasi. Tali punti singolari sono tutti e soli sull'asse x .

- Possono esistere rami di $E^{-1}(e)$ con punti (x, \dot{x}) , $\dot{x} \neq 0$, nei quali la tangente sia verticale, parallela all'asse \dot{x} ? No, le locali funzioni $x \mapsto \dot{x}(x)$ — i cui grafici sono in $\{(x, \dot{x}) \in \mathbb{R}^2 : \dot{x} > 0\}$ e $\{(x, \dot{x}) \in \mathbb{R}^2 : \dot{x} < 0\}$, e definite negli intervalli aperti (x_1, x_2) tra consecutivi punti di intersezione con l'asse x , $(x_1, 0)$, $(x_2, 0)$ — sono differenziabili, quindi la fenomenologia sopra descritta non può accadere.
- Sui rami di $E^{-1}(e)$ possiamo agevolmente stabilire il verso di percorrenza: questo sarà inequivocabilmente stabilito dal locale segno di \dot{x} : per esempio, se $E^{-1}(e)$ è una curva chiusa (naturalmente, simmetrica rispetto all'asse x) allora essa è percorsa in senso *orario*.
- Proseguendo con l'esempio di $E^{-1}(e)$ curva chiusa, se essa è regolare allora necessariamente interseca l'asse x due volte e con tangente, diciamo in $(x_1, 0)$ e $(x_2, 0)$, verticale, cioè parallela all'asse delle \dot{x} . Curve $E^{-1}(e)$ che intersecano l'asse x in \bar{x} con angoli diversi da $\pi/2$ sono necessariamente ivi

singolari, e danno luogo a rami intersecantesi in \bar{x} : esempio, le separatrici del pendolo in $x(= \theta) = \pi$.

• Ancora con l'esempio di $E^{-1}(e)$ curva chiusa. Il moto è *periodico*, e il periodo si calcola (verificarlo):

$$T = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2\left(e + \int_a^x f(\lambda)d\lambda\right)}}. \quad (1.93)$$

E' interessante notare la relazione *Periodo-Energia*: Sia $A(e)$ l'area racchiusa dalla curva chiusa $E^{-1}(e)$, essa vale

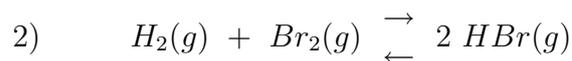
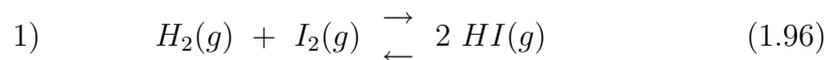
$$A(e) = 2 \int_{x_1}^{x_2} \dot{x}(x; e)dx = 2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\left(e + \int_a^x f(\lambda)d\lambda\right)}dx, \quad (1.94)$$

dove $x \mapsto \dot{x}(x; e)$ è l'esplicitazione nel semipiano $\dot{x} > 0$ di $E(x, \dot{x}) = e$; si osserva che:

$$T = \frac{dA}{de}(e). \quad (1.95)$$

1.6 Cinetica chimica in presenza di piu reazioni

Finora abbiamo considerato cinetiche in presenza di una sola reazione, a cui sono associate equazioni differenziali ordinarie unidimensionali. Generalizziamo ora l'analisi a sistemi con più reazioni con la finalità di dimostrare che le corrispondenti leggi cinetiche assumono la forma di un sistema di equazioni differenziali ordinarie del primo ordine. Come esempio consideriamo un sistema gassosa dove si sviluppi contemporaneamente 1) la reazione di formazione dell'acido iodidrico, e 2) la reazione di formazione dell'acido bromidrico



Da notarsi che queste due reazioni chimiche non sono indipendenti poichè hanno un reagente in comune (l'idrogeno molecolare). Si continuerà ad usare la convenzione di eq. (1.4) per i coefficienti stechiometrici, con valori positivi (negativi) nel caso di specie che appaiono tra i prodotti di reazione (tra i

reagenti). Per ciascuna reazione possiamo introdurre il corrispondente grado di avanzamento, facendo riferimento ad una specie che non partecipa all'altra reazione, ad esempio

$$\xi_1(t) := \frac{n_{HI}(t) - n_{HI}(0)}{2} \quad \xi_2(t) := \frac{n_{HBr}(t) - n_{HBr}(0)}{2} \quad (1.97)$$

Le corrispondenti concentrazioni di riferimento

$$c_k(t) := \xi_k(t)/V \quad (1.98)$$

con $k = 1, 2$, permettono di specificare le concentrazioni di tutte le specie chimiche

$$\begin{aligned} [HI]_t &= [HI]_0 + 2c_1(t) \\ [I_2]_t &= [I_2]_0 - c_1(t) \\ [HBr]_t &= [HBr]_0 + 2c_2(t) \\ [Br_2]_t &= [Br_2]_0 - c_2(t) \\ [H_2]_t &= [H_2]_0 - c_1(t) - c_2(t) \end{aligned} \quad (1.99)$$

Nel caso dell'idrogeno, specie comune alle due reazioni, la concentrazione viene a dipendere da ambedue le concentrazioni di riferimento $c_1(t)$ e $c_2(t)$. Per le due velocità di reazione

$$v_k(t) \equiv \frac{dc_k(t)}{dt} \quad (1.100)$$

con $k = 1, 2$, si suppongono date le corrispondenti leggi cinetiche considerando ogni reazione a sè stante

$$\begin{aligned} v_1(t) &= f_1([H_2]_t, [I_2]_t, [HI]_t) \\ v_2(t) &= f_2([H_2]_t, [Br_2]_t, [HBr]_t) \end{aligned} \quad (1.101)$$

Se nelle leggi cinetiche le concentrazioni vengono specificate secondo eq. (1.100), a destra di eq. (1.102) otteniamo due funzioni $F_1(c_1, c_2)$ e $F_2(c_1, c_2)$ delle concentrazioni di riferimento. In definitiva il problema cinetico viene ad essere descritto da un sistema di due equazioni differenziali ordinarie del primo ordine

$$\begin{aligned} dc_1(t)/dt &= F_1(c_1(t), c_2(t)) \\ dc_2(t)/dt &= F_2(c_1(t), c_2(t)) \end{aligned} \quad (1.102)$$

con $c_1(0) = c_2(0) = 0$ come condizione iniziale. Dalle derivate delle concentrazioni calcolate secondo eq. (1.100), si derivano immediatamente le

velocità di formazione $d[\alpha]_t/dt$ delle varie specie (o le velocità di scomparsa cambiando il segno alla derivata). In particolare per l'idrogeno molecolare si ottiene

$$\frac{d[H_2]_t}{dt} = -v_1(t) - v_2(t) = -f_1([H_2]_t, [I_2]_t, [HI]_t) - f_2([H_2]_t, [Br_2]_t, [HBr]_t) \quad (1.103)$$

Tale relazione può essere trascritta come

$$\frac{d[H_2]_t}{dt} = \left(\frac{d[H_2]_t}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[H_2]_t}{dt} \right)_2 \quad (1.104)$$

dove i due termini a destra dell'uguaglianza rappresentano i contributi delle due reazioni alla velocità di formazione dell'idrogeno molecolare

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[H_2]_t}{dt} \right)_1 &= -f_1([H_2]_t, [I_2]_t, [HI]_t) \\ \left(\frac{d[H_2]_t}{dt} \right)_2 &= -f_2([H_2]_t, [Br_2]_t, [HBr]_t) \end{aligned} \quad (1.105)$$

Questo risultato esemplifica il principio generale del contributo indipendente da parte di ogni reazione alla velocità di formazione (o di scomparsa) di una data specie: ogni reazione contribuisce indipendentemente secondo la sua specifica legge cinetica.

Quanto dedotto per lo specifico sistema con due reazioni chimiche, può essere generalizzato al sistema contenente M specie reattive, nel seguito indicate come α_m per $m = 1, 2, \dots, M$, in presenza di K reazioni. Ciascuna reazione è descritta dal suo insieme di coefficienti stechiometrici. Nel caso della k -esima reazione (per $k = 1, 2, \dots, K$), i corrispondenti coefficienti stechiometrici sono rappresentati come $\nu_{\alpha_m}^k$ per $m = 1, 2, \dots, M$. In questo modo, per una data reazione, viene attribuito un coefficiente stechiometrico ad ogni componente chimico, con la convenzione che $\nu_{\alpha_m}^k = 0$ se la specie α_m non partecipa alla k -esima reazione. Solo le specie effettivamente coinvolte nella reazione chimica hanno un coefficiente stechiometrico non nullo. Il progredire della k -esima reazione viene descritto dal corrispondente grado di avanzamento, $\xi_k(t)$. Dato l'insieme dei gradi di avanzamento, i bilanci stechiometrici permettono di specificare le variazioni del numero di moli di ogni specie

$$n_{\alpha_m}(t) = n_{\alpha_m}(0) + \sum_{k=1}^K \nu_{\alpha_m}^k \xi_k(t) \quad (1.106)$$

Le K concentrazioni di riferimento sono definite sulla base dell'insieme dei gradi di avanzamento

$$c_k(t) := \xi_k(t)/V \quad (1.107)$$

per $k, 1, 2, \dots, K$. Esse, in accordo con eq. (1.106), permettono di valutare le concentrazioni di tutte le specie se la composizione iniziale del sistema reattivo è nota

$$[\alpha_m]_t = [\alpha_m]_0 + \sum_{k=1}^K \nu_{\alpha_m}^k c_k(t) \quad (1.108)$$

Per la velocità di una singola reazione

$$v_k(t) := \frac{dc_k(t)}{dt} \quad (1.109)$$

si suppone sia nota la legge cinetica che determina la sua dipendenza dalle concentrazioni istantanee

$$v_k(t) = f_k([\alpha_1]_t, [\alpha_2]_t, \dots, [\alpha_M]_t) \quad (1.110)$$

In tale equazione si è specificata la legge cinetica attraverso una funzione di tutte le concentrazioni: è implicito che la dipendenza rispetto alla concentrazione di una specie che non partecipa alla data reazione sia muta. Specificando le concentrazioni secondo eq. (1.108), e per fissate condizioni iniziali, la legge cinetica (??) viene ad essere descritta da una funzione $F_k(c_1, c_2, \dots, c_K)$ delle concentrazioni di riferimento. L'insieme di tali funzioni definisce il sistema di equazioni differenziali ordinarie specificato come

$$\frac{dc_k(t)}{dt} = F_k(c_1(t), c_2(t), \dots, c_K(t)) \quad (1.111)$$

per $k = 1, 2, \dots, K$, con $c_1(0) = c_2(0) = \dots = c_K(0) = 0$ come condizione iniziale. In definitiva, il caso generale della cinetica con K reazioni descritto da un sistema di K equazioni differenziali del primo ordine. Si noti che, calcolando le derivate temporali di eq. (1.108), si ricava la velocità di formazione di una data specie

$$\frac{d[\alpha_m]_t}{dt} = \sum_{k=1}^K \left(\frac{d[\alpha_m]_t}{dt} \right)_k \quad (1.112)$$

come somma dei contributi indipendenti delle K reazioni, il k -esimo termine essendo dato come

$$\left(\frac{d[\alpha_m]_t}{dt} \right)_k = \nu_{\alpha_m}^k f_k([\alpha_1]_t, [\alpha_2]_t, \dots, [\alpha_M]_t) \quad (1.113)$$

Questo risultato costituisce evidentemente la generalizzazione di eq. (1.1.26) e di eq. (1.1.27) precedentemente ottenute per un caso particolare.

Per esemplificare problemi descritti da un sistema di equazioni differenziali, consideriamo il seguente sistema reattivo con due processi irreversibili



Indicando con $\xi_1(t)$ e $\xi_2(t)$ i gradi di avanzamento delle due reazioni, e con $c_1(t)$ e $c_2(t)$ le corrispondenti concentrazioni di riferimento, le concentrazioni dei due reagenti sono specificate come

$$[A]_t = [A]_0 - c_1(t) - c_2(t) \quad [B]_t = [B]_0 - c_2(t) \quad (1.115)$$

Supponiamo che la prima reazione sia del primo ordine

$$v_1 = \frac{dc_1(t)}{dt} = k_1[A] \quad (1.116)$$

mentre l'altra reazione sia globalmente del secondo ordine

$$v_2 = \frac{dc_2(t)}{dt} = k_2[A][B] \quad (1.117)$$

In definitiva il sistema reattivo è descritto dal seguente sistema di due equazioni differenziali

$$\begin{aligned} \frac{dc_1(t)}{dt} &= k_1\{[A]_0 - c_1(t) - c_2(t)\} \\ \frac{dc_2(t)}{dt} &= k_2\{[A]_0 - c_1(t) - c_2(t)\}\{[B]_0 - c_2(t)\} \end{aligned} \quad (1.118)$$

con $c_1(0) = c_2(0) = 0$ come condizione iniziale. Introducendo il vettore $c = (c_1, c_2)$ per le concentrazioni di riferimento, il sistema di equazioni differenziali è rappresentabile secondo la forma standard

$$\frac{dc(t)}{dt} = X(c(t)) \quad (1.119)$$

dove $X(c)$ è il campo vettoriale specificato in accordo a eq. (1.119). Come discusso in precedenti sezioni, la soluzione del sistema risulta notevolmente semplificata se è noto uno (o più) Integrali Primi, vale a dire funzioni $\phi(c)$ che rimangono costanti lungo l'evoluzione temporale: $\phi(c_1(t), c_2(t)) = \text{costante} \forall t$. Una tale funzione deve essere caratterizzata da derivata di Lie nulla, ed in questo caso

$$\frac{\partial \phi(c_1, c_2)}{\partial c_1} X_1(c) + \frac{\partial \phi(c_1, c_2)}{\partial c_2} X_2(c) = 0 \quad (1.120)$$

Specificando le componenti del campo vettoriale e dividendo per $X_1(c)$, tale condizione assume la forma

$$\frac{\partial\phi(c_1, c_2)}{\partial c_1} = -\frac{\partial\phi(c_1, c_2)}{\partial c_2} \frac{k_2\{[B]_0 - c_2\}}{k_1} \quad (1.121)$$

Una soluzione è ottenibile se assumiamo che i due termini dell'uguaglianza sono costanti, cosicchè

