

## EQUAZIONI DIFFERENZIALI CHE REGOLANO ALCUNE REAZIONI CHIMICHE

In queste note consideriamo le equazioni differenziali che descrivono come varia nel tempo la concentrazione delle sostanze che intervengono in alcune semplici reazioni chimiche.

Ci limiteremo a trattare reazioni con un solo prodotto, del primo e del secondo ordine, con uno o due reagenti.

Come si vedrà, queste reazioni sono descritte da equazioni del primo ordine, a variabili separabili, autonome, cioè del tipo

$$y'(t) = g(y(t)).$$

Considereremo poi le equazioni differenziali che descrivono il comportamento delle concentrazioni in una reazione composta da due reazioni successive del primo ordine, trattando anche il caso in cui la seconda reazione sia l'inversa della prima.

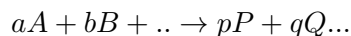
Come si vedrà, i sistemi di equazioni differenziali che descrivono queste reazioni hanno due funzioni incognite, e possono quindi essere interpretati come equazione differenziali in cui la funzione incognita è a valori vettoriali  $v(t) = (A(t), B(t))$ .

Si tratterà di equazioni lineari, a coefficienti costanti, perché il legame tra la funzione incognita  $v(t)$  e la sua derivata  $v'(t) = (A'(t), B'(t))$  sarà dato da

$$v'(t) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} v(t)$$

### 1. EQUAZIONI STECHIOMETRICHE

Una reazione chimica è rappresentata da un'equazione stechiometrica



In questa equazione  $A, B, \dots$  denotano specie chimiche che, reagendo, danno luogo alle specie prodotte  $P, Q, \dots$ , e le costanti  $a > 0, b > 0, \dots, p > 0, q > 0$  sono i coefficienti stechiometrici, che indicano il rapporto in cui le diverse specie intervengono nella reazione.

Per esempio nella reazione:



i coefficienti stechiometrici dicono che una molecola di azoto e tre di idrogeno producono due molecole di ammoniaca.

Molte reazioni sono il risultato di una serie di stadi elementari, a ciascuno dei quali partecipano uno o al massimo due reagenti. Noi ci limiteremo a considerare reazioni in cui uno o due reagenti  $A$  e  $B$  si trasformano in un prodotto  $P$ .

Indicheremo con  $A(t), B(t), P(t)$  le concentrazioni delle diverse sostanze al tempo  $t \geq 0$ , e con  $A_0, B_0, P_0$  le concentrazioni al tempo iniziale  $t_0 = 0$ .

La velocità con cui variano nel tempo le concentrazioni sono proporzionali tra loro, con coefficienti di proporzionalità che dipendono dai coefficienti stechiometrici.

$$(2) \quad \frac{P'(t)}{p} = -\frac{B'(t)}{b} = -\frac{A'(t)}{a}$$

il valore comune a questi rapporti si dice velocità della reazione.

Nella reazione (1), la concentrazione di idrogeno diminuisce con una velocità che è tre volte quella con cui diminuisce la concentrazione di azoto, e la concentrazione di ammoniaca aumenta con una velocità che è il doppio di quella con cui diminuisce la concentrazione di azoto.

Dalla (2) segue che due funzioni

$$B(t) - \frac{b}{a}A(t)$$

$$P(t) + \frac{p}{a}A(t)$$

hanno derivata identicamente nulla e perciò sono costanti.

Da qui si ricava che le concentrazioni di  $B$  e di  $P$  sono legate alla concentrazione di  $A$  dalle relazioni:

$$(3) \quad B(t) = \frac{b}{a}(A(t) - A_0) + B_0$$

$$(4) \quad P(t) = \frac{p}{a}(A_0 - A(t)) + P_0$$

Perciò, una volta che sia noto come varia la concentrazione di una delle specie che intervengono nella reazione, si conosce anche come variano le concentrazioni di tutte le altre specie.

## 2. EQUAZIONI CINETICHE E EQUAZIONI DIFFERENZIALI

La velocità di una reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti; le equazioni che descrivono questa dipendenza sono dette equazioni cinetiche.

Nel seguito noi considereremo la velocità con cui varia la concentrazione del reagente  $A$ , cioè  $A'(t)$ , invece della velocità della reazione, e assorbiremo nella costante  $k$  che compare nelle equazioni, il coefficiente stechiometrico  $a$ , che, per la (2), è la costante moltiplicativa per cui differiscono  $A$  e la velocità della reazione.

In un gran numero di reazioni, la velocità è proporzionale alla concentrazione dei reagenti, ciascuna elevato ad un esponente intero. :

$$(5) \quad A'(t) = -kA^n(t)B^m(t)$$

dove  $k = k(T) > 0$  è una costante positiva che dipende solo dalla temperatura  $T$  e dalla natura dei reagenti.

In questo caso, le equazioni cinetiche sono classificate in base agli esponenti ai quali sono elevate le concentrazioni. Nell'esempio (5) l'ordine della reazione è  $n + m$ , mentre l'ordine relativo al reagente  $A$  è  $n$  e quello relativo al reagente  $B$  è  $m$ .

Non tutte le reazioni chimiche seguono equazioni di questo tipo, però un numero abbastanza grande di reazioni è del primo o del secondo ordine. Infatti, come abbiamo osservato, la maggior parte delle reazioni è il risultato di una serie di stadi elementari a ciascuno dei quali partecipano una o al massimo due specie molecolari.