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi(c_1, c_2)}{\partial c_1} &= \alpha \\ -\frac{\partial\phi(c_1, c_2)}{\partial c_2} \frac{k_2\{[B]_0 - c_2\}}{k_1} &= \alpha \end{aligned} \quad (1.122)$$

dove α è la costante in questione. Dall'integrazione della prima equazione si ottiene

$$\phi(c) = \alpha c_1 + \chi(c_2) \quad (1.123)$$

dove $\chi(c_2)$ è una funzione della sola concentrazione c_2 , che può essere determinata per sostituzione di tale risultato nella seconda equazione di (1.3.41), ottenendo la relazione

$$\frac{d\chi(c_2)}{dc_2} = -\frac{\alpha k_1/k_2}{[B]_0 - c_2} \quad (1.124)$$

che è facilmente integrabile come

$$\chi(c_2) = \frac{\alpha k_1}{k_2} \ln([B]_0 - c_2) + \beta \quad (1.125)$$

dove β è una costante di integrazione. In definitiva per il sistema di equazione differenziali eq. (1.119) si deriva la seguente funzione come Integrale Primo

$$\phi(c_1, c_2) = \alpha c_1 + \frac{\alpha k_1}{k_2} \ln([B]_0 - c_2) + \beta \quad (1.126)$$

che rimane costante lungo l'evoluzione temporale del sistema. Il valore della funzione è determinato dalla condizione iniziale

$$\phi(c_1, c_2) = \phi(0, 0) \quad (1.127)$$

e su tale base si ottiene la seguente relazione tra le due concentrazioni

$$c_2/[B]_0 = 1 - \exp(-c_1 k_2/k_1) \quad (1.128)$$

L'individuazione di un Integrale Primo permette di ridurre la dimensionalità del problema, poichè la sua soluzione deve giacere sui punti della curva (??) rappresentata nel piano (c_1, c_2) . All'atto pratico, come illustrato in Figura 1.4.3, risulta conveniente diagrammare la curva utilizzando un grafico avente

$c_1 k_2/k_1$ e $c_2/[B]_0$ come variabili. L'evoluzione del sistema può essere rappresentato come spostamento su tale curva a partire dall'origine (stato iniziale) fino a raggiungere lo stato di equilibrio. Da notarsi che una conclusione rilevante può essere dedotta immediatamente dalla forma di tale curva. Si consideri il caso in cui la seconda reazione in eq.(1.115) abbia una velocità molto maggiore della prima. Allora potrebbe apparire ragionevole il seguente scenario: tutto il reagente B si consuma con la seconda reazione, e solo a tempi lunghi interviene la prima reazione a consumare il reagente A in eccesso. Secondo tale scenario, lo stato finale sarebbe caratterizzato dal valore $c_2^{eq} = [B]_0$ per la concentrazione di equilibrio riferita al secondo grado di avanzamento. Sulla base del diagramma di Fig. 1.4.3, si comprende immediatamente che un tale scenario non è realizzabile, in quanto richiederebbe un valore infinito per la concentrazione di equilibrio c_1^{eq} riferita al primo grado di avanzamento, situazione non realizzabile con concentrazioni iniziali finite.

Per determinare l'evoluzione temporale del sistema, utilizziamo il vincolo eq. (1.128) per eliminare la concentrazione $c_2(t)$ dalla equazione differenziale per $c_1(t)$ in eq. (1.4.37), così ottenendo

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = k_1 \{ [A]_0 - [B]_0 - c_1(t) + [B]_0 e^{-c_1(t)k_2/k_1} \} \quad (1.129)$$

Tale relazione fornisce innanzitutto il vincolo per determinare lo stato di equilibrio c_1^{eq} come soluzione dell'equazione

$$[A]_0 - [B]_0 - c_1^{eq} + [B]_0 e^{-c_1^{eq}k_2/k_1} = 0 \quad (1.130)$$

Tuttavia le sue soluzioni non sono esprimibili analiticamente, e devono essere ottenute applicando metodi numerici. Una semplice alternativa è data dal metodo grafico. Utilizzando la variabile $x \equiv c_1^{eq}k_2/k_1$, eq. (1.130) è trascritta come

$$e^{-x} = 1 - \frac{[A]_0}{[B]_0} + x \frac{k_1/k_2}{[B]_0} \quad (1.131)$$

e quindi la sua soluzione viene identificata, come schematizzato in Fig. 1.4.4, dall'intersezione tra la curva esponenziale e la retta rappresentative dei due termini dell'uguaglianza. Una volta determinato lo stato di equilibrio, e quindi il campo dei possibili valori per la concentrazione, $0 \leq c_1(t) \leq c_1^{eq}$, eq. (1.129) può essere integrata nella forma

$$\int_0^{c_1} \frac{dz/k_1}{[A]_0 - [B]_0 - z + [B]_0 e^{-zk_2/k_1}} = t \quad (1.132)$$

che fornisce la funzione $t = t(c_1)$, vale la funzione inversa di $c_1 = c_1(t)$. La struttura della funzione integranda non consente una soluzione analitica del

problema. Però utilizzando un metodo numerico di integrazione, ad esempio valutando l'integrale secondo la regola di Simpson, si ottiene facilmente la funzione $t = t(c_1)$ per punti.

Anche se utilizzando metodi numerici la soluzione generale del precedente problema cinetico è fattibile, risulta d'interesse esplorare la possibilità di soluzioni analitiche considerando una qualche situazione limite. Esaminiamo prima la soluzione per lo stato di equilibrio secondo il grafico di Figura 1.4.4. Una soluzione analitica è identificabile se l'intersezione tra le due curve avviene per valori piccoli della variabile, cioè per

$$x \ll 1 \quad (1.133)$$

nel qual caso si può impiegare l'approssimazione lineare per l'esponenziale: $e^{-x} = 1 - x$. Allora eq. (1.131) è risolta direttamente come

$$x = \frac{[A]_0}{[B]_0 + k_1/k_2} \quad (1.134)$$

Da notarsi che, date le leggi cinetiche eq. (1.116) e (1.117), il rapporto k_1/k_2 viene ad avere le dimensioni di una concentrazione. Valutiamone ora la condizione di validità, imponendo il vincolo (1.133) alla soluzione così trovata

$$[A]_0 \ll [B]_0 + k_1/k_2 \quad (1.135)$$

Tale condizione può essere ulteriormente specificata a seconda che i) $[B]_0 \ll k_1/k_2$ nel qual caso si deve realizzare $[A]_0 \ll k_1/k_2$, oppure che ii) che la concentrazione iniziale di B sia maggiore o comparabile a k_1/k_2 , nel qual caso si deve realizzare il vincolo $[A]_0 \ll [B]_0$. Da notarsi che il vincolo (1.133) implica, sulla base di eq. (1.128), la seguente condizione per l'altra concentrazione all'equilibrio

$$c_2^{eq} \ll [B]_0 \quad (1.136)$$

vale a dire che solo una frazione trascurabile del reagente B riesce a trasformarsi nei prodotti. D'altra parte, se la condizione $c_1 k_2/k_1 \ll 1$ è soddisfatta all'equilibrio, allora essa è applicabile anche durante tutta l'evoluzione temporale del sistema e si potrà utilizzare l'approssimazione lineare dell'esponenziale anche nell'integrando di eq. (1.4.50), così ottenendo la relazione

$$\int_0^{c_1} \frac{dz/k_1}{[A]_0 - z(1 + [B]_0 k_2/k_1)} = t \quad (1.137)$$

che può essere integrata analiticamente per ottenere la seguente forma esplicita della concentrazione in funzione del tempo

$$c_1(t) = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + [B]_0 k_2} (1 - e^{-kt}) \quad (1.138)$$

dove

$$k \equiv k_1 + k_2[B]_0 \quad (1.139)$$

Da notarsi che una tale soluzione approssimata si poteva dedurre direttamente dalle leggi cinetiche assumendo, in accordo con eq. (1.136), che la frazione di B trasformato sia trascurabile, per cui la sua concentrazione a qualsiasi istante può essere approssimato con il suo valore iniziale: $[B] \simeq [B]_0$. Allora l'equazione per l'evoluzione della concentrazione della specie A è approssimabile come

$$-\frac{d[A]_t}{dt} \simeq (k_1 + k_2[B]_0)[A]_t = k[A]_t \quad (1.140)$$

con soluzione $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$. Sostituendo nell'equazione per $c_1(t)$

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = k_1[A]_t = k_1[A]_0 e^{-kt} \quad (1.141)$$

ed integrando rispetto al tempo, si ottiene lo stesso risultato di eq. (1.138). Tuttavia è da sottolineare che la procedura generale prima seguita (oltre a fornire lo schema per l'ottenimento per via numerica della soluzione completa) permette anche di determinare esattamente la condizione di validità di tale soluzione approssimata secondo eq. (1.135).

Esercizio Trovare un Integrale Primo e discutere la natura delle soluzioni per il sistema reattivo descritto da eq. (1.115), con la stessa legge cinetica eq. (1.116) per la prima reazione, ma con una legge cinetica del terzo ordine per la seconda reazione: $v_2 = k_3[A][B]^2$.

Esercizio Dato il sistema reattivo di eq. (1.97), specificare l'insieme di $K \times M$ coefficienti stechiometrici $\nu_{\alpha_m}^k$ di eq. (1.106).

1.7 Descrizione molecolare della cinetica chimica

Un ingrediente importante della descrizione macroscopica dei processi reattivi è la legge cinetica che descrive la dipendenza funzionale della velocità di

reazione dalle concentrazioni. La descrizione macroscopica di per sè non è in grado di stabilire quale sia la legge cinetica per uno specifico sistema. A questo livello si possono solo ipotizzare diverse forme funzionali e su questa base fare delle predizioni sulla dipendenza temporale delle concentrazioni da confrontarsi eventualmente con i dati sperimentali. La descrizione molecolare dei processi cinetici permette invece di determinare la legge cinetica una volta che venga identificato il meccanismo di reazione. Una tale descrizione, oltre che supplire una interpretazione a livello molecolari dei processi reattivi, è quindi indispensabile per fornire una rappresentazione completa della descrizione macroscopica della cinetica chimica.

Se confrontata con la descrizione macroscopica, gli ingredienti della descrizione microscopica risultano particolarmente semplici. Infatti a livello molecolare possono esistere solo due tipi di processi elementari

- 1) **processi unimolecolari** rappresentati come



dove una specie molecolare A si trasforma spontaneamente nei prodotti indipendentemente dalla presenza di altre molecole. Un esempio di processi unimolecolari è il decadimento radiativo di radionucleotidi.

- 2) **processi bimolecolari** rappresentati come



In questo caso l'evento reattivo è condizionato dal contatto (collisione) tra una coppia di molecole delle due specie. Se tale evento non si realizza (ad esempio se le due specie sono confinate in zone diverse dello spazio), allora la trasformazione non può avvenire. Da notarsi che si può avere il caso particolare in cui l'evento reattivo si realizza tra due molecole della stessa specie per il processo $A + A \rightarrow \text{prodotti}$

E' importante sottolineare che benchè in eq. (1.142) ed eq. (1.143) si adotti la stessa notazione impiegata nella descrizione macroscopica, confrontare ad esempio con eq. (1.48) ed eq. (1.63), si fa riferimento ad eventi reattivi di singole molecole e non alle variazioni macroscopiche di numeri di moli.

Equazioni (1.142) e (1.143) costituiscono per il momento solo una descrizione simbolica dei processi elementari, e rimane da definire una descrizione quantitativa di tali processi. In altri termini bisogna stabilire una relazione

tra i processi cinetici elementari e le variazioni delle concentrazioni misurabili macroscopicamente. Si consideri innanzitutto il caso più semplice in cui sia attivo un solo processo elementare cosicché il processo elementare e la reazione macroscopicamente osservabile attraverso la dipendenza temporale delle concentrazioni vengono a coincidere. In tali situazione si attribuiscono ai processi elementari leggi cinetiche nella seguente forma:

- 1) processi unimolecolari

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k_{\text{unimol}}[A]_t \quad (1.144)$$

dove k_{unimol} è la costante cinetica specifica per il dato processo unimolecolare. Si giustifica tale forma della legge cinetica considerando che, una volta riscritta rispetto alla variazione del numero di moli

$$-\frac{dn_A}{n_A} = k_{\text{unimol}}dt \quad (1.145)$$

essa prevede un tasso di decadimento $-dn_A/n_A$ proporzionale all'intervallo di tempo dt considerato.

- 2) processi bimolecolari

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = -\frac{d[B]_t}{dt} = k_{\text{bimol}}[A]_t[B]_t \quad (1.146)$$

In questo caso il tasso di decadimento di una specie

$$-\frac{dn_A}{n_A} = k_{\text{bimol}}[B]dt \quad (1.147)$$

è proporzionale, oltre che all'intervallo di tempo dt , anche alla concentrazione $[B]$ dell'altra specie. Infatti l'evento reattivo è controllato dalla probabilità di incontro della data molecola A con una qualsiasi molecola B , probabilità di incontro che è proporzionale alla concentrazione $[B]$. E' da notarsi che nel caso del processo bimolecolare che coinvolge la stessa specie, $2A \rightarrow$ prodotti, la legge cinetica va scritta come

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]_t}{dt} = k_{\text{bimol}}[A]_t^2 \quad (1.148)$$

poichè il termine di sinistra è la corretta definizione di velocità di reazione in questa situazione.

I processi cinetici ordinari sono molto più complessi e vanno interpretati invocando un insieme di processi elementari (detti stadi cinetici elementari) che vengono a costituire il cosiddetto **meccanismo di reazione**. In questi casi si determina la legge cinetica macroscopica sovrapponendo gli effetti degli stadi elementari trattati come reazioni indipendenti, in analogia a quanto discusso a proposito di eq. (1.112).

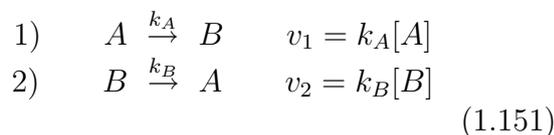
Come esempio della derivazione della legge cinetica dal meccanismo di reazione, consideriamo il semplice caso della interconversione fra due specie chimiche, a livello macroscopico rappresentato dalla reazione reversibile



con la velocità di reazione

$$v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = f([A], [B]) \quad (1.150)$$

specificata attraverso una funzione $f([A], [B])$ delle concentrazioni per il momento indeterminata. In tale relazione, come nel seguito, si lascia implicito che le concentrazioni vanno considerate come funzioni del tempo. Come meccanismo di reazione assumiamo la trasformazione unimolecolare delle due specie



avendo indicato con k_A e k_B le costanti cinetiche unimolecolari per i due stadi. La velocità di reazione globale si ottiene sommando gli effetti dei due stadi elementari nel calcolo della variazione di concentrazione

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = k_A[A] - k_B[B] \quad (1.152)$$

da cui si deriva la legge cinetica per confronto con eq. (1.6.9)

$$v = f([A], [B]) = k_A[A] - k_B[B] \quad (1.153)$$

In maniera strettamente analoga si procede per meccanismi di reazione più complessi.

Dato che la reazione (1.149) è il primo caso finora incontrato di reazione reversibile, analizziamo l'evoluzione temporale delle concentrazioni sulla base

della legge cinetica di eq. (1.153). Consideriamo innanzitutto lo stato di equilibrio corrispondente alla situazione di velocità di reazione nulla:

$$k_A[A]_{eq} - k_B[B]_{eq} = 0 \quad (1.154)$$

Tale relazione può essere trascritta come

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (1.155)$$

Ma il rapporto tra le due concentrazioni di equilibrio determina (almeno per soluzioni diluite) la costante di equilibrio K della reazione (1.149). Quindi si ottiene il cosiddetto **principio di bilancio dettagliato**

$$\frac{k_A}{k_B} = K \quad (1.156)$$

come vincolo posto dalla costante di equilibrio alle costanti cinetiche elementari. Ovviamente ciò implica che se per un dato sistema è nota la costante di equilibrio, è sufficiente la misura di una costante cinetica per determinare anche l'altra. Per calcolare l'evoluzione delle concentrazioni, sfruttiamo il bilancio stechiometrico della reazione (1.6.8) che impone la costanza della somma delle concentrazioni delle due specie, e quindi

$$[A] + [B] = [A]_{eq} + [B]_{eq} \quad (1.157)$$

Convien quindi far riferimento alle deviazioni delle concentrazioni dallo stato di equilibrio

$$\Delta[A] \equiv [A] - [A]_{eq} \quad \Delta[B] \equiv [B] - [B]_{eq} \quad (1.158)$$

una sola delle quali è indipendente come conseguenza del bilancio stechiometrico

$$\Delta[A] = -\Delta[B] \quad (1.159)$$

Sostituendo nella legge cinetica

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A] - k_B[B] \quad (1.160)$$

le deviazioni delle concentrazioni alle concentrazioni stesse, e tenuto conto di eq. (1.159) e (1.154), si ottiene una equazione differenziale in una unica funzione incognita

$$-\frac{d\Delta[A]}{dt} = (k_A + k_B)\Delta[A] \quad (1.161)$$

con soluzione

$$\Delta[A] = \Delta[A]_0 e^{-(k_A+k_B)t} = -\Delta[B] \quad (1.162)$$

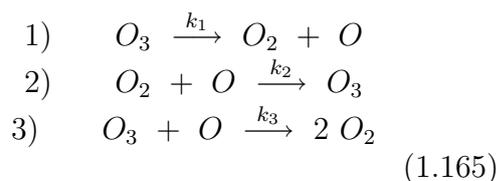
Dato un meccanismo di reazione, sommando i contributi dei vari stadi elementari, si possono facilmente derivare le equazioni differenziali che descrivono l'evoluzione delle concentrazioni di tutte le specie. Però spesso ciò non risulta sufficiente per determinare le leggi cinetiche macroscopiche, nella misura in cui nel meccanismo di reazione si fanno intervenire specie labili estremamente reattive la cui concentrazione non è macroscopicamente rilevabile. In tal caso la descrizione macroscopica e quella derivante dal meccanismo molecolare non sono direttamente comparabili, in quanto fanno riferimento a spazi delle concentrazioni di natura (e dimensioni) differenti. La corrispondenza può essere ottenuta solo eliminando dalla descrizione molecolare le concentrazioni delle specie labili, utilizzando il cosiddetto metodo dello stato stazionario. Per esemplificare tale procedura, nel seguito analizziamo la cinetica di decadimento dell'ozono, che a livello macroscopico è descritto dalla seguente reazione



Dall'energia libera standard di formazione dell'ozono a 25°C si deriva un valore molto elevato della costante di equilibrio termodinamica per questa reazione, $K = 4.6 \cdot 10^{39}$, a cui corrisponde nell'atmosfera (a livello di superficie terrestre) un valore della pressione parziale dell'ozono $p_{O_3}/p^\ominus = 1.3 \cdot 10^{-21}$ così basso da giustificare la rappresentazione della reazione come un processo cinetico irreversibile. E' da sottolineare che nell'atmosfera la concentrazione dell'ozono è molto più elevato di quanto previsto dalla costante di equilibrio (tipicamente tra 2 e 40 ppb) a causa della continua formazione di ozono dovuta a processi fotochimici indotti dalla luce solare, e dei processi chimici indotti da sostanze prodotte dall'inquinamento di origine antropica. Nel seguito esamineremo la cinetica di decadimento dell'ozono in assenza dei contributi di formazione dell'ozono, con l'obiettivo di determinarne la legge cinetica macroscopica, cioè la funzione $f([O_3], [O_2])$, che descrive la dipendenza della velocità di reazione rispetto alle concentrazioni macroscopicamente misurabili

$$-\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = f([O_3], [O_2]) \quad (1.164)$$

Il meccanismo cinetico accettato per il decadimento dell'ozono è costituito dai seguenti tre processi elementari



I parametri k_1 , k_2 e k_3 sono le costanti cinetiche descrittive dei tre processi elementari (il primo unimolecolare, gli altri due bimolecolari). Si precisa che il primo stadio, affinché abbia velocità non trascurabile, richiede la presenza di radiazione elettromagnetica ad opportune lunghezze d'onda, ma si può evitare di tener conto in modo esplicito di tale ingrediente nell'ipotesi che il campione sia illuminato dalla luce solare ad intensità costante. E' da sottolineare che nel meccanismo di reazione, a differenza della cinetica macroscopica, si invoca la presenza di una specie estremamente labile quale l'atomo di Ossigeno, la cui concentrazione non è macroscopicamente misurabile. Dato il meccanismo di reazione, come esemplificato precedentemente, per la concentrazione di ogni specie si può derivare la corrispondente equazione di evoluzione temporale sommando i contributi di ogni stadio elementare. Si ottiene così il seguente sistema di equazioni differenziali ordinarie nelle tre concentrazioni $[O_3]$, $[O_2]$ e $[O]$ dipendenti dal tempo

$$\begin{aligned}\frac{d[O_3]}{dt} &= -k_1[O_3] + k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1[O_3] - k_2[O][O_2] + 2k_3[O][O_3] \\ \frac{d[O]}{dt} &= k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3]\end{aligned}\tag{1.166}$$

Da notarsi che tale sistema di equazioni differenziali ha un ovvio integrale primo imposto dalla conservazione globale del numero di atomi di ossigeno

$$[O] + 2[O_2] + 3[O_3] = \text{costante}\tag{1.167}$$

Tale sistema di equazioni, anche se in linea di principio è risolvibile per date condizioni iniziali, non consente di determinare la legge cinetica macroscopica di eq. (1.164). Infatti il meccanismo di reazione e la cinetica macroscopica fanno riferimento a spazi funzionali diversi, e precisamente tre concentrazioni $[O_3]$, $[O_2]$, $[O]$ in un caso, e due sole concentrazioni $[O_3]$, $[O_2]$ nell'altro caso. E' evidente che per stabilire una connessione, nella descrizione secondo il meccanismo molecolare bisogna eliminare la concentrazione $[O]$ relativa alla specie labile. Ciò si realizza utilizzando il cosiddetto **metodo dello stato stazionario**, in generale applicabile a qualsiasi specie labile. Essendo l'ossigeno atomico molto reattivo, nel sistema di reazione si realizzano comunque concentrazioni trascurabili

$$[O] \simeq 0\tag{1.168}$$

per cui anche la derivata temporale della sua concentrazione può essere ritenuta trascurabile

$$\frac{d[O]}{dt} \simeq 0\tag{1.169}$$

L'ultima condizione suggerisce di introdurre l'approssimazione $d[O]/dt = 0$ nella corrispondente equazione di evoluzione temporale in (1.166) dedotta dal meccanismo di reazione, così ottenendo una equazione algebrica che determina la concentrazione di ossigeno atomico in funzione delle altre due concentrazioni

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (1.170)$$

Sostituendo nell'equazione di evoluzione della concentrazione di ozono, si ottiene infine

$$-\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]} \quad (1.171)$$

vale a dire la forma esplicita della funzione $f([O_3], [O_2])$ in eq. (1.6.23) che specifica la dipendenza della velocità di reazione rispetto alle concentrazioni macroscopicamente misurabili. Da notarsi che la stessa legge cinetica sarebbe stata ottenuta conseguenza della legge di conservazione eq. (1.6.26) che, nell'ipotesi che $d[O]/dt = 0$, porta all'uguaglianza

$$-\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} \quad (1.172)$$

L'analisi precedente si basa sull'assunzione che l'Ossigeno atomico sia una specie labile e quindi a bassa concentrazione. Ciò deve essere suffragato a posteriori sulla base delle costanti cinetiche del meccanismo di reazione. Imponendo a posteriori sulla base del risultato eq. (1.6.29) che la concentrazione dell'ossigeno atomico sia trascurabile rispetto a quello dello Ozono, si ottiene la condizione

$$k_1 \ll k_2[O_2] + k_3[O_3] \quad (1.173)$$

Tenuto conto che la concentrazione di Ozono tende ad annullarsi nel tempo (in assenza di processi per la sua formazione), la precedente condizione è semplificata come

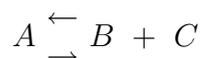
$$k_1 \ll k_2[O_2] \quad (1.174)$$

vale a dire in un vincolo sulle costanti cinetiche k_1 e k_2 e la concentrazione di ossigeno molecolare che può essere identificata con quella stazionaria nell'atmosfera.

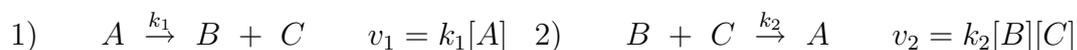
A conclusione si deve sottolineare che il meccanismo di reazione svolge il ruolo di ipotesi di per sé non verificabile direttamente. In linea di principio possono essere proposti più meccanismi alternativi. La verifica del meccanismo (e la scelta tra diversi meccanismi) viene fatta sulla base delle previsioni concernenti la legge cinetica macroscopica, oltre che sulla base del comportamento di sistemi chimici similari. E' da menzionare inoltre che la cinetica

chimica, intesa come disciplina, comprende anche lo studio della costanti cinetiche dei processi elementari in relazione alla loro dipendenza dallo stato termodinamico (principalmente dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius) e dalla struttura e proprietà dei reagenti. Questo particolare tematica non verrà qui esaminata.

Esercizio Determinare la legge cinetica per la reazione reversibile



sulla base del meccanismo costituito da uno stadio unimolecolare ed uno bimolecolare



e studiare la dipendenza temporale delle concentrazioni.

Esercizio Studiare il rilassamento della concentrazione di Ozono secondo la legge cinetica (1.171) nell'ipotesi che la concentrazione dell'ossigeno molecolare sia stazionaria in corrispondenza di quella atmosferica.

1.8 Equazioni differenziali lineari

1.8.1 Caso omogeneo

Un semplice modello meccanico per produrre un'equazione differenziale del secondo ordine su \mathbb{R} consiste in un punto materiale di massa $m > 0$ vincolato su di una guida rettilinea x orizzontale e priva di attrito e tale che oltre alla forza peso (compensata dalla reazione vincolare) esista una forza elastica $F^e = -hOP$ generata da una molla attaccata per una estremità all'origine $x = 0$ e da una resistenza di mezzo di tipo viscoso $F^v = -k\dot{O}P$; si ottiene:

$$m\ddot{x} = -hx - k\dot{x} \quad (1)$$

Decidiamo di studiare in tutta generalità l'equazione differenziale:

$$a\ddot{x} + b\dot{x} + cx = 0 \quad \text{per } a, b, c \in \mathbb{R} \quad (2)$$

Pensata al primo ordine in \mathbb{R}^2 , fatte le definizioni

$$z := \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}, \quad A := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{c}{a} & -\frac{b}{a} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

la (2) è equivalente a

$$\dot{z} = Az, \quad \text{cioè:} \quad \begin{cases} \dot{x} = & v \\ \dot{v} = & -\frac{c}{a}x - \frac{b}{a}v \end{cases} \quad (4)$$

Il campo vettoriale lineare $Z : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$, $Z(z) = Az$ è globalmente Lipschitziano in \mathbb{R}^2 , la costante di Lipschitz è esattamente la sup-norma di A :

$$|Az_1 - Az_2| = |A(z_1 - z_2)| \leq \|A\| |z_1 - z_2|, \quad \|A\| = \sup_{z \neq 0} \frac{|Az|}{|z|}. \quad (5)$$

Ci attendiamo quindi esistenza e unicità globali dei problemi di Cauchy per tale equazione.

L'equazione (2) è lineare: se $t \mapsto x_1(t)$ e $t \mapsto x_2(t)$ sono soluzioni di (2), allora pure $t \mapsto \mu_1 x_1(t) + \mu_2 x_2(t)$ per arbitrari $\mu_1, \mu_2 \in \mathbb{R}$. Il teorema di invarianza per traslazione temporale delle soluzioni delle equazioni differenziali autonome e il teorema di esistenza e unicità ci permettono di affermare che ogni soluzione di (2) è esattamente individuata da $x(0)$ e $\dot{x}(0)$: la dimensione dell' \mathbb{R} -spazio delle soluzioni è 2. Studieremo soluzioni test per (2), in maniera tale da ottenere vettori-funzione linearmente indipendenti e quindi giungere a costruire una 'base' di tale spazio. Considereremo soluzioni test della forma:

$$x(t) = e^{\lambda t},$$

dunque: $e^{\lambda t}$ risolve (2) se e solo se

$$(a\lambda^2 + b\lambda + c)e^{\lambda t} = 0, \quad e^{\lambda t} \neq 0,$$

così, per

$$\lambda_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

$$x_1(t) = e^{\lambda_1 t} \quad \text{e} \quad x_2(t) = e^{\lambda_2 t}$$

sono soluzioni di (2). Classifichiamo tale costruzione sulla base del segno del ‘discriminante’

$$\Delta = \sqrt{b^2 - 4ac}, \quad \begin{cases} \Delta > 0 \\ \Delta = 0 \\ \Delta < 0 \end{cases}$$

$\Delta > 0$:

le radici λ_1 e λ_2 sono entrambe *reali e distinte*. La coppia di funzioni $(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t})$ risulta linearmente indipendente, ci chiediamo se effettivamente questa possa essere o meno una base dello spazio vettoriale delle soluzioni. A tal fine, mostriamo che esiste un isomorfismo tra lo spazio \mathbb{R}^2 delle assegnazioni di dati iniziali (x_0, \dot{x}_0) e lo spazio vettoriale \mathbb{R}^2 delle coppie (c_1, c_2) relative allo spazio generato dalla coppia $(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t})$. Sia

$$\tilde{x}(t, c_1, c_2) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t}$$

e determiniamo la coppia (c_1, c_2) in maniera tale da risolvere il problema di Cauchy

$$a\ddot{x} + b\dot{x} + ax = 0, \quad x(0) = x_0, \quad \dot{x}(0) = \dot{x}_0.$$

$$\begin{cases} \tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = c_1 + c_2 = x_0, \\ \frac{d}{dt}\tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 = \dot{x}_0. \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix}$$

$$\det \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix} = \lambda_2 - \lambda_1 \neq 0$$

$$c_1 = \frac{\det \begin{pmatrix} x_0 & 1 \\ \dot{x}_0 & \lambda_2 \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix}} = \frac{x_0 \lambda_2 - \dot{x}_0}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$c_2 = \frac{\det \begin{pmatrix} 1 & x_0 \\ \lambda_1 & \dot{x}_0 \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix}} = \frac{\dot{x}_0 - x_0 \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Infine, la soluzione per il problema di Cauchy è

$$x(t, x_0, \dot{x}_0) = \frac{x_0\lambda_2 - \dot{x}_0}{\lambda_2 - \lambda_1}e^{\lambda_1 t} + \frac{\dot{x}_0 - x_0\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}e^{\lambda_2 t}. \quad (6)$$

L'isomorfismo ottenuto $(c_1, c_2) \mapsto (x_0, \dot{x}_0)$ mostra che la coppia $(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t})$ è effettivamente una base per lo spazio delle soluzioni.