Le reazioni monomolecolari possono consistere nella scissione di una molecola e nella riorganizzazione dei suoi atomi in una nuova struttura, oppure, come quelle bimolecolari, sono il risultato di urti fra le molecole, in seguito ai quali si ha la rottura dei legami chimici e la formazione di nuovi legami.

Nel primo caso, la velocità con la quale diminuisce la concentrazione di  $A$  è proporzionale alla sua concentrazione e quindi  $A(t)$  soddisfa l'equazione differenziale

$$(6) \quad A'(t) = -kA(t).$$

Nel caso in cui una reazione, mono o bimolecolare, sia il risultato di urti fra le molecole, la velocità con la quale le molecole di  $A$  si trasformano dipende dal "numero" degli incontri tra le molecole dei reagenti, ed è perciò proporzionale al prodotto delle loro concentrazioni.

La concentrazione di  $A$  soddisfa quindi l'equazione differenziale

$$(7) \quad A'(t) = -kA^2(t),$$

nel caso nella reazione intervenga una sola specie.

Nel caso in cui nella reazione intervengano invece due specie, sostituendo nell'equazione cinetica

$$A'(t) = -kA(t)B(t),$$

la (3), si ottiene l'equazione differenziale

$$(8) \quad A'(t) = -kA(t)\left(\frac{b}{a}(A(t) - A_0) + B_0\right)$$

Le reazioni semplici sono quindi reazioni del primo o del secondo ordine, ma sono descritte da equazioni differenziali del primo ordine. È perciò evidente che l'ordine di una reazione non è la stessa cosa dell'ordine dell'equazione differenziale che la descrive.

Consideriamo ora un meccanismo di reazione che consista in due reazioni consecutive del primo ordine



$A(t)$  soddisfa quindi l'equazione (6)

$$A'(t) = -k_1 A(t),$$

mentre la variazione di  $B$  tiene conto della sua doppia natura, di prodotto nella prima reazione e di reagente nella seconda. La crescita di  $B$  come prodotto nella prima reazione,

$$B'_+(t) = -\frac{b}{a} A'(t),$$

é "ostacolata" dalla sua decrescita come reagente nella seconda reazione,

$$(9) \quad B'_-(t) = -k_2 B(t)$$

Quindi  $B$  soddisfa l'equazione

$$B'(t) = B'_+(t) + B'_-(t) = -\frac{b}{a} A'(t) - k_2 B(t)$$

Sostituendo in questa equazione la (6), si ottiene

$$B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t)$$

La coppia di funzioni  $(A(t), B(t))$  soddisfa quindi il sistema di equazioni differenziali

$$(10) \quad \begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) \\ B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t) \end{cases}$$

Nel caso in cui le due reazioni consecutive siano una reazione e la sua inversa, anche  $A$  ha la doppia natura di reagente e prodotto, e quindi la coppia di funzioni  $(A(t), B(t))$  soddisfa il sistema di equazioni differenziali

$$(11) \quad \begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) + \frac{a}{b} k_2 B(t) \\ B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t) \end{cases}$$

I sistemi (10) e (11) si possono interpretare come equazioni differenziali in cui la funzione incognita é un vettore  $v(t) = (A(t), B(t))$ , sul quale l'operazione di derivazione agisce come la moltiplicazione per una matrice  $M$ :

$$(12) \quad \begin{pmatrix} A'(t) \\ B'(t) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A(t) \\ B(t) \end{pmatrix}$$

Nel sistema (10)

$$M = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ \frac{b}{a} k_1 & -k_2 \end{pmatrix}$$

Nel sistema (11)

$$M = \begin{pmatrix} -k_1 & \frac{a}{b} k_2 \\ \frac{b}{a} k_1 & -k_2 \end{pmatrix}.$$

**2.1. Equazioni differenziali autonome.** Un'equazione differenziale in cui non c'è dipendenza esplicita della derivata della funzione incognita dalla variabile indipendente  $t$ , si dice autonoma. Le equazioni differenziali del primo ordine, autonome, sono quindi equazioni a variabili separabili della forma

$$y' = f(y)$$

Le soluzioni non costanti di questa equazione si ottengono una dall'altra con traslazioni orizzontali, infatti, da

$$\int \frac{dy}{f(y)} \Big|_{y=y(t)} = t + c$$

segue

$$y(t) = G^{-1}(t + c)$$

dove

$$G(y) \in \int \frac{dy}{f(y)}$$

Perciò, se  $y = y(t)$  è soluzione del problema di Cauchy

$$\begin{cases} y' = f(y) \\ y(0) = y_0 \end{cases}$$

allora  $y = y(t - t_0)$  è soluzione del problema di Cauchy

$$\begin{cases} y' = f(y) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases}$$

Il valore di una soluzione ad un certo istante  $t$  dipende, quindi, solo dal suo valore iniziale  $y_0$  e dal tempo trascorso dall'istante iniziale.

Le equazioni differenziali (6), (7) e (8) sono autonome, infatti la velocità con cui varia la concentrazione di un reagente ad un certo tempo  $t$  non dipende direttamente da  $t$ , ma dipende solo dalla concentrazione dei reagenti a quel tempo, e quindi dalle concentrazioni iniziali e dal tempo trascorso dall'inizio della reazione. Questo giustifica la scelta di porre sempre, per semplicità,  $t_0 = 0$  e considerare le soluzioni solo ai tempi  $t \geq 0$ .