$\Delta = 0$:

In tal caso le soluzioni sono *reali e coincidenti* $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = -\frac{b}{2a}$. Mostriamo che in tal caso $t \mapsto te^{\lambda t}$ è una soluzione di (2) e la coppia $(e^{\lambda t}, te^{\lambda t})$ è una base per lo spazio delle soluzioni.

$$\begin{aligned} & a \frac{d^2}{dt^2}(te^{\lambda t}) + b \frac{d}{dt}(te^{\lambda t}) + c(te^{\lambda t}) = \\ & = a \frac{d}{dt}(e^{\lambda t} + t\lambda e^{\lambda t}) + b(e^{\lambda t} + t\lambda e^{\lambda t}) + c(te^{\lambda t}) = \\ & = a(2\lambda e^{\lambda t} + t\lambda^2 e^{\lambda t}) + b(e^{\lambda t} + t\lambda e^{\lambda t}) + c(te^{\lambda t}) = \\ & = e^{\lambda t}[(2a\lambda + b) + t(a\lambda^2 + b\lambda + c)] = 0. \end{aligned}$$

La coppia $(e^{\lambda t}, te^{\lambda t})$ è linearmente indipendente:

$$\tilde{x}(t, c_1, c_2) := c_1 e^{\lambda t} + c_2 t e^{\lambda t} = 0 \quad \forall t \quad \text{se e solo se} \quad c_1 = 0, \quad c_2 = 0.$$

Determiniamo l'isomorfismo $(c_1, c_2) \mapsto (x(0), \dot{x}(0))$.

$$\begin{cases} \tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = c_1 & = x_0, \\ \frac{d}{dt}\tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = c_1\lambda + c_2 & = \dot{x}_0. \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \lambda & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix} \quad \det \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \lambda & 1 \end{pmatrix} \neq 0$$

$$c_1 = x_0, \quad c_2 = \dot{x}_0 - \lambda x_0$$

infine:

$$x(t, x_0, \dot{x}_0) = [x_0 + t(\dot{x}_0 - \lambda x_0)]e^{\lambda t} \quad (\lambda = -\frac{b}{2a}). \quad (7)$$

$\Delta < 0$:

In tal caso le radici $\lambda_{1,2}$ sono *complesse coniugate*. In effetti, gli zeri di un polinomio, sia pure a coefficienti reali, si determinano in maniera completa (n radici, per ogni polinomio di grado n) nel corpo dei numeri complessi, \mathbb{C} : è questo in sostanza il contenuto del teorema fondamentale dell'Algebra.

Si deve dunque ‘immergere’ il nostro problema nel corpo complesso, pensare alla nostra equazione con coefficienti e variabili del tipo:

$$z = x + i0 \in \mathbb{C} \quad (i = \sqrt{-1}).$$

E applicare la seguente strategia: studiare il \mathbb{C} -spazio vettoriale delle soluzioni, e poi, indagare sull’eventuale sotto-spazio delle soluzioni reali, quello effettivamente che ci interessa.

Le soluzioni di (2) nei complessi sono generate dalla coppia

$$(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t})$$

posto

$$\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\beta = \frac{-b}{2a} \pm i \frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}, \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{R})$$

e la generica soluzione complessa è \mathbb{C} -combinazione lineare di tale coppia:

$$t \mapsto \tilde{z}(t, C_1, C_2) = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}$$

dove indichiamo

$$C_1 = A_1 + iB_1, \quad C_2 = A_2 + iB_2, \quad A_1, B_1, A_2, B_2 \in \mathbb{R}$$

E’ dunque uno spazio vettoriale $2\text{-dim}_{\mathbb{C}}$, cioè, equivalentemente, $4\text{-dim}_{\mathbb{R}}$. Ci chiediamo se riusciamo per questa strada ad individuare il sottospazio, che ci aspettiamo $2\text{-dim}_{\mathbb{R}}$, delle soluzioni reali. Si tratta di scrivere in dettaglio $\tilde{z}(t, C_1, C_2)$ e di imporre nulla la parte immaginaria.

(Rem: $z = \mathcal{R}e\{z\} + i\mathcal{I}m\{z\}$, $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$).

$$\begin{aligned} \tilde{z}(t, C_1, C_2) &= (A_1 + iB_1)e^{(\alpha+i\beta)t} + (A_2 + iB_2)e^{(\alpha-i\beta)t} = \\ &= e^{\alpha t}[(A_1 + iB_1)(\cos \beta t + i \sin \beta t) + (A_2 + iB_2)(\cos \beta t - i \sin \beta t)] = \\ &= e^{\alpha t}[(A_1 + A_2) \cos \beta t + (B_2 - B_1) \sin \beta t] + i e^{\alpha t}[(B_1 + B_2) \cos \beta t + (A_1 - A_2) \sin \beta t]. \end{aligned}$$

$$0 = \mathcal{I}m\{\tilde{z}(t, C_1, C_2)\} = e^{\alpha t}[(B_1 + B_2) \cos \beta t + (A_1 - A_2) \sin \beta t], \quad \forall t,$$

se e solo se

$$B_1 + B_2 = 0, \quad A_1 - A_2 = 0,$$

cioè, solo e soltanto quando consideriamo i coefficienti complessi C_1 e C_2 *l’uno complesso coniugato dell’altro*:

$$C_1 = A_1 + iB_1, \quad C_2 = C_1^* : \quad A_2 + iB_2 = A_1 - iB_1.$$

E' chiaro che con tale scelta individuiamo un sottospazio di dimensione reale pari a 2. Infine, posto $c_1 = 2A_1$, $c_2 = -2B_1$, la generica soluzione reale è data da:

$$\begin{aligned}\tilde{x}(t, c_1, c_2) &= \mathcal{R}e\{\tilde{z}(t, C_1, C_1^*)\} = \\ &= c_1 e^{\alpha t} \cos \beta t + c_2 e^{\alpha t} \sin \beta t,\end{aligned}$$

$$\tilde{x}(t, c_1, c_2) = c_1 e^{-\frac{b}{2a}t} \cos\left(\frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}t\right) + c_2 e^{-\frac{b}{2a}t} \sin\left(\frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}t\right).$$

Determiniamo l'isomorfismo $(c_1, c_2) \mapsto (x_0, \dot{x}_0)$,

$$\begin{cases} \tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = c_1 & = x_0, \\ \frac{d}{dt}\tilde{x}(t, c_1, c_2)|_{t=0} = \alpha c_1 + \beta c_2 & = \dot{x}_0. \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix}, \quad \det \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} = \beta \neq 0,$$

$$c_1 = x_0, \quad c_2 = \frac{\dot{x}_0 - \alpha x_0}{\beta}.$$

Infine, la soluzione esplicita è

$$x(t, x_0, \dot{x}_0) = e^{-\alpha t} \left[x_0 \cos(\beta t) + \frac{\dot{x}_0 - \alpha x_0}{\beta} \sin(\beta t) \right], \quad (8)$$

oppure, con maggior dettaglio,

$$x(t, x_0, \dot{x}_0) = e^{-\frac{b}{2a}t} \left[x_0 \cos\left(\frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}t\right) + \frac{\dot{x}_0 + \frac{b}{2a}x_0}{\frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}} \sin\left(\frac{\sqrt{4ac - b^2}}{2a}t\right) \right].$$

1.8.2 Sistemi di equazioni differenziali lineari del primo ordine

1.8.3 Matrice esponenziale

Indichiamo con $\text{Mat}(m, \mathbb{R})$ l'insieme delle matrici a coefficienti reali $m \times m$, $A = (A_{ij})$, $i, j = 1, \dots, m$; esso è dotato di struttura di \mathbb{R} -spazio vettoriale rispetto all'operazione 'somma' (che offre la struttura di gruppo commutativo), e al prodotto per gli scalari \mathbb{R} ,

$$(A + B)_{ij} := A_{ij} + B_{ij}, \quad (\lambda A)_{ij} := \lambda A_{ij}$$

Con l'ulteriore operazione di 'prodotto riga per colonna' (non commutativo!)

$$(AB)_{ij} := \sum_{k=1}^m A_{ik}B_{kj}$$

$\text{Mat}(m, \mathbb{R})$ è un anello. Identificheremo spesso gli elementi di $\text{Mat}(m, \mathbb{R})$ con le mappe lineari di \mathbb{R}^m in sè che essi individuano:

$$A : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m \quad x \mapsto Ax, \quad \text{dove} \quad (Ax)_i := \sum_{j=1}^m A_{ij}x_j$$

Pensato dunque $\text{Mat}(m, \mathbb{R})$ in questo modo, esso diventa uno spazio di Banach se lo si dota della seguente norma (sup-norma, o norma della convergenza uniforme):

$$\|A\| = \sup_{x \neq 0} \frac{|Ax|}{|x|} = \sup_{|x|=1} |Ax|$$

E' uno spazio di Banach perché, appunto, le successioni di Cauchy convergono in esso. Con questa norma $\text{Mat}(m, \mathbb{R})$ diventa un'Algebra di Banach perché vale la seguente proprietà:

$$\|AB\| \leq \|A\| \|B\| \quad (\text{Alg.} - \text{Ban.})$$

Infatti:

$$\|AB\| = \sup_{|x|=1} |ABx|,$$

non è restrittivo trascurare qui sopra quegli x a norma unitaria per cui, eventualmente, $Bx = 0$, tranne nel caso (banale) in cui almeno una delle due matrici sia identicamente nulla, così

$$\sup_{|x|=1} |ABx| = \sup_{|x|=1} |A \frac{Bx}{|Bx|}| |Bx| \leq \sup_{|y|=1} |Ay| \sup_{|x|=1} |Bx| = \|A\| \|B\|.$$

Consideriamo la serie di potenze

$$A \mapsto \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{A^n}{n!}$$

e mostriamo che essa converge (puntualmente) per ogni $A \in \text{Mat}(m, \mathbb{R})$. Per far questo, verifichiamo che tale serie di potenze converge 'totalmente' in ogni palla di matrici di centro la matrice nulla \mathbb{O} e di raggio arbitrario $a > 0$:

$$\mathcal{B}(\mathbb{O}, a) := \{A \in \text{Mat}(m, \mathbb{R}) : \|A\| \leq a\}$$

Usando la proprietà di algebra di Banach,

$$s_k := \sup_{A \in \mathcal{B}(\mathbb{O}, a)} \sum_{n=0}^k \left\| \frac{A^n}{n!} \right\| = \sup_{\|A\| \leq a} \sum_{n=0}^k \left\| \frac{A^n}{n!} \right\| \leq \sup_{\|A\| \leq a} \sum_{n=0}^k \frac{\|A\|^n}{n!} \leq \sum_{n=0}^k \frac{a^n}{n!}$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} s_k \leq \lim_{k \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^k \frac{a^n}{n!} = e^a.$$

Ne segue dunque che la serie di potenze converge per ogni A e data l'ovvia struttura esponenziale che essa richiama, ne indicheremo con e^A la matrice somma:

$$e^A = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{A^n}{n!} \quad (\text{Matrice Exp})$$

Mentre l'esponenziale nei reali (o complessi) stabilisce un ben noto omomorfismo tra la struttura addittiva e moltiplicativa dei reali, 'il prodotto di esponenziali è l'esponenziale della somma', tale proprietà si estende solo in forma debole all'esponenziale di matrice, più precisamente vale:

$$AB = BA \implies e^A e^B = e^{A+B}$$

Fissiamo ora la nostra attenzione su di una matrice fissata A e consideriamo la curva in $\text{Mat}(m, \mathbb{R})$,

$$\mathbb{R} \ni t \mapsto e^{tA} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(tA)^n}{n!} = \mathbb{I} + tA + \frac{t^2 A^2}{2!} + \dots$$

Dato che converge uniformemente nei compatti di \mathbb{R} , assieme pure alla serie delle derivate termine a termine, vale il teorema di differenziazione per le serie di funzioni, cioè la serie delle derivate in t termine a termine converge esattamente alla derivata della funzione somma:

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{d}{dt} \frac{(tA)^n}{n!} = A + tA^2 + t^2 \frac{A^3}{2!} + \dots = A(\mathbb{I} + tA + \frac{t^2 A^2}{2!} + \dots) = Ae^{tA}$$

è uguale a (è un teorema) $\frac{d}{dt} e^{tA}$, riassumendo:

$$\frac{d}{dt} e^{tA} = Ae^{tA}$$

1.8.4 Flusso risolvente

Consideriamo ora l'equazione differenziale lineare del primo ordine in \mathbb{R}^m con un dato di Cauchy:

$$\dot{x} = Ax, \quad x(0) = x_0$$

Teorema L'unica soluzione globale del problema di Cauchy sopra scritto è

$$x(t, x_0) = e^{tA}x_0 \quad (x(0, x_0) = x_0)$$

Prova.

$$\frac{d}{dt}x(t, x_0) = Ae^{tA}x_0 = Ae^{tA}x_0 = Ax(t, x_0),$$

$$x(0, x_0) = e^{0A}x_0 = e^{\mathbb{O}}x_0 = \mathbb{I}x_0 = x_0$$

□

Esercizio. dimostrare che conoscere l'operatore flusso risolvente e^{tA} equivale a conoscere la soluzione degli m indipendenti problemi di Cauchy:

$$\dot{x} = Ax, \quad x(0) = \hat{e}_i, \quad i = 1, \dots, m \quad \hat{e}_i = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$$

Esercizio. Si consideri l'oscillatore armonico

$$\ddot{x} + \omega^2x = 0 \quad x(0) = x_0, \quad \dot{x}(0) = v_0 \quad (\text{Osc. Arm.})$$

risolvere con l'operatore di flusso esponenziale:

$$z := \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}, \quad A := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & 0 \end{pmatrix}$$

la (Osc. Arm.) è equivalente a

$$\dot{z} = Az, \quad \text{cioè :} \quad \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = -\omega^2x \end{cases}$$

Vale:

$$A^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & 0 \end{pmatrix} = -\omega^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -\omega^2\mathbb{I},$$

Possiamo così organizzare le potenze di A :

$$A^3 = -\omega^2A, \quad A^4 = \omega^4\mathbb{I}, \quad A^5 = \omega^4A, \quad A^6 = -\omega^6\mathbb{I}, \dots$$

$$A^{2k} = (-1)^k\omega^{2k}\mathbb{I}, \quad A^{2k+1} = \frac{1}{\omega}(-1)^k\omega^{2k+1}A.$$

Usando il fatto che sono serie assolutamente convergenti e quindi commutativamente convergenti,

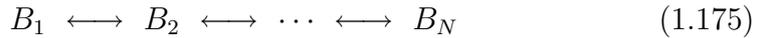
$$\begin{aligned}
 e^{tA} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(tA)^n}{n!} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(tA)^{2k+1}}{(2k+1)!} + \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(tA)^{2k}}{(2k)!} = \\
 &= \frac{1}{\omega} A \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^k \frac{\omega^{2k+1} t^{2k+1}}{(2k+1)!} + \mathbb{I} \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^k \frac{\omega^{2k} t^{2k}}{(2k)!}, \\
 e^{tA} &= \frac{1}{\omega} \sin(\omega t) A + \cos(\omega t) \mathbb{I}.
 \end{aligned}$$

Infine:

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} x(t, x_0, \dot{x}_0) \\ \frac{d}{dt} x(t, x_0, \dot{x}_0) \end{pmatrix} &= e^{tA} \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega} \sin(\omega t) A \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix} + \cos(\omega t) \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\omega} \sin(\omega t) \begin{pmatrix} \dot{x}_0 \\ -\omega^2 x_0 \end{pmatrix} + \cos(\omega t) \begin{pmatrix} x_0 \\ \dot{x}_0 \end{pmatrix} = \\
 &= \begin{pmatrix} x_0 \cos(\omega t) + \frac{\dot{x}_0}{\omega} \sin(\omega t) \\ -\omega x_0 \sin(\omega t) + \dot{x}_0 \cos(\omega t) \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

1.9 Sistemi cinetici lineari

Consideriamo un insieme di N specie, B_1, B_2, \dots, B_N , tra cui siano operanti cinetiche unimolecolari secondo lo schema



Indichiamo con $k_{n,n-1}$ e $k_{n,n+1}$ le costanti cinetiche unimolecolari per la trasformazione da B_n rispettivamente a B_{n-1} ed a B_{n+1} . Quindi l'equazione per la dinamica della concentrazione della n -esima specie si scrive come

$$\frac{d[B_n]}{dt} = k_{n-1,n}[B_{n-1}] - (k_{n,n-1} + k_{n,n+1})[B_n] + k_{n+1,n}[B_{n+1}] \quad (1.176)$$

Da notarsi che tale relazione si applica anche alle specie B_1 e B_N assumendo che $k_{0,1} = k_{1,0} = k_{N,N+1} = k_{N+1,N} = 0$. Nel seguito escluderemo i casi particolari di nullità di una coppia di costanti cinetiche: $k_{n,n+1} = k_{n+1,n} = 0$. In tale caso il sistema in realtà è descritto dall'evoluzione temporale di due insiemi indipendenti di specie, da un parte B_1, \dots, B_n e dall'altra B_{n+1}, \dots, B_N .

Introduciamo il vettore (matrice colonna) $x(t)$ che descrive l'insieme delle concentrazioni

$$x_n(t) = [B_n]_t \quad (1.177)$$

Il sistema di equazioni differenziali viene quindi ad essere descritto in forma matriciale come

$$\frac{dx(t)}{dt} = Ax(t) \quad (1.178)$$

dove A è la matrice quadrata dei coefficienti che ha una struttura tridiagonale, con i seguenti elementi non nulli nell' n -esima riga

$$A_{n,n-1} = k_{n-1,n} \quad A_{n,n} = -k_{n,n-1} - k_{n,n+1} \quad A_{n,n+1} = k_{n+1,n} \quad (1.179)$$

Si verifica facilmente che la somma su una colonna dei coefficienti della matrice A si annulla

$$\sum_{j=1}^N A_{j,n} = 0 \quad \forall n \quad (1.180)$$

Essa si giustifica sulla base della seguente legge di conservazione imposta dallo schema cinetico

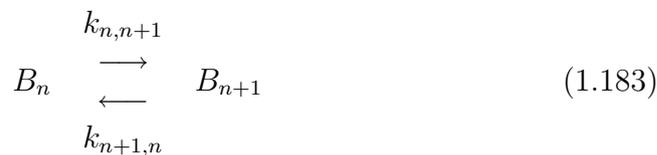
$$[B_1] + [B_2] + \dots + [B_N] = \text{costante} \quad (1.181)$$

Infatti calcolandone la derivata temporale si ottiene la relazione

$$0 = \sum_j \frac{dx_j(t)}{dt} = \sum_j \sum_n A_{j,n} x_n(t) = \sum_n x_n(t) \left(\sum_j A_{j,n} \right) \quad (1.182)$$

che dovendo essere verificata per ogni $x(t)$ implica la proprietà in esame.

Andiamo ad esaminare lo stato di equilibrio, considerando isolatamente l'interconversione tra due specie



Indicando con $[B_n]_{eq}$ le concentrazioni di equilibrio, lo stato stazionario per tale interconversione determina la relazione

$$\frac{[B_{n+1}]_{eq}}{[B_n]_{eq}} = \frac{k_{n,n+1}}{k_{n+1,n}} \quad (1.184)$$

vale a dire che la costante di equilibrio del processo determina il rapporto tra le due costanti cinetiche. Tale relazione può essere utilizzata per determinare iterativamente le concentrazioni di equilibrio, data la concentrazione di equilibrio di una specie, ad esempio $[B_1]_{eq}$. In tal modo le concentrazioni di equilibrio risultano determinate a meno di una costante moltiplicativa data da $[B_1]_{eq}$. La costante moltiplicativa è valutata sulla base dello stato iniziale utilizzando la legge di conservazione

$$\sum_n [B_n]_{eq} = \sum_n [B_n]_0 \quad (1.185)$$

La stabilità dello stato di equilibrio, secondo il teorema di Jordan, è determinata dalla struttura della matrice A che appare essere non simmetrica. Tuttavia esiste una trasformazione che la rende simmetrica. Introduciamo un nuovo set di variabili secondo la relazione

$$\tilde{x}_n(t) = \frac{[B_n]_t}{\sqrt{[B_n]_{eq}}} \quad (1.186)$$

per le quali si deriva la seguente equazione di evoluzione

$$\frac{d\tilde{x}_n(t)}{dt} = \sqrt{k_{n-1,n}k_{n,n-1}}\tilde{x}_{n-1}(t) - (k_{n,n-1} + k_{n,n+1})\tilde{x}_n(t) + \sqrt{k_{n+1,n}k_{n,n+1}}\tilde{x}_{n+1}(t) \quad (1.187)$$

In forma matriciale tale equazione è trascritta come

$$\frac{d\tilde{x}(t)}{dt} = \tilde{A}\tilde{x}(t) \quad (1.188)$$

con una matrice \tilde{A} tridiagonale simmetrica con elementi non nulli

$$\tilde{A}_{n,n-1} = \tilde{A}_{n-1,n} = \sqrt{k_{n-1,n}k_{n,n-1}} \quad \tilde{A}_{n,n} = -k_{n,n-1} - k_{n,n+1} \quad (1.189)$$

Specificando la trasformazione tra i due vettori come

$$\tilde{x}(t) = Qx(t) \quad (1.190)$$

con la matrice di trasformazione diagonale

$$Q_{n,m} = \frac{\delta_{n,m}}{\sqrt{[B_n]_{eq}}} \quad (1.191)$$

si ottiene la legge di trasformazione sulle matrici

$$\frac{d\tilde{x}(t)}{dt} = Q \frac{dx(t)}{dt} = QAx = QAQ^{-1}\tilde{x}(t) \quad (1.192)$$

nella forma

$$\tilde{A} = QAQ^{-1} \quad (1.193)$$

Essendo la matrice \tilde{A} ad elementi reali, si ricade nel problema agli autovalori di una matrice hermitiana, escludendo il contributo della matrice nilpotente. Inoltre gli autovalori sono reali, escludendo componenti di natura oscillatoria nell'evoluzione delle concentrazioni. Per determinare la stabilità del sistema cinetica bisogna caratterizzare lo spettro degli autovalori di \tilde{A} :

$$\tilde{A}a^j = \lambda_j a^j \quad (1.194)$$

dove a^j denotano gli autovettori ortonormalizzati. A priori risulta determinato un autovalore nullo, $\lambda_1 = 0$, associato alla soluzione di equilibrio:

$$(a^1)_n = \frac{\sqrt{[B_n]_{eq}}}{\sqrt{\sum_j [B_j]_{eq}}} \quad \tilde{A}a^1 = QAQ^{-1}a^1 \propto QAx_{eq} = 0 \quad (1.195)$$

Gli altri autovalori sono necessariamente negativi. Infatti consideriamo il seguente prodotto scalare per un dato vettore y

$$\langle y | \tilde{A} | y \rangle \quad (1.196)$$

Sviluppando il prodotto scalare sugli elementi di matrice di \tilde{A} e raggruppando i termini che contengono le costanti cinetiche per l'interconversione tra una coppia di stati si ottiene

$$\begin{aligned} \langle y | \tilde{A} | y \rangle &= \sum_n [2\sqrt{k_{n+1,n}k_{n,n+1}}y_n y_{n+1} - k_{n,n+1}y_n^2 - k_{n+1,n}y_{n+1}^2] \quad (1.197) \\ &= - \sum_n [\sqrt{k_{n,n+1}}y_n - \sqrt{k_{n+1,n}}y_{n+1}]^2 \end{aligned}$$

cioè una somma di quantità negative o al massimo nulle

$$\langle y | \tilde{A} | y \rangle \leq 0 \quad (1.198)$$

Se tale risultato è applicato al singolo autovettore, $y = a^j$, si ottiene il seguente vincolo sugli autovalori

$$\langle a^j | \tilde{A} | a^j \rangle = \lambda_j \langle a^j | a^j \rangle = \lambda_j \leq 0 \quad (1.199)$$

Tenuto conto che un autovalore nullo corrisponde ad una soluzione stazionaria di equilibrio del problema cinetica (ed ammettendo che ne esista una sola, vale a dire che il sistema non è decomponibile come due insiemi indipendenti di specie chimiche), si ottiene che tutti gli autovalori ad eccezione del primo sono negativi

$$\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N < 0 \quad (1.200)$$

Avendo quindi escluso la presenza di autovalori maggiori di zero, ne deriva che l'equilibrio è stabile. Inoltre, nonostante la presenza di un autovalore nullo, si può dimostrare che l'equilibrio è asintoticamente stabile, vale a dire che a partire da uno stato iniziale arbitrario, per tempi lunghi a sufficienza il sistema raggiunge lo stato di equilibrio. Infatti le soluzioni per le concentrazioni possono essere scritte come

$$\tilde{x}(t) = Qx(t) = e^{\tilde{A}t}\tilde{x}(0) = \sum_n a^n \langle a^n | e^{\tilde{A}t} | \tilde{x}(0) \rangle = \sum_n a^n \langle a^n | e^{\lambda_n t} | \tilde{x}(0) \rangle \quad (1.201)$$

e quindi per il limite a tempo infinito

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = Q^{-1}a^1 \langle a^1 | Q | x(0) \rangle \quad (1.202)$$

ed utilizzando le precedenti relazioni per Q e a^1 , nonché la legge di conservazione

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x_n(t) = [B_n]_{eq} \quad (1.203)$$

Questa dimostrazione può essere riarrangiata verificando che $\tilde{x}(0) - \tilde{x}^{eq}$ è ortogonale all'autovettore a^1 per la soluzione stazionaria.

1.10 Stabilità

1.10.1 Stabilità alla Liapunov

Consideriamo l'equazione differenziale associata ad un campo vettoriale (non lineare) $X : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$,

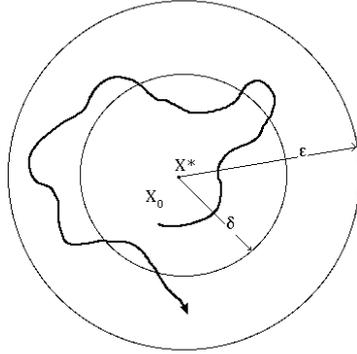
$$\dot{x} = X(x),$$

e sia $x = x^*$ un *equilibrio*, cioè una configurazione in cui il campo X si annulla, $X(x^*) = 0$, e dunque il problema di Cauchy con dato iniziale al tempo $t = 0$ nell'equilibrio, $x(0) = x^*$, è risolto (almeno) dalla curva banale $x(t) = x^*$. Il concetto di *stabilità* di un *equilibrio* x^* di un'equazione differenziale di prim'ordine —che ora enunceremo qui di seguito— è puramente *topologico*.

Definizione (Liapunov stabilità): un punto x^* è di equilibrio stabile se $\forall \varepsilon > 0 \exists \delta = \delta(\varepsilon) > 0$ e $\delta \leq \varepsilon$, tale che, \forall dato iniziale $x_0 \in B(x^*, \delta)$, la soluzione $x(t, x_0)$ del problema:

$$\dot{x} = X(x), \quad x(0) = x_0,$$

non esce mai dalla palla $B(x^*, \varepsilon)$, cioè $x(t, x_0) \in B(x^*, \varepsilon), \forall t \geq 0$.