**2.2. Equazioni differenziali delle reazioni monomolecolari.** Ricordiamo che, per il loro significato fisico, i coefficiente  $k$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  e il dato iniziale  $A_0$  che compare nelle seguenti equazioni sono strettamente positivi. Nel seguito supporremo sempre che il prodotto  $P$  abbia coefficiente stechiometrico  $p = 1$  e concentrazione iniziale  $P_0$  nulla.

2.2.1. *Reazioni del primo ordine.* Nelle reazioni del primo ordine (6), la velocità con cui diminuisce la concentrazione del reagente è proporzionale alla sua concentrazione, che quindi è soluzione del problema di Cauchy:

$$\begin{cases} A'(t) = -kA(t) \\ A(0) = A_0 \end{cases}$$

La soluzione di questo problema è

$$A(t) = A_0 e^{-kt}.$$

Dalla (4) segue che la concentrazione del prodotto è data da

$$P(t) = \frac{A_0}{a}(1 - e^{-kt}).$$

Come ci si aspetta,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = 0$$

e

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{A_0}{a}$$

Nel seguito, i grafici continui descriveranno l'evoluzione della concentrazione dei reagenti e quelli tratteggiati descriveranno l'evoluzione della concentrazione dei prodotti.

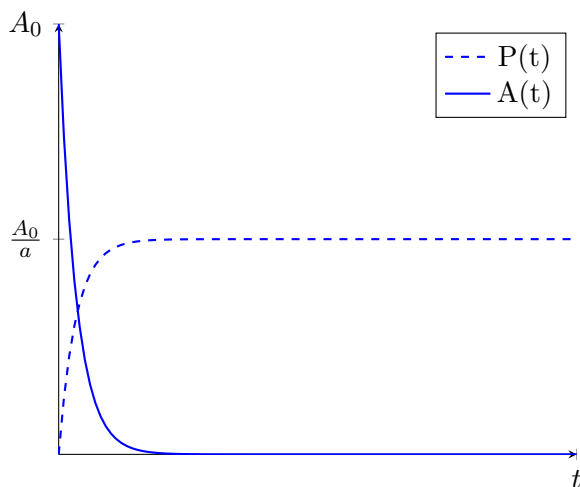


Figura 1. Reazione del primo ordine

2.2.2. *Reazioni del secondo ordine monomolecolari.* Nelle reazioni del secondo ordine con un solo reagente (7), la concentrazione del reagente  $A$  diminuisce con velocità proporzionale al suo quadrato. La concentrazione  $A(t)$  soddisfa quindi il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} A'(t) = -kA^2(t) \\ A(0) = A_0 \end{cases}$$

La soluzione di questo problema è

$$A(t) = \frac{A_0}{A_0kt + 1}$$

Dalla (4) segue che la concentrazione del prodotto è data da

$$P(t) = \frac{A_0}{a} \left(1 - \frac{1}{A_0kt + 1}\right).$$

Anche in questo caso

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = 0$$

e

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{A_0}{a}$$

Nella figura 2 sono rappresentate l'evoluzione del reagente (curve continue) e del prodotto (curve tratteggiate), nel caso di una reazione del primo ordine (curve blu) e di una monomolecolare del secondo ordine (curve rosse), in cui i parametri  $k$ ,  $a$  e  $A_0$  sono gli stessi.

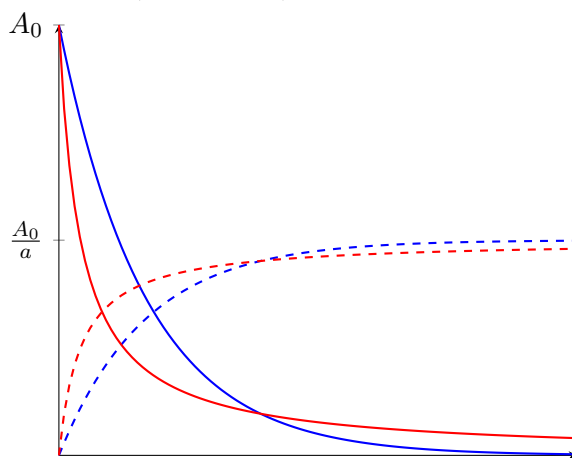


Figura 2. Reazioni del primo ordine (blu) e del secondo ordine (rosso)

2.2.3. *Tempo di dimezzamento.* Il tempo di dimezzamento è il tempo  $t_{\frac{1}{2}}$  necessario perchè la concentrazione di un reagente diventi la metà della concentrazione iniziale.

Nelle reazioni del primo ordine il tempo di dimezzamento, che è la soluzione dell'equazione

$$A_0 e^{-kt} = \frac{A_0}{2},$$

è

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\log 2}{k}$$

Come si vede, in queste reazioni  $t_{\frac{1}{2}}$  dipende solo dalle caratteristiche della specie considerata e non dipende dalla concentrazione iniziale.

Nelle reazioni del secondo ordine in cui compare una sola specie, il tempo di dimezzamento, che é la soluzione dell'equazione

$$\frac{A_0}{A_0 kt + 1} = \frac{A_0}{2},$$

é

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kA_0}$$

In questo caso il tempo di dimezzamento dipende anche dalla concentrazione iniziale, come ci si aspetta avvenga nel caso in cui la velocità con cui varia una concentrazione dipende dal numero di urti tra le molecole, che é tanto maggiore quanto maggiore é la concentrazione.

Nella figura 3, i grafici rappresentano l'evoluzione del reagente  $A(t)$  in una reazione del primo ordine, nel caso di concentrazioni iniziale  $A_0$  (grafico verde) e  $\bar{A}_0$  (grafico blu).