Diremo *instabile* una configurazione d'equilibrio che non è stabile (è abilito l'equilibrio *indifferente*).

Lo spazio di evoluzione del sistema dinamico retto dall'equazione differenziale $\dot{x} = X(x)$ è \mathbb{R}^m , e la definizione ora data usa la base di intorni aperti formata dalle palle generate con la norma (e dunque con la metrica) euclidea: $B(x^*, r) := \{x \in \mathbb{R}^m : |x - x^*| < r\}$. Nel caso dimensionalmente finito, in cui stiamo lavorando, è noto che tutte le norme sono topologicamente equivalenti, e questo giustifica l'affermazione iniziale.

Se il sistema dinamico è di tipo *meccanico*, $\ddot{q} = f(q, \dot{q})$, $q \in \mathbb{R}^N$, allora lo spazio in cui il sistema evolve al primo ordine è lo *spazio delle fasi*, $\mathbb{R}^m = \mathbb{R}^{2N}$, $x = (q, v) \in \mathbb{R}^{2N}$,

$$\dot{x} = \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ f(q, v) \end{pmatrix} = X(x),$$

$$X : \mathbb{R}^{2N} \rightarrow \mathbb{R}^{2N}, \quad \begin{pmatrix} q \\ v \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} v \\ f(q, v) \end{pmatrix}.$$

L'equilibrio di un sistema dinamico di tipo meccanico è ancora dato da un punto $x^* = (q^*, v^*)$ che annulla il campo vettoriale X :

$$X(x^*) = 0 \quad \text{se e solo se} \quad \begin{pmatrix} v^* \\ f(q^*, v^*) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

ritroviamo quindi la ben nota definizione meccanica di equilibrio, letta ora nello spazio degli atti di moto:

q^* è un punto d'equilibrio per $\ddot{q} = f(q, \dot{q})$ se e solo se il punto nello spazio delle fasi $x^* = (q^*, 0)$ è tale per cui si annulla la forza: $f(q^*, 0)$.

Nel 1892 Liapunov enunciò il seguente teorema, di carattere topologico, che offre delle condizioni sufficienti per la stabilità di un equilibrio x^* per una generica equazione $\dot{x} = X(x)$.

Teorema 1 (T. topologico sulla stabilità semplice). Sia x^* un punto di equilibrio per il sistema dinamico, $X(x^*) = 0$. Supponiamo che esista una funzione *continua*

$$W : U \subseteq \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, \quad x^* \in \overset{\circ}{U},$$

tale che

1) $W(x^*) = 0, W(x) > 0 \quad \forall x \in U \setminus \{x^*\}$, cioè W è *definita positiva* in x^* , localmente in $\overset{\circ}{U}$;

2) per ogni soluzione $t \mapsto x(t)$ e per ogni t per cui $x(t) \in U$, la funzione composta

$$t \mapsto W(x(t))$$

sia monotona *non crescente*:

$$t_1 < t_2 \Rightarrow W(x(t_1)) \geq W(x(t_2)).$$

Allora x^* è un equilibrio *stabile*.

Prova: dobbiamo verificare la definizione di stabilità. Fissiamo dunque $\varepsilon > 0$ ad arbitrio. Non è certamente restrittivo prenderlo tale che $B(x^*, \varepsilon) \subset U$.

W è una funzione continua e quindi è continua anche la sua restrizione sulla buccia della palla $B(x^*, \varepsilon)$, che è compatta. Per il teorema di Weierstrass, esiste

$$a := \min_{|x-x^*|=\varepsilon} W(x),$$

inoltre, per la condizione 1), $a > 0$.

Scriviamo ora in dettaglio la condizione di continuità di W in x^* , utilizzando come “epsilon” il numero positivo a appena definito. Dunque, in corrispondenza di a esiste un $\delta > 0$ tale che, $\forall x_0 \in B(x^*, \delta)$, vale: $|W(x_0) - W(x^*)| < a$, cioè

$$W(x_0) < a \quad \forall x_0 \in B(x^*, \delta).$$

Si osserva ora che la soluzione $x(t, x_0)$, con dato iniziale $x(0) = x_0$, ove $x_0 \in B(x^*, \delta)$, rimane definitivamente in $B(x^*, \varepsilon)$; infatti, usando la condizione 2), $\forall t > 0$ si ha

$$W(x(t, x_0)) \leq W(x_0) < a;$$

dunque $x(t, x_0)$ non raggiunge la buccia di $B(x^*, \varepsilon)$ per alcun $\bar{t} > 0$, perché in tal caso —essendo $a := \min_{|x-x^*|=\varepsilon} W(x)$ — si avrebbe che

$$W(x(\bar{t}, x_0)) \geq a,$$

in contrasto con quanto appena mostrato, $W(x(\bar{t}, x_0)) < a$. □

Lo studio della stabilità degli equilibri mediante le funzioni W , dette (appunto) “funzioni di Liapunov”, è universalmente noto come *Secondo Metodo di Liapunov*.

L’ambiente puramente topologico in cui abbiamo finora operato, che è quello naturale in cui si pone il problema della stabilità, risulta però scarsamente utile dal punto di vista pratico: infatti per verificare la condizione 2) di non crescita delle candidate funzioni di Liapunov W lungo le soluzioni dell’equazione differenziale, dovremmo conoscere tutte le soluzioni di tale equazione, ma a quel punto sarebbe inutile procedere col teorema di Liapunov, dato che la presunta conoscenza di *tutte* le soluzioni $t \mapsto x(t)$ con immagine in U basterebbe ampiamente per analizzare l’andamento qualitativo dinamico locale in x^* . È ben noto, invece, che non è possibile conoscere, esibire le soluzioni delle equazioni differenziali ordinarie. Tale difficoltà è ben più seria della difficoltà del calcolo di primitive di integrali o dell’inversione di funzioni.

Il pessimismo che emerge rimanendo nella categoria *topologica* è in parte rimovibile nella categoria *differenziale*; richiederemo, cioè, che W sia *differenziabile*, e, invece della condizione 2), richiederemo:

$$2)' \quad (\text{grad}_{\mathbb{R}^m} W(x)) \cdot X(x) \leq 0, \quad x \in U,$$

ove \cdot rappresenta il prodotto scalare in \mathbb{R}^m .

Chiaramente, se vale 2)', allora per ogni $t \mapsto x(t)$, soluzione con supporto in U ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[W(x(t))] &= (\text{grad}_{\mathbb{R}^m} W(x))|_{x=x(t)} \cdot \frac{dx}{dt}(t) = \\ &= (\text{grad}_{\mathbb{R}^m} W(x))|_{x=x(t)} \cdot X(x(t)) \leq 0, \end{aligned}$$

e dunque vale la condizione 2) nei sottoinsiemi connessi. Il primo membro della condizione 2)', condizione che si verifica naturalmente senza risolvere l’equazione differenziale, è detto *derivata di Lie* di W lungo il campo vettoriale X :

$$(\mathcal{L}_X W)(x) := \text{grad}_{\mathbb{R}^m} W(x) \cdot X(x).$$

Riassumendo:

Teorema 2 (T. differenziale sulla stabilità semplice). Sia x^* un punto di equilibrio per il sistema dinamico, $X(x^*) = 0$. Supponiamo che esista una funzione differenziabile:

$$W : U \subseteq \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, \quad x^* \in \overset{\circ}{U},$$

tale che

- 1) $W(x^*) = 0, W(x) > 0 \quad \forall x \in U \setminus \{x^*\}$, cioè W è *definita positiva* in x^* , localmente in $\overset{\circ}{U}$;
- 2)' $(\mathcal{L}_X W)(x) \leq 0, \forall x \in U$. Allora x^* è un equilibrio *stabile*.

STABILITA' ASINTOTICA. Definizione. Sia x^* un punto d'equilibrio per $\dot{x} = X(x): X(x^*) = 0$. Diremo che x^* è *asintoticamente stabile* se $\forall \varepsilon > 0 \exists \delta > 0$ tale che $\forall x_0 \in B(x^*, \delta)$ si ha :

- i) $\forall t > 0 : x(t, x_0) \in B(x^*, \varepsilon)$, cioè x^* è d'equilibrio stabile, ed inoltre
- ii) $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t, x_0) = x^*$.

Vale il seguente teorema di Liapunov.

Teorema 3 (T. sulla stabilità asintotica). Sia x^* un punto d'equilibrio per il sistema dinamico associato al campo vettoriale continuo $X \in C^0(\mathbb{R}^m; \mathbb{R}^m)$. Supponiamo che esista una funzione W di classe $C^1(U; \mathbb{R})$ (differenziabile con continuità):

$$W : U \subseteq \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, \quad x^* \in \overset{\circ}{U},$$

tale che:

- 1) $W(x^*) = 0, W(x) > 0 \quad \forall x \in U \setminus \{x^*\}$, cioè W è *definita positiva* in x^* , localmente in U ,
- 2)'' $\mathcal{L}_X W(x^*) = 0, \mathcal{L}_X W(x) < 0 \quad \forall x \in U \setminus \{x^*\}$, cioè $\mathcal{L}_X W$ è *definita negativa* in x^* , localmente in U .

Allora x^* è un equilibrio *asintoticamente stabile*.

Prova: la condizione 2)'' implica la condizione 2)' del teorema 2, dunque: $\forall \varepsilon > 0 \exists \delta > 0$ tale che $\forall x_0 \in B(x^*, \delta): x(t, x_0) \in B(x^*, \varepsilon) \quad \forall t \geq 0$,

cioè la stabilità di x^* è subito accertata.

Fissiamo ora l'attenzione, per un $\varepsilon > 0$ scelto e un conseguente δ , su un ben determinato dato iniziale $x_0 \in B(x^*, \delta)$; indagaremo sull'andamento asintotico della soluzione $x(t, x_0)$. La convergenza $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t, x_0) = x^*$ sarà provata verificando che, comunque si scelga $\varepsilon_1 > 0$ esiste un istante \bar{t} tale che, per ogni $t > \bar{t}$, la soluzione $x(t, x_0)$ resta definitivamente confinata in $B(x^*, \varepsilon_1)$.

In effetti la stabilità implica che, in corrispondenza di $\varepsilon_1 > 0$, esiste $\delta_1 > 0$ tale che se a qualche istante \bar{t}

$$x(\bar{t}, x_0) \in B(x^*, \delta_1) \quad \text{allora} \quad x(t, x_0) \in B(x^*, \varepsilon_1) \quad \forall t \geq \bar{t}.$$

Se, per assurdo, fosse sempre $|x(t, x_0) - x^*| \geq \delta_1 \quad \forall t \geq 0$, poiché nel chiuso

$$\overline{B(x^*, \varepsilon)} \setminus B(x^*, \delta_1)$$

$\mathcal{L}_X W$ è continua ed ha un massimo negativo $-\mu$, allora $\forall t \geq 0$ avremmo

$$\frac{d}{dt} W(x(t, x_0)) = \mathcal{L}_X W(x(t, x_0)) \leq -\mu < 0$$

e quindi, integrando tra $t = 0$ e $t > 0$,

$$W(x(t, x_0)) \leq W(x_0) - \mu t.$$

Ma, al crescere di t , $W(x(t, x_0))$ diventerebbe negativa in alcuni punti di U , contro l'ipotesi 1). Quindi deve esistere un istante \bar{t} in cui $x(\bar{t}, x_0) \in B(x^*, \delta_1)$, e quindi $x(t, x_0) \in B(x^*, \varepsilon_1) \quad \forall t \geq \bar{t}$. \square

Nel caso di sistemi dinamici meccanici vale il seguente teorema di Lagrange-Dirichlet, che qui deduciamo come applicazione del teorema (il secondo, nell'esposizione fatta) di Liapunov.

Teorema (Lagrange-Dirichlet). *Si consideri il sistema meccanico*

$$m_h \ddot{q}_h = Q_h(q, \dot{q}) \quad h = 1, \dots, N. \quad (*)$$

Supponiamo che sia soggetto alle sollecitazioni

$$Q_h(q, \dot{q}) = Q_h^{(1)}(q) + Q_h^{(2)}(q, \dot{q}),$$

ove

$$i) \quad Q_h^{(1)}(q) = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial q_h}(q) \quad (\text{conservative})$$

$$ii) \quad Q_h^{(2)}(q, \dot{q}) : \quad Q_h^{(2)}(q^*, 0) = 0, \quad \sum_{h=1}^N Q_h^{(2)}(q, \dot{q}) \dot{q}_h \leq 0.$$

Supponiamo che in q^ , $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial q^h}(q^*) = 0$, cioè q^* sia d'equilibrio. Se q^* è un minimo stretto locale per \mathcal{U} , l'energia potenziale di $Q_h^{(1)}(q)$, allora q^* è stabile.*

Prova: Sia ove $T(\dot{q}) = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^N m_h |\dot{q}_h|^2$ l'Energia Cinetica del sistema; mostriamo che la funzione

$$E(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) + \mathcal{U}(q) - \mathcal{U}(q^*)$$

è una funzione di Liapunov in $(q^*, 0)$ per la dinamica associata al nostro sistema. Sappiamo che $\dot{q} \neq 0 \Rightarrow T(\dot{q}) > 0$, inoltre q^* è un minimo stretto locale, dunque esiste un intorno di $(q^*, 0)$ in \mathbb{R}^{2N} in cui $E(q, \dot{q})$ è (localmente) definita positiva.

Lungo le soluzioni di (*):

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{dT}{dt} + \frac{d\mathcal{U}}{dt} = \sum_{h=1}^N m_h \ddot{q}_h \dot{q}_h - \sum_{h=1}^N Q_h^{(1)} \dot{q}_h = \\ &= \sum_{h=1}^N Q_h^{(1)} \dot{q}_h + \sum_{h=1}^N Q_h^{(2)} \dot{q}_h - \sum_{h=1}^N Q_h^{(1)} \dot{q}_h = \sum_{h=1}^N Q_h^{(2)}(q, \dot{q}) \dot{q}_h \leq 0, \end{aligned}$$

pertanto $E(q, \dot{q})$ è una funzione di Liapunov. □

Forze o sollecitazioni del tipo $Q_h^{(2)}(q, \dot{q})$ si dicono:

$$\begin{array}{ll} \textit{giroscopiche} & \text{se } Q_h^{(2)}(q, \dot{q}) \dot{q}_h = 0, \\ \textit{dissipative} & \text{se } Q_h^{(2)}(q, \dot{q}) \dot{q}_h < 0 \text{ per } \dot{q} \neq 0. \end{array}$$

Esempio, per $q \in \mathbb{R}^3$:

la forza viscosa, $F^v = -k\dot{q}$, di tipo dissipativo.

1.10.2 ANALISI SPETTRALE E PRIMO METODO DI LIAPUNOV

Richiamiamo che l'equazione differenziale lineare in \mathbb{R}^m :

$$\dot{x} = Ax, \quad x(0) = x_0,$$

si risolve formalmente mediante l'esponenziale di matrice:

$$x(t, x_0) = e^{At}x_0,$$

ove

$$e^A := \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k}{k!}.$$

Indaghiamo sulla struttura più generale di tale risolvente. In questa analisi è cruciale il seguente

Teorema (Jordan). Per ogni matrice $A \in L(m, \mathbb{K})$, ove $\mathbb{K} = \mathbb{R}$ oppure \mathbb{C} , esiste $P \in GL(m, \mathbb{C})$, cioè una matrice a $\det P \neq 0$ ed ad elementi complessi, tale che, mediante P , A sia *simile* alla somma di due matrici $D, N \in L(m, \mathbb{C})$: $P^{-1}AP = D + N$ delle quali si sa che:

$$D \text{ è diagonale : } A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_m \end{pmatrix},$$

$$N \text{ è } \nu - \text{nilpotente : } N^{\nu+1} = \mathbb{O},$$

$$D \text{ commuta con } N : DN = ND.$$

Si verifica facilmente che lo spettro di A , $Spect(A)$, è lo spettro di $P^{-1}AP$, che è anche lo spettro di D , cioè gli elementi diagonali di D . Dunque:

$$\begin{aligned} e^{At} &= Pe^{P^{-1}AtP}P^{-1} = Pe^{Dt+Nt}P^{-1} = Pe^{Dt}e^{Nt}P^{-1} = \\ &= P \begin{pmatrix} \ddots & & 0 \\ & e^{\lambda_i t} & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix} \sum_{k=0}^{\nu} \frac{(Nt)^k}{k!} P^{-1}, \end{aligned}$$

ove si sono utilizzati i risultati contenuti in: De Marco, Analisi Due/Uno, pp.150-153, e si è tenuto conto che l'esponenziale di una matrice diagonale è diagonale e

$$\{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_m\} = Spect(A) \subset \mathbb{C}$$

La sup-norma di e^{At} (la solita, sulla palla dei vettori unitari), per $t \geq 0$, si può stimare facilmente, usando la struttura di algebra di Banach,

$$\|e^{At}\| \leq C e^{\max_{i=1,\dots,m}\{\Re(\lambda_i)\}t} (1 + t^\nu).$$

Osservazione. Se $\Re(\text{Spect}A) < 0$, è immediato vedere che $x = 0$ è un equilibrio asintoticamente stabile per $\dot{x} = Ax$. Sia infatti $\alpha = \max_{i=1,\dots,m}\{\Re(\lambda_i)\} < 0$ e sia, per $t \geq 0$, $a = C e^{-|\alpha|t^*} (1 + t^{\nu*})$ il massimo della funzione $C e^{-|\alpha|t} (1 + t^\nu)$. Fissato un $\varepsilon > 0$ arbitrariamente, sia $\delta = \varepsilon/a$. Per ogni $x_0 \in B(0, \delta)$:

$$\begin{aligned} |x(t, x_0)| &= |e^{At}x_0| \leq \|e^{At}\| |x_0| \leq \\ &\leq C e^{-|\alpha|t} (1 + t^\nu) |x_0| \leq \\ &\leq a |x_0| < \varepsilon; \end{aligned}$$

inoltre: $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t, x_0) = 0$.

1.10.3 LINEARIZZAZIONE ATTORNO AD EQUILIBRI STABILI

Consideriamo ora il campo vettoriale non lineare $X \in C^2(\mathbb{R}^m; \mathbb{R}^m)$ e l'equazione differenziale associata

$$\dot{x} = X(x)$$

abbia in $x = 0$ un equilibrio ($X(0) = 0$) stabile.

Sia $X(x) = X'(0)x + R(x)$, ove $|R(x)| \leq k|x|^2$, lo sviluppo di Taylor di X , arrestato al primo ordine.

Fissato arbitrariamente $\varepsilon > 0$, troviamo $\delta > 0$ tale che, $\forall x_0 \in B(0, \delta)$ si abbia: $x(t, x_0) \in B(0, \varepsilon)$; inoltre, lungo tali soluzioni, il resto $R(x(t, x_0))$ ha il seguente comportamento:

$$|R(x(t, x_0))| \leq k |x(t, x_0)|^2 < k \varepsilon^2,$$

cioè le soluzioni ε -dominate nel senso della stabilità rendono il resto del campo vettoriale, $R(x(t, x_0))$, dell'ordine di ε^2 . Questo induce a pensare che lo studio del problema linearizzato

$$\dot{y} = X'(0)y, \quad y(0) = x_0,$$

a parità di dato iniziale, sia una *buona* approssimazione del problema, non lineare

$$\dot{x} = X(x), \quad x(0) = x_0.$$

Mentre la soluzione del problema linearizzato è

$$y(t, x_0) = e^{X'(0)t} x_0,$$

la soluzione del problema originale non lineare si può implicitamente rappresentare nel seguente modo:

$$x(t, x_0) = e^{X'(0)t} x_0 + \int_0^t e^{X'(0)(t-s)} R(x(s, x_0)) ds.$$

Accettiamo, senza dimostrarlo, il seguente teorema (da un punto di vista intuitivo è molto ragionevole):

“ Se $x = 0$ è d'equilibrio stabile per $\dot{x} = X(x)$ allora $\Re\{Spect(X'(0))\} \leq 0$ ”.

(Più avanti stabiliremo che se $\Re\{Spect(X'(0))\} < 0$ allora $x = 0$ è asintoticamente stabile.)

In intervalli compatti di tempo $[0, T]$ stimiamo il divario tra le due soluzioni.

$$\begin{aligned} \sup_{t \in [0, T]} |x(t, x_0) - y(t, x_0)| &= \sup_{t \in [0, T]} |x(t, x_0) - e^{X'(0)t} x_0| = \\ &= \sup_{t \in [0, T]} \left| \int_0^t e^{X'(0)(t-s)} R(x(s, x_0)) ds \right| \leq \\ &\leq \sup_{t \in [0, T]} t \sup_{s \in [0, t]} \|e^{X'(0)(t-s)}\| |R(x(s, x_0))| \leq \\ &\leq \sup_{t \in [0, T]} t \sup_{s \in [0, t]} C e^{\{\max_i \Re(\lambda_i)\}(t-s)} (1 + (t-s)^\nu) k \varepsilon^2, \end{aligned}$$

dato che $\max_i \Re(\lambda_i) \leq 0$, il $\sup_{s \in [0, t]} e^{\{\max_i \Re(\lambda_i)\}(t-s)}$ è realizzato per $s = t$, mentre il $\sup_{s \in [0, t]} (1 + (t-s)^\nu) k \varepsilon^2$ è realizzato per $s = 0$.

Infine:

$$\sup_{t \in [0, T]} |x(t, x_0) - y(t, x_0)| \leq T C (1 + T^\nu) k \varepsilon^2.$$

Nel caso delle Piccole Oscillazioni dei Sistemi Lagrangiani, $X'(0)$ è diagonalizzabile, cioè $N = \emptyset$ (quali sono le ragioni per cui ciò accade?), e quindi la stima diventa:

$$\sup_{t \in [0, T]} |x(t, x_0) - y(t, x_0)| \leq C k T \varepsilon^2.$$

Come usare questa stima? Dire che in intervalli di tempo dell'ordine di $T = 1/\varepsilon$ il divario è dell'ordine di ε , come si verifica facilmente, è completamente inutile: $x = 0$ è d'equilibrio stabile sia per il sistema linearizzato, sia per

il sistema non lineare e già sappiamo che, se prendiamo x_0 in una δ -palla opportunamente piccola, sia $x(t, x_0)$ sia $y(t, x_0)$ sono ε -dominate e per sempre ($\forall t \geq 0$). La stima di cui sopra ci dice invece che, per esempio, per intervalli dell'ordine di $T = 1/\sqrt{\varepsilon}$ ($< 1/\varepsilon$), il divario è dell'ordine di $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$:

$$\sup_{t \in [0, 1/\sqrt{\varepsilon}]} |x(t, x_0) - y(t, x_0)| \leq C k \varepsilon^{\frac{3}{2}},$$

che (per piccoli $\varepsilon \ll 1$) risulta ben più piccolo di ε .

1.10.4 PRIMO METODO DI LIAPUNOV

A differenza del *Secondo*, il *Primo Metodo* di Liapunov è costruttivo, dà delle informazioni sulla stabilità di un equilibrio dalla conoscenza della parte lineare del campo vettoriale, più precisamente, dall'osservazione del suo spettro. Dimostriamo il seguente

Teorema. *Sia $X(0) = 0$. Se $\Re(\text{Spect}(X'(0))) < 0$ allora $x = 0$ è un equilibrio asintoticamente stabile per $\dot{x} = X(x)$.*

Osservazione 1. Questo teorema non esaurisce il primo metodo, si potrebbe dimostrare che se qualche autovalore ha parte reale *strettamente* positiva allora l'equilibrio è instabile.

Osservazione 2. Si può dimostrare che dalla condizione $\Re(\text{Spect}(X'(0))) = 0$ non possiamo dedurre nulla: i termini non lineari in X determinano l'eventuale stabilità o instabilità dell'equilibrio. Il caso meccanico puramente posizionale conservativo autonomo, quando l'energia totale è funzione di Liapunov per la stabilità di un equilibrio, comporta *sempre* $\Re(\text{Spect}(X'(0))) = 0$ (verificarlo); dunque, in un certo senso, il secondo metodo è più *fine* del primo. Il primo metodo non è però sempre inapplicabile nel caso meccanico conservativo, è infatti utile nella determinazione dell'instabilità, usando quanto annunciato nell'osservazione 1; esempio: la posizione 'superiore' del pendolo, notoriamente instabile, è matematicamente rilevabile col primo metodo (fare l'esercizio, notare che il sistema al primo ordine linearizzato ha un autovalore strettamente positivo).

Prova. Dimostreremo tale asserto utilizzando il *Secondo Metodo*, quello della funzione di Liapunov: ancora una volta (si pensi anche alla dimostrazione di Lagrange-Dirichlet) per economia di pensiero non rispetteremo la costruzione storica dei concetti in studio.

Definiamo inizialmente la matrice:

$$B = \int_0^{+\infty} e^{X'(0)^T s} e^{X'(0)s} ds.$$

La condizione sullo spettro rende convergente tale integrale improprio, come si può verificare (esercizio).

Calcoliamo

$$\begin{aligned} X'(0)^T B + BX'(0) &= \\ \int_0^{+\infty} \left\{ X'(0)^T e^{X'(0)^T s} e^{X'(0)s} + e^{X'(0)^T s} e^{X'(0)s} X'(0) \right\} ds &= \\ \int_0^{+\infty} \frac{d}{ds} \left(e^{X'(0)^T s} e^{X'(0)s} \right) ds &= -\mathbb{I}. \end{aligned}$$

Verifichiamo, poi, che $V(x) := (x, Bx)$ è una funzione di Liapunov, $(x, y) := x \cdot y$.

i): è definita positiva in $x = 0$:

$$V(0) = 0;$$

$V(x) = \int_0^{+\infty} \left(x^T e^{X'(0)^T s} e^{X'(0)s} x \right) ds = \int_0^{+\infty} |e^{X'(0)s} x|^2 ds > 0$ per $x \neq 0$, infatti l'esponenziale è sempre non singolare, $\det e^B = e^{\text{tr}B} > 0$, $\forall B \in L(m, \mathbb{R})$.

ii): $\mathcal{L}_X V(x) = (\dot{x}, Bx) + (x, B\dot{x}) = (X'(0)x, Bx) + (x, BX'(0)x) + O(|x|^3) = (x, (X'(0)^T B + BX'(0))x) + O(|x|^3) = (x, (-\mathbb{I})x) + O(|x|^3) = -|x|^2 + O(|x|^3)$, esiste pertanto un intorno \mathcal{I} di $x = 0$ in cui $\mathcal{L}_X V(x) < 0$, $\forall x \in \mathcal{I} \setminus \{0\}$. Ne segue che $x = 0$ è asintoticamente stabile. \square

Altre e più approfondite informazioni sul Primo Metodo di Liapunov si trovano, per esempio, nell'ultima edizione di Jack Hale: “*Ordinary Differential Equations*”.

1.11 Modello di Lotka-Volterra

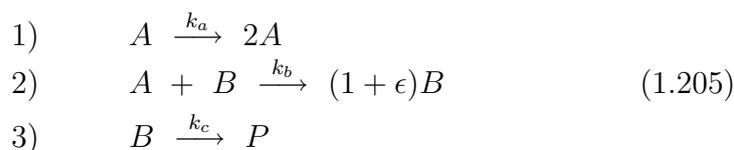
Nel paragrafo precedente abbiamo esaminato uno schema cinetico molto particolare costituito da soli processi unimolecolari. Caso di gran lunga più frequente è quello in cui si ottengono equazioni differenziali non lineari, rappresentabili come

$$\frac{dx(t)}{dt} = X(x(t)) \tag{1.204}$$

dove il vettore $x(t)$ comprende le concentrazioni di tutte le specie chimiche, mentre il campo vettoriale $X(x)$ è costruito sulla base delle leggi cinetiche. A questo tipo di problema si possono applicare le metodologie sviluppate per la dinamica dei sistemi ed in particolare l'analisi della stabilità. In gran parte delle cinetiche si riscontrano equilibri asintoticamente stabili, vale a dire che

per arbitrari stati iniziali il sistema raggiunge lo stato di equilibrio a tempi infiniti. Ci sono però importanti eccezioni in cui si evidenziano dinamiche di tipo oscillatorio.