Nella figura 4, i grafici rappresentano l'evoluzione del reagente  $A(t)$  in una reazione monomolecolare del secondo ordine, nel caso di concentrazioni iniziale  $A_0$  (grafico verde) e  $\bar{A}_0$  (grafico rosso),  $t_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{t}_{\frac{1}{2}}$  sono i tempi di dimezzamento della concentrazione del reagente  $A$ , se la concentrazione iniziale é  $A_0$  e  $\bar{A}_0$ .

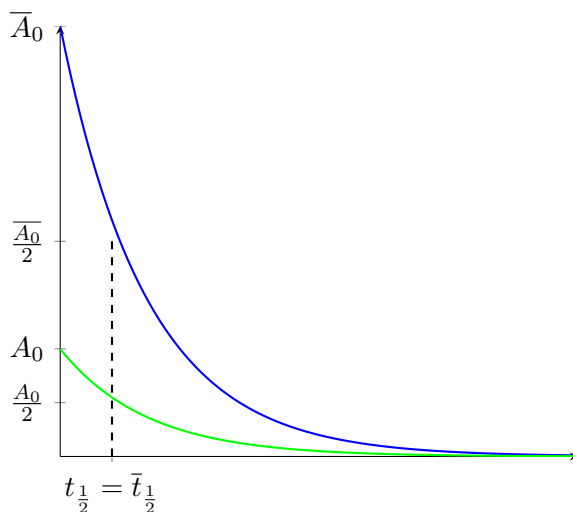


Figura 3. Tempo di dimezzamento in una reazione del primo ordine



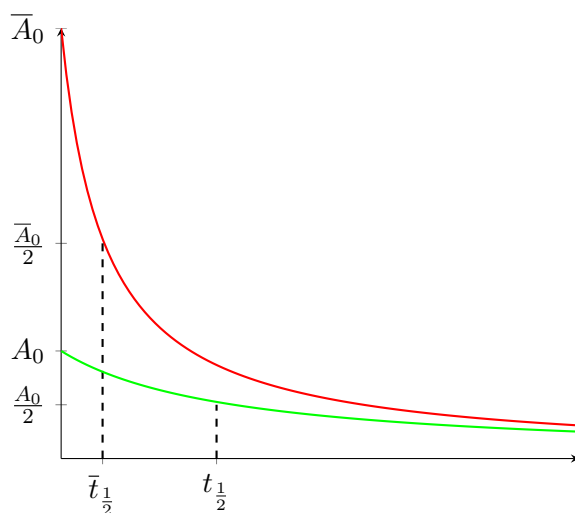


Figura 4. Tempo di dimezzamento in una reazione monomolecolare del secondo ordine

Posto  $t_{\frac{1}{n}}$  il tempo necessario perchè la concentrazione di  $A(t)$  sia  $\frac{1}{n}$  di quella iniziale, dalle osservazioni precedenti segue che, nelle reazioni del primo ordine la lunghezza dell'intervallo  $[t_{\frac{1}{2^n}}, t_{\frac{1}{2^{(n+1)}}}]$  è costante, mentre in quelle del secondo ordine è crescente.

Nelle figure 5 e 6 si vede questo diverso comportamento del reagente  $A$ .

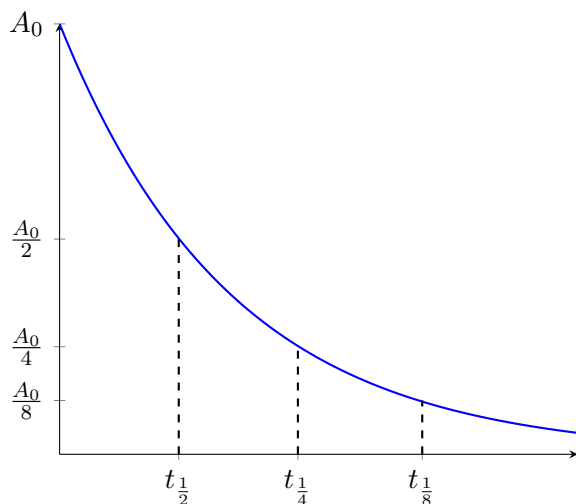


Figura 5. Decadimento del reagente in una reazione del primo ordine

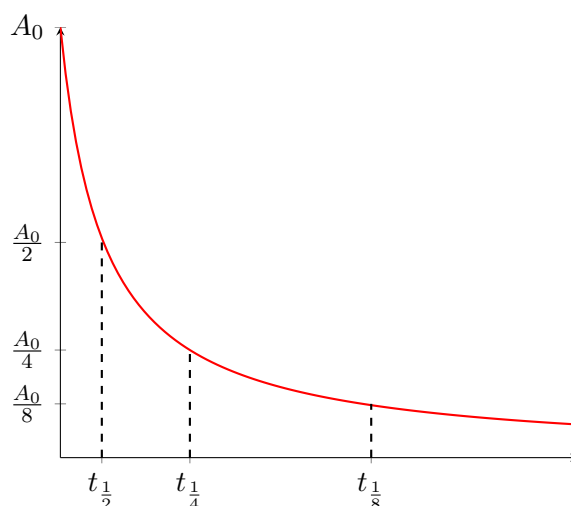


Figura 6. Decadimento del reagente in una reazione monomolecolare del secondo ordine