Un caso esemplare è costituito dal meccanismo di Lotka-Volterra per la dinamica delle popolazioni di prede e predatori. In forma cinetica tale meccanismo è descritto secondo i seguenti processi



dove A indicano le prede e B i predatori. Il primo stadio descrive l'aumento della popolazione delle prede (in presenza di sufficiente base alimentare). Il secondo stadio descrive la predazione, che porta alla sparizione delle prede, e per ogni predazione ad un contributo ϵ alla crescita della popolazione dei predatori (vale a dire che sono necessarie $1/\epsilon$ prede per un incremento di una unità dei predatori; ovviamente si assume che i predatori B possano cibarsi solo delle prede A). L'ultimo stadio rappresenta la scomparsa dei predatori per morte naturale (ovviamente il primo stadio tiene conto della morte naturale delle prede). Utilizzando il principio della composizione dei processi elementari, si derivano le equazioni per le evoluzioni delle concentrazioni. In particolare per le prede si ottiene

$$\frac{d[A]}{dt} = k_a[A] - k_b[A][B]
 \tag{1.206}$$

Per la specie B , bisogna tener conto che nel secondo stadio, per ogni evento reattivo si produce una variazione ϵ del numero di predatori, cioè

$$\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 = k_b[A][B]
 \tag{1.207}$$

o in altri termini

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 = k'_b[A][B]
 \tag{1.208}$$

dove $k'_b = \epsilon k_b$. In definitiva per le concentrazioni di predatori si ottiene la seguente equazione di evoluzione temporale

$$\frac{d[B]}{dt} = k'_b[A][B] - k_c[B]
 \tag{1.209}$$

Imponendo la condizione di stazionarietà si derivano le concentrazioni di equilibrio

$$[A]_{eq} = k_c/k'_b \quad [B]_{eq} = k_a/k_b \quad (1.210)$$

Per l'analisi della dinamica del sistema, conviene utilizzare le concentrazioni normalizzate rispetto a quelle di equilibrio

$$x_1(t) = [A]/[A]_{eq} \quad x_2(t) = [B]/[B]_{eq} \quad (1.211)$$

la cui evoluzione temporale è descritta dal seguente campo vettoriale

$$\frac{dx(t)}{dt} = X(x(t)) = \begin{pmatrix} k_a x_1(1 - x_2) \\ k_c x_2(x_1 - 1) \end{pmatrix} \quad (1.212)$$

Per caratterizzare la stabilità dell'equilibrio, analizziamo le deviazioni delle concentrazioni rispetto allo stato di equilibrio

$$\delta x_n(t) = x_n(t) - x_n^{eq} = x_n(t) - 1 \quad (1.213)$$

utilizzando una espansione lineare

$$\frac{d\delta x_n(t)}{dt} = X_n(x^{eq} + \delta x(t)) = X_n(x^{eq}) + \sum_j \left(\frac{\partial X_n(x)}{\partial x_j} \right)_{x=x^{eq}} \delta x_j(t) \quad (1.214)$$

Tenuto conto che $X(x^{eq}) = 0$, tale equazione assume la seguente forma matriciale

$$\frac{d\delta x(t)}{dt} = A\delta x(t) \quad (1.215)$$

con la matrice dei coefficienti data come

$$A = \begin{pmatrix} 0 & k_a \\ -k_c & 0 \end{pmatrix} \quad (1.216)$$

Gli autovalori di tale matrici sono immaginari

$$\lambda_1 = -i\sqrt{k_a k_c} \quad \lambda_2 = i\sqrt{k_a k_c} \quad (1.217)$$

quindi è previsto un equilibrio semplicemente stabile per il sistema linearizzato (1.215) (si comporta come un oscillatore armonico), ma non asintoticamente stabile. Questo fatto ci impedisce di utilizzare il Primo Metodo di Liapunov (o metodo spettrale) per la stabilità del sistema originale non lineare. Il sistema linearizzato percorre delle traiettorie periodiche chiuse attorno al punto di equilibrio, senza mai raggiungerlo (in analogia al moto

oscillatorio del sistema armonico della meccanica classica). Esempi di tali traiettorie sono riportati in Figura.

Da notarsi che il sistema possiede un integrale primo del moto. Infatti dalle due equazioni cinetiche, moltiplicandole per gli opportuni coefficienti cinetici, si può derivare una equazione differenziale lineare

$$k'_b \frac{d[A]}{dt} + k_b \frac{d[B]}{dt} = k_a k'_b [A] - k_c k_b [B] \quad (1.218)$$

D'altra parte dividendo ciascuna equazione cinetica per la rispettiva concentrazione

$$\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d \ln[A]}{dt} = k_a - k_b [B] \quad \frac{1}{[B]} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d \ln[B]}{dt} = k'_b [A] - k_c \quad (1.219)$$

e sommandole moltiplicate per gli opportuni coefficienti in modo tale da eliminare i termini indipendenti dalle concentrazioni, si ottiene

$$k_c \frac{d \ln[A]}{dt} + k_a \frac{d \ln[B]}{dt} = k_a k'_b [A] - k_c k_b [B] \quad (1.220)$$

cioè lo stesso risultato precedente. Uguagliando tale relazione si deriva che

$$k'_b \frac{d[A]}{dt} + k_b \frac{d[B]}{dt} = k_c \frac{d \ln[A]}{dt} + k_a \frac{d \ln[B]}{dt} \quad (1.221)$$

vale a dire che durante l'evoluzione cinetica la seguente funzione (integrale primo) rimane costante

$$W([A], [B]) := k'_b [A] + k_b [B] - k_c \ln[A] - k_a \ln[B] \quad (1.222)$$

Esercizio (importante!) Non è difficile dimostrare che la seguente funzione f ,

$$f([A], [B]) := W([A], [B]) - W([A]_{eq}, [B]_{eq}) \quad (1.223)$$

è una funzione di Liapunov per la stabilità (semplice) dell'equilibrio $([A]_{eq}, [B]_{eq})$ del sistema di Lotka-Volterra (uso del Secondo Metodo di Liapunov).

1.12 Due approssimazioni strutturalmente omogenee: Stato Stazionario e 'Large Damping'

1.12.1 Stato Stazionario: Sul Ciclo dell'Ossigeno

Richiamiamo i Meccanismi microscopici per l'Ossigeno:



$$O + O_2 \xrightarrow{k_2} O_3 \quad (1.225)$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2 \quad (1.226)$$

$$0 \sim k_1 \ll k_2, k_3 \quad (1.227)$$

$$\frac{d}{dt}[O_3] = X_{[O_3]}([O_3], [O_2], [O]) = -k_1[O_3] + k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \quad (1.228)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2] = X_{[O_2]}([O_3], [O_2], [O]) = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - 2k_3[O][O_3] \quad (1.229)$$

$$\frac{d}{dt}[O] = X_{[O]}([O_3], [O_2], [O]) = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \quad (1.230)$$

Integrale primo: $[O] + 2[O_2] + 3[O_3] = \text{costante}$

Osserviamo che gli zeri in $\mathbb{R}^3 = \{([O_3], [O_2], [O])\}$ della funzione terza componente ($X_{[O]}([O_3], [O_2], [O]) = 0$) del campo vettoriale, superficie 2-dimensionale:

$$0 = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \quad (1.231)$$

è una superficie *attrattore locale* per le soluzioni dell'equazione differenziale, senza che la superficie stessa sia *invariante* per le traiettorie dell'equazione differenziale. Infatti, notiamo prima di tutto che è 'normale' rispetto all'asse $z = [O]$, cioè si riesce ad esprimere:

$$[O] = [\tilde{O}]([O_2], [O_3]) = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (1.232)$$

Secondariamente, scriviamo lo sviluppo al primo ordine di $X_{[O]}([O_3], [O_2], [O])$ attorno a tale superficie:

$$X_{[O]}([O_3], [O_2], [O]) = \underbrace{X_{[O]}([O_3], [O_2], [\tilde{O}]([O_2], [O_3]))}_{=0} + \quad (1.233)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial [O]} X_{[O]}([O_3], [O_2], [\tilde{O}]([O_2], [O_3])) ([O] - [\tilde{O}]([O_2], [O_3])) + \mathcal{O}_2 \quad (1.234)$$

dunque:

$$X_{[O]}([O_3], [O_2], [O]) = \underbrace{(-k_2[O_2] - k_3[O_3])}_{<0, \text{ per } [O_2], [O_3] > 0} ([O] - [\tilde{O}]([O_2], [O_3])) + \mathcal{O}_2 \quad (1.235)$$

Infine:

Se il punto rappresentativo si trova sopra ('appena' sopra, in appross. di primo ordine) alla superficie, cioè con

$$[O] - [\tilde{O}]([O_2], [O_3]) > 0 \quad (1.236)$$

allora

$$\frac{d}{dt}[O] < 0, \quad (1.237)$$

viceversa, se il punto rappresentativo si trova sotto alla superficie, cioè con

$$[O] - [\tilde{O}]([O_2], [O_3]) < 0 \quad (1.238)$$

allora

$$\frac{d}{dt}[O] > 0. \quad (1.239)$$

Quest'analisi ci autorizza alla seguente approssimazione. Prendendo dati iniziali 'vicini' alla superficie discussa, e dunque in maniera tale da rendere effettiva la approssimazione di prim'ordine sopra scritta, la dinamica si svilupperà precipitando rapidamente (appunto, lungo *fast manifolds*) sulla superficie, e dunque con evoluzione coinvolvente ora solo $[O_3]$ e $[O_2]$ sulla cosiddetta *slow manifold* $[O] = [\tilde{O}]([O_2], [O_3])$:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -k_1[O_3] + k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \Big|_{[O]=[\tilde{O}]([O_2],[O_3])} \quad (1.240)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2] = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - 2k_3[O][O_3] \Big|_{[O]=[\tilde{O}]([O_2],[O_3])} \quad (1.241)$$

$$0 = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \quad (1.242)$$

cioè:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -\frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (1.243)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2] = \frac{3k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (1.244)$$

Si noti che (8) e (9) sono compatibili con l'integrale primo $[O] + 2[O_2] + 3[O_3] = \text{costante}$ con $\frac{d}{dt}[O]$.

1.12.2 L'approssimazione di 'Large Damping'

L'approssimazione di 'large damping' prende in considerazione sistemi di meccanica classica con 'grande attrito', del tipo:

$$\ddot{x} = f(x) - \frac{1}{\varepsilon}\dot{x} \quad (\varepsilon \approx 0, \text{ positivo}) \quad (1.245)$$

Riscrivendo al primo ordine, si propone di sostituire, per $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$\begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = -\frac{v}{\varepsilon} + f(x) \end{cases} \quad (1.246)$$

con

$$\begin{cases} \dot{x} = v \\ 0 = -\frac{v}{\varepsilon} + f(x) \end{cases} \quad (1.247)$$

cioè

$$\dot{x} = \varepsilon f(x) \quad (1.248)$$

Si noti che strutturalmente è un'approssimazione analoga a quella studiata nel ciclo dell'Ossigeno: gli zeri (nello spazio $\{(x, v)\} = \mathbb{R}^2$) di una componente del campo vettoriale sono (bisogna dimostrarlo) un luogo attrattore per le soluzioni del sistema originale. Ricordiamo ora che per $z \in \mathbb{R}^n$ la soluzione di

$$\dot{z} = Az + \mathcal{F}(z) \quad (1.249)$$

con $z(0) = z_0$ si scrive *implicitamente* nel seguente modo:

$$z(t, z_0) = e^{tA}z_0 + \int_0^t e^{(t-s)A}\mathcal{F}(z(s, z_0))ds.$$

Per $z = \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^2$ il sistema (1.246) si scrive nella forma (1.249) con $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -\frac{1}{\varepsilon} \end{pmatrix}$ e $\mathcal{F}(z) = \begin{pmatrix} 0 \\ f(x) \end{pmatrix}$. Risolviamo la parte lineare $\dot{z} = Az$: $\dot{x} = v$, $\dot{v} = -\frac{1}{\varepsilon}v$, $\ddot{x} + \frac{1}{\varepsilon}\dot{x} = 0$, $\lambda^2 + \frac{1}{\varepsilon}\lambda = 0$, $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -\frac{1}{\varepsilon}$, la base delle soluzioni è:

$$x_1(t) = 1, \quad x_2(t) = e^{-\frac{1}{\varepsilon}t}$$

$$\begin{aligned} x(t, c_1, c_2) &= c_1 + c_2 e^{-\frac{1}{\varepsilon}t} & x(0, c_1, c_2) &= c_1 + c_2 = x_0 \\ v(t, c_1, c_2) &= -\frac{1}{\varepsilon}c_2 e^{-\frac{1}{\varepsilon}t} & v(0, c_1, c_2) &= -\frac{1}{\varepsilon}c_2 = \dot{x}_0 \end{aligned}$$

$$\tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) = x_0 + \varepsilon \dot{x}_0 (1 - e^{-\frac{t}{\varepsilon}})$$

infine, in forma implicita, le soluzioni si pongono

$$\begin{cases} \tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) = x_0 + \varepsilon \dot{x}_0 (1 - e^{-\frac{t}{\varepsilon}}) + \varepsilon \int_0^t f(\tilde{x}(s, x_0, \dot{x}_0)) (1 - e^{-\frac{t-s}{\varepsilon}}) ds \\ \tilde{v} = \frac{d}{dt} \tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) = \dot{x}_0 e^{-\frac{t}{\varepsilon}} + \int_0^t f(\tilde{x}(s, x_0, \dot{x}_0)) e^{-\frac{t-s}{\varepsilon}} ds \end{cases} \quad (1.250)$$

D'altro canto, il sistema (1.248) si risolve, sempre implicitamente,

$$\bar{x}(t, x_0) = x_0 + \varepsilon \int_0^t f(\bar{x}(s, x_0)) ds \quad (1.251)$$

Dopo un transiente finito $t > 0$, si approssima, per $\varepsilon \rightarrow 0$,

(i) $e^{-\frac{t}{\varepsilon}} \approx 0$,

(ii) la funzione di s in parentesi $[0, t] \ni s \mapsto (1 - e^{-\frac{t-s}{\varepsilon}})$ con ≈ 1 ,

e si ottiene:

$$\tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) - \bar{x}(t, x_0) = \varepsilon \dot{x}_0 + \varepsilon \int_0^t [f(\tilde{x}(s, x_0, \dot{x}_0)) - f(\bar{x}(s, x_0))] ds \quad (1.252)$$

Supponiamo di sapere a priori che il sistema evolve definitivamente in un compatto, p.e. una palla di raggio $R = 1$ (si veda il caso di vicinanza ad un equilibrio stabile). Indicando con L una costante di Lipschitz per f nella palla suddetta, otteniamo

$$|\tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) - \bar{x}(t, x_0, v_0)| \leq \varepsilon (|\dot{x}_0| + L t \sup_{s \in [0, t]} |\tilde{x}(s, x_0, \dot{x}_0) - \bar{x}(s, x_0)|), \quad (1.253)$$

$$|\tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) - \bar{x}(t, x_0)| \leq \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon L t} |\dot{x}_0| \quad (1.254)$$

per $t \leq \frac{1}{2L\varepsilon}$:

$$|\tilde{x}(t, x_0, \dot{x}_0) - \bar{x}(t, x_0)| \leq 2|\dot{x}_0| \varepsilon. \quad (1.255)$$