**2.3. Equazioni differenziali delle reazioni del secondo ordine con due reagenti.** In una reazione complessivamente del secondo ordine, ma del primo ordine rispetto a ciascuno dei due reagenti (8), la concentrazione del reagente  $A(t)$  soddisfa il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} A'(t) = kA(t)\left(\frac{b}{a}A(t) + B_0 - \frac{b}{a}A_0\right) \\ A(0) = A_0. \end{cases}$$

Se  $\frac{A_0}{a} = \frac{B_0}{b}$  allora  $B_0 - \frac{b}{a}A_0 = 0$  e ci si trova in un caso analogo a quello di una reazione del secondo ordine con un unico reagente. e quindi

$$A(t) = \frac{A_0}{A_0 \frac{b}{a}kt + 1}$$

$$B(t) = \frac{B_0}{A_0 \frac{b}{a}kt + 1}$$

$$P(t) = \frac{A_0}{a} \left(1 - \frac{1}{A_0 \frac{b}{a}kt + 1}\right) = \frac{B_0}{b} \left(1 - \frac{1}{A_0 \frac{b}{a}kt + 1}\right)$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = \lim_{t \rightarrow +\infty} B(t) = 0$$

e

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{A_0}{a} = \frac{B_0}{b}$$

Se  $\frac{A_0}{a} \neq \frac{B_0}{b}$ , la soluzione del problema di Cauchy è

$$A(t) = A_0 \frac{(aB_0 - bA_0)e^{\frac{(bA_0 - aB_0)kt}{a}}}{aB_0 - bA_0e^{\frac{(bA_0 - aB_0)kt}{a}}},$$

mentre la concentrazione di  $B$  è

$$B(t) = B_0 \frac{(aB_0 - bA_0)}{aB_0 - bA_0e^{\frac{(bA_0 - aB_0)kt}{a}}}$$

e quella del prodotto è

$$P(t) = A_0B_0 \frac{1 - e^{\frac{(bA_0 - aB_0)kt}{a}}}{aB_0 - bA_0e^{\frac{(bA_0 - aB_0)kt}{a}}}.$$

Si osservi che se  $\frac{A_0}{a} > \frac{B_0}{b}$  allora

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = A_0 - a \frac{B_0}{b}$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} B(t) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{B_0}{b}.$$

Se invece  $\frac{A_0}{a} < \frac{B_0}{b}$ , allora

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} B(t) = B_0 - b \frac{A_0}{a}$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{A_0}{a}.$$

In figura 7 sono rappresentate le evoluzioni dei reagenti  $A(t)$  (grafico blu) e  $B(t)$  (grafico rosso) e del prodotto  $P(t)$ , nel caso  $\frac{A_0}{a} > \frac{B_0}{b}$ .

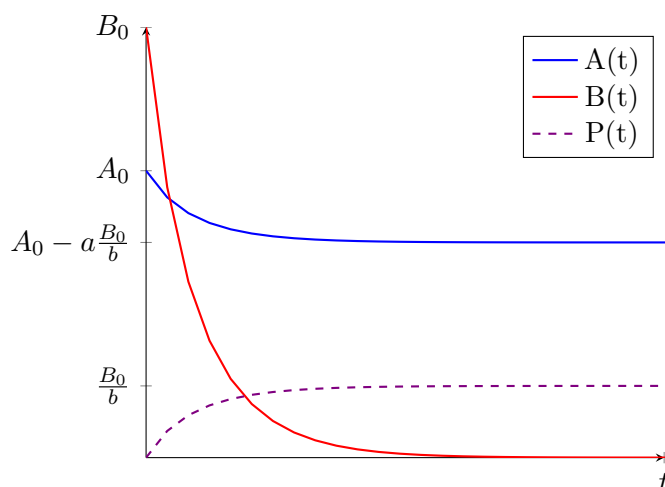
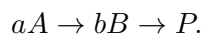


Figura 7. Reazioni del secondo ordine con due reagenti

2.3.1. *Equazioni differenziali delle reazioni costituita da due reazioni consecutive del primo ordine.* Consideriamo ora un meccanismo di reazione che consista di due reazioni consecutive del primo ordine



Le funzioni  $A(t)$  e  $B(t)$  soddisfano il sistema (10)

$$\begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) \\ B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t) \end{cases}$$

e, supponendo che le concentrazioni iniziali siano  $A_0 > 0$ ,  $B_0 = P_0 = 0$ , il problema di Cauchy

$$(13) \quad \begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) \\ B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t) \\ A(0) = A_0 \quad B(0) = 0 \end{cases}$$

Dal momento che la prima equazione non dipende dalla seconda funzione incognita, in questo particolare sistema si può procedere risolvendo prima il problema di Cauchy

$$\begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) \\ A(0) = A_0 \end{cases}$$

e sostituendo poi la soluzione

$$A(t) = A_0 e^{-k_1 t}$$

nella seconda equazione, che diventa una equazione lineare non omogenea

$$B'(t) = -k_2 B(t) + \frac{b}{a} k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

Si risolve quindi il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} B'(t) = -k_2 B(t) + \frac{b}{a} k_1 A_0 e^{-k_1 t} \\ B(0) = 0 \end{cases}$$

che ha soluzione

$$(14) \quad B(t) = b \frac{A_0}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

La variazione della concentrazione del prodotto  $P$  dipende solo dalla variazione di  $B$  come reagente nella seconda equazione (9), ed é perciò data da

$$P'(t) = -\frac{1}{b} B'(t) = \frac{1}{b} k_2 B(t)$$

Sostituendo in questa equazione la (14), si ottiene

$$P'(t) = \frac{A_0}{a} \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

e quindi, ricordando che  $P_0 = 0$ , si ha che la concentrazione del prodotto é

$$P(t) = \frac{A_0}{a} \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

Anche in questo caso

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} B(t) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{A_0}{a}$$

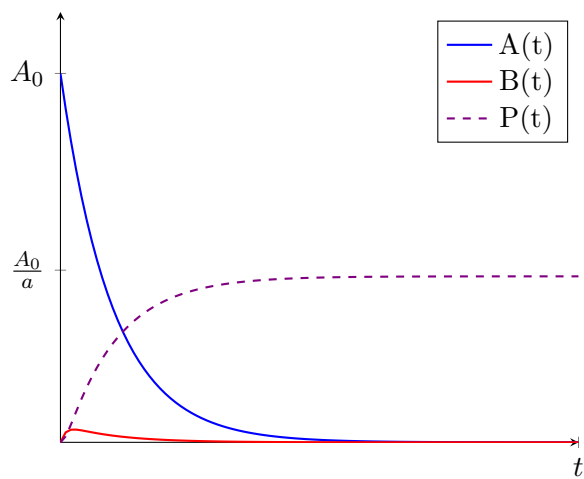
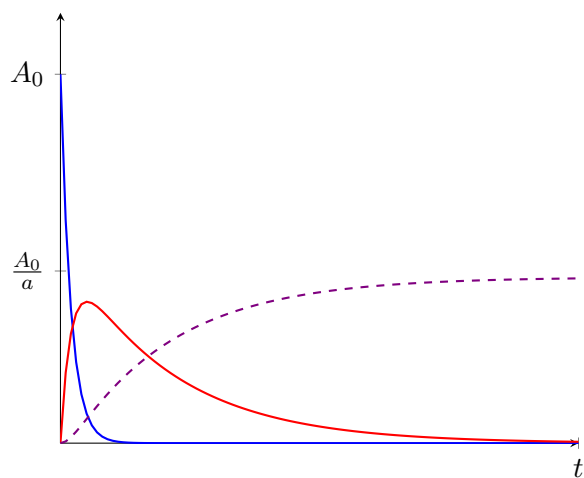
Si osservi che la velocità con cui si forma  $P$  é la minore delle velocità delle due reazioni semplici, infatti, se  $k_1 \gg k_2$

$$P(t) \sim \frac{A_0}{a} \left( 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \sim \frac{A_0}{a} (1 - e^{-k_2 t})$$

mentre se  $k_2 \gg k_1$

$$P(t) \sim \frac{A_0}{a} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \sim \frac{A_0}{a} (1 - e^{-k_1 t})$$

Nelle figura 8, 9 e 10 sono rappresentate le concentrazioni di  $A$ ,  $B$  e  $P$  in tre diversi casi.

Figura 8. Due reazioni consecutive del primo ordine con  $k_1 \ll k_2$ Figura 9. Due reazioni consecutive del primo ordine con  $k_1 \gg k_2$

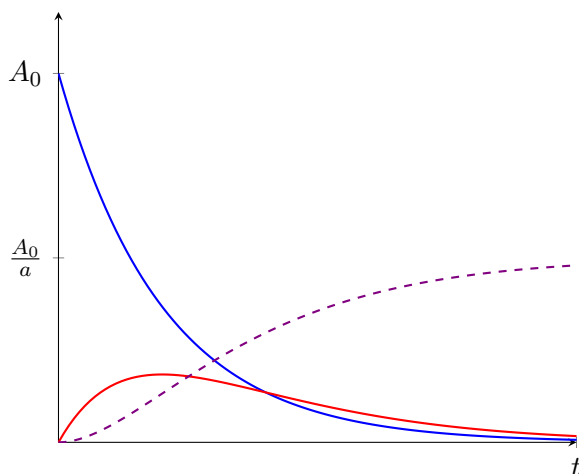


Figura 10. Due reazioni consecutive del primo ordine con  $k_1 = k_2$

**2.4. Sistemi differenziali lineari a coefficienti costanti.** I sistemi (10) e (11) si possono interpretare come equazioni differenziali matriciali (13):

$$\begin{pmatrix} A'(t) \\ B'(t) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A(t) \\ B(t) \end{pmatrix}$$

Come abbiamo visto, nel caso (10) il sistema si può risolvere risolvendo separatamente le due equazioni.

Nel caso (11) non si può procedere nello stesso modo, ma si devono utilizzare gli strumenti dell'algebra lineare.

L'equazione matriciale (12) rappresenta l'equazione lineare

$$(15) \quad v'(t) = Lv(t)$$

una volta che in  $R^2$  sia stata fissata la base canonica  $i, j$  e quindi si sia espresso la funzione incognita, a valori vettoriali, come combinazione lineare degli elementi di questa base:

$$v(t) = (A(t), B(t)) = A(t)i + B(t)j.$$

La stessa equazione (15), può essere però rappresentata da una diversa equazione matriciale; una volta che si sia scelta un'altra base di  $R^2$

$$v_1 = (a_1, b_1), v_2 = (a_2, b_2)$$

e si sia espresso il vettore  $v(t)$  come combinazione degli elementi di questa base,

$$v(t) = \alpha(t)v_1 + \beta(t)v_2$$

la (15) è rappresentata da

$$(16) \quad \begin{pmatrix} \alpha'(t) \\ \beta'(t) \end{pmatrix} = \overline{M} \begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix}$$

dove  $\overline{M}$  è una matrice simile a  $M$ .

Se  $M$  é diagonalizzabile, esiste una base  $v_1, v_2$  di  $R^2$  fatta di autovettori. Scegliendo questa base, la matrice  $\overline{M}$  é una matrice diagonale, che ha sulla diagonale gli autovalori  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , e quindi

$$\overline{M} \begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 \alpha(t) \\ \lambda_2 \beta(t) \end{pmatrix}$$

In questo caso, le due equazioni del sistema (16) coinvolgono ognuna una sola delle due funzioni incognite  $\alpha(t)$  e  $\beta(t)$ , infatti risulta

$$\begin{cases} \alpha'(t) = \lambda_1 \alpha(t) \\ \beta'(t) = \lambda_2 \beta(t) \end{cases}$$

Si possono, quindi, risolvere le due equazioni separatamente, ottenendo

$$\alpha(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} \quad \beta(t) = c_2 e^{\lambda_2 t}.$$

Da

$$v(t) = (A(t), B(t)) = c_1 e^{\lambda_1 t} v_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} v_2 = c_1 e^{\lambda_1 t} (a_1, b_1) + c_2 e^{\lambda_2 t} (a_2, b_2) = \\ (c_1 e^{\lambda_1 t} a_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} a_2, c_1 e^{\lambda_1 t} b_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} b_2)$$

segue

$$A(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} a_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} a_2$$

$$B(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} b_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} b_2$$

Le costanti  $c_1$  e  $c_2$  si determinano imponendo le condizioni iniziali

$$A(0) = c_1 a_1 + c_2 a_2 = A_0$$

$$B(0) = c_1 b_1 + c_2 b_2 = 0$$

Osserviamo che questo metodo funziona se la matrice  $M$  é diagonalizzabile. In entrambi i casi che consideriamo, la matrice ammette due autovalori reali distinti e questa condizione, come é noto, é sufficiente per la diagonalizzabilitá di  $M$ .

2.4.1. *Due reazioni consecutive del primo ordine.* Utilizzando il metodo appena illustrato, il sistema (10) si puó vedere come un'equazione differenziale vettoriale (12)

$$v'(t) = Lv(t)$$

dove l'applicazione  $L$  é rappresentata dalla matrice

$$M = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ \frac{b}{a} k_1 & -k_2 \end{pmatrix}.$$

La matrice  $M$  ha due autovalori distinti  $\lambda_1 = -k_1$  e  $\lambda_2 = -k_2$ , quindi, se si sceglie la base, costituita dai due autovettori,

$$v_1 = \left(1, \frac{b}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) \quad v_2 = (0, 1)$$

e si pone

$$(17) \quad v(t) = (A(t), B(t)) = \alpha(t)v_1 + \beta(t)v_2,$$



si può rappresentare l'equazione vettoriale (12) con l'equazione matriciale

$$\begin{pmatrix} \alpha'(t) \\ \beta'(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ 0 & -k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1\alpha(t) \\ -k_2\beta(t) \end{pmatrix}$$

da cui segue

$$\begin{cases} \alpha'(t) = -k_1\alpha(t) \\ \beta'(t) = -k_2\beta(t) \end{cases}$$

e quindi

$$\alpha(t) = c_1 e^{-k_1 t} \quad \beta(t) = c_2 e^{-k_2 t}.$$

Dalla (18) segue

$$A(t) = \alpha(t) = c_1 e^{-k_1 t}$$

$$B(t) = \alpha(t) \frac{b}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1} + \beta(t) = c_1 e^{-k_1 t} \frac{b}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1} + c_2 e^{-k_2 t}.$$

Ponendo

$$(A(0), B(0)) = (c_1, c_1 \frac{b}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1} + c_2) = (A_0, 0)$$

si ha

$$c_1 = A_0, \quad c_2 = -A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

da cui segue

$$(A(t), B(t)) = (A_0 e^{-k_1 t}, b \frac{A_0}{a} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}))$$

2.4.2. *Due reazioni consecutive del primo ordine che sono una reazione e la sua inversa (reazioni in equilibrio termodinamico).* Nei sistemi di equazioni differenziali

$$\begin{cases} A'(t) = -k_1 A(t) + \frac{a}{b} k_2 B(t) \\ B'(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t) \end{cases}$$

che si ottengono dalle equazioni cinetiche di due reazioni consecutive che sono una reazione e la sua inversa, entrambe le equazioni dipendono da tutte e due le funzioni incognite, così che non si possono integrare separatamente.

Si deve quindi considerare il sistema un'equazione differenziale matriciale

$$(18) \quad \begin{pmatrix} A'(t) \\ B'(t) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A(t) \\ B(t) \end{pmatrix}$$

dove

$$M = \begin{pmatrix} -k_1 & \frac{a}{b} k_2 \\ \frac{b}{a} k_1 & -k_2 \end{pmatrix},$$

Anche in questo caso la matrice  $M$  ha due autovalori distinti,  $\lambda_1 = 0$  e  $\lambda_2 = -(k_1 + k_2)$ . Scegliendo come base di autovettori

$$v_1 = (1, \frac{b}{a} \frac{k_1}{k_2}) \quad v_2 = (1, -\frac{b}{a})$$

e procedendo come nel caso precedente, si ha

$$\begin{pmatrix} \alpha'(t) \\ \beta'(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -(k_1 + k_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -(k_1 + k_2)\beta(t) \end{pmatrix}$$

da cui segue

$$\begin{cases} \alpha'(t) = 0 \\ \beta'(t) = -(k_1 + k_2)\beta(t) \end{cases}$$

e quindi

$$\alpha(t) = c_1 \quad \beta(t) = c_2 e^{-(k_1 + k_2)t}.$$

Perciò in questo caso

$$\begin{aligned} A(t) &= c_1 + c_2 e^{-(k_1 + k_2)t} \\ B(t) &= \frac{b}{a} \left( c_1 \frac{k_1}{k_2} - c_2 e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \end{aligned}$$

Ponendo

$$(A(0), B(0)) = (c_1 + c_2, \frac{b}{a} (c_1 \frac{k_1}{k_2} - c_2)) = (A_0, 0)$$

si ha

$$c_1 = A_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad c_2 = A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

da cui segue

$$(19) \quad (A(t), B(t)) = \frac{A_0}{k_1 + k_2} (k_2 + k_1 e^{-(k_1 + k_2)t}, \frac{b}{a} k_1 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}))$$

In questo caso

$$(20) \quad \begin{cases} \lim_{t \rightarrow +\infty} A(t) = A_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} B(t) = \frac{b}{a} A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} \end{cases}$$

2.4.3. *Equilibrio chimico.* L'equilibrio di una reazione è lo stato per cui le velocità della reazione diretta e di quella inversa sono uguali. Si dice costante di equilibrio il rapporto tra le concentrazioni del reagente e del prodotto allo stato di equilibrio

$$K_E = \frac{A(t)}{B(t)}.$$

Per la reazione del primo ordine considerata,

$$A'(t) = B'(t)$$

se

$$-k_1 A(t) + \frac{a}{b} k_2 B(t) = \frac{b}{a} k_1 A(t) - k_2 B(t)$$

e quindi se

$$\frac{A(t)}{B(t)} = \frac{a k_2}{b k_1}$$

Come si vede, allo stato di equilibrio la costante di equilibrio è proporzionale, con un coefficiente di proporzionalità che dipende dal rapporto dei coefficiente stechiometrici, al rapporto tra le costanti di velocità del processo inverso e di quella diretto.

Dalle (19) e (20) segue

$$\frac{A(t)}{B(t)} > \frac{a k_2}{b k_1}$$

per ogni  $t \geq 0$ , e

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{A(t)}{B(t)} = \frac{a k_2}{b k_1}$$

Le due concentrazioni convergono quindi alle concentrazioni di equilibrio, che nelle figure (11), (12) e (13) sono indicate con  $A_E$  e  $B_E$ .

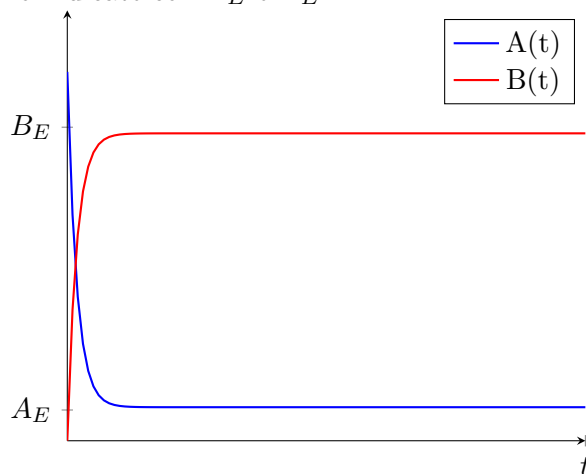


Figura 11. Due reazioni consecutive una diretta e la sua inversa nel caso  $k_1 > k_2$

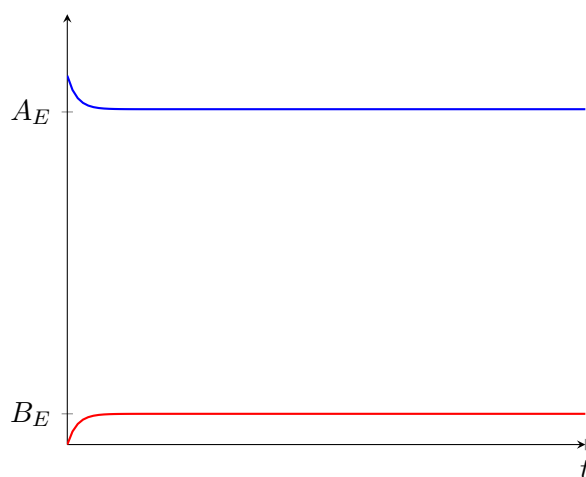


Figura 12. Due reazioni consecutive una diretta e la sua inversa nel caso  $k_1 < k_2$

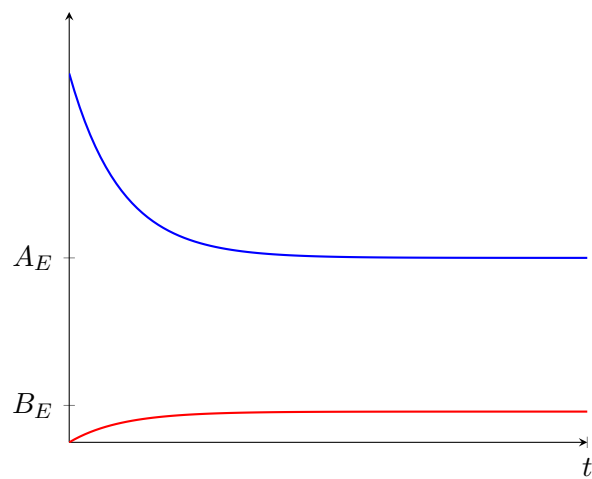


Figura 13. Due reazioni consecutive una diretta e la sua inversa nel caso  $k_1 = k_2$