

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in INGEGNERIA ENERGETICA

Tesi di Laurea in GEOMETRIA E ALGEBRA

Aspetti matriciali delle reazioni chimiche

Candidato:
Luca Lizzi

Relatore:
Prof. Massimo Ferri

Correlatori:
Dott. Otello M. Roscioni

Anno Accademico 2010/2011 - Sessione III

Desidero ringraziare il Prof. M. Ferri e il Dott. O. M. Roscioni per il loro supporto nello svolgimento della tesi, per i preziosi insegnamenti accademici e non di cui spero di aver fatto tesoro. Ringrazio la mia famiglia per il supporto e l'affetto trasmessomi in questi anni, permettendomi il raggiungimento di questo importante obiettivo.

Ringrazio la CUSL per l'aiuto dato durante il mio percorso formativo.

Ringrazio il gruppo del judo per il calore e l'amicizia, i miei coinquilini vecchi e nuovi per la pazienza e tutti gli amici che mi sono stati vicini in questi anni.

Un ringraziamento particolare va a Cristina che mi ha dato la forza per superare tutte le difficoltà dello studio e della vita.

Indice

1	Introduzione	7
1	Cenni storici sulla Cinetica Chimica	8
2	Descrizione matematica delle reazioni chimiche	12
3	Applicazioni nel campo ingegneristico	18
2	Metodi Matematici	19
1	Teoremi di Gershgorin	19
2	Teorema di Perron-Frobenius	23
3	Teoria dei grafi	25
3	Reti di reazioni lineari	29
4	Considerazioni sulla trattazione	39
5	Conclusioni	45
	Bibliografia	47

Capitolo 1

Introduzione

La scelta di analizzare gli aspetti matriciali delle reti di reazioni chimiche è data da un mio particolare interesse e predisposizione verso gli aspetti chimici e matematici, che mi ha portato ad approfondire alcuni aspetti dell'algebra lineare di fondamentale importanza per il mio corso di studio.

Il lavoro di tesi è stato stimolato dalla curiosità nata in seguito alla lettura dell'articolo [1], dal quale ho preso spunto per l'avvio della trattazione.

Mi sono occupato di reti di reazioni lineari studiandone la cinetica e l'equilibrio chimico, chiedendomi se un determinato sistema di reazioni chimiche avesse un unico punto di equilibrio e se questo fosse stabile. È possibile rispondere a questa domanda analizzando la matrice delle costanti cinetiche che otteniamo dal relativo sistema di equazioni differenziali che ne descrivono l'evoluzione temporale.

Per far questo mi sono servito di strumenti dell'algebra lineare come i teoremi di Gershgorin e il teorema di Perron. Di fondamentale importanza, legata alla condizione di irriducibilità della matrice, è stata l'applicazione della teoria dei grafi grazie alla quale ho potuto analizzare tutta una serie di proprietà.

Dopo il primo capitolo dove si fa una panoramica sulla cinetica e sull'equilibrio delle reazioni chimiche, analizzandone gli aspetti chimici, matematici e industriali, si passa al secondo capitolo dove si discutono gli strumenti matematici che abbiamo utilizzato per risolvere il problema affrontato. Successivamente nel capitolo tre, fulcro della trattazione, si sono studiate le reti di reazioni lineari applicando quanto esposto precedentemente. Nell'ultimo capitolo si è commentato quanto visto, facendo delle considerazioni e chiarendo

qualche punto affrontato nella trattazione.

1 Cenni storici sulla Cinetica Chimica

L'impostazione di questo paragrafo si basa sui riferimenti bibliografici [1–3].

L'idea di usare le equazioni differenziali per descrivere quantitativamente l'evoluzione temporale delle reazioni chimiche è associata a Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812 - 1864) che nel 1850 pubblicò un lavoro sulla conversione di una soluzione zuccherina in una miscela di fruttosio e glucosio catalizzata dalla presenza di acidi [1]. Indicando con Z la concentrazione di zucchero e con S la concentrazione di acido, l'equazione che Wilhelmy propose fu:

$$\frac{dZ}{dt} = MSZ \quad (1.1)$$

Una equazione come quella di sopra prende il nome di equazione cinetica. L'equazione cinetica (1.1) descrive la variazione nel tempo della concentrazione del reagente, il saccarosio, in funzione delle condizioni iniziali. Mediante questa equazione è possibile descrivere l'evoluzione della reazione e predirne la velocità. Nel caso della reazione studiata da Wilhelmy, l'equazione (1.1) descrive la velocità con cui il saccarosio viene idrolizzato, che corrisponde alla velocità di formazione del glucosio in soluzione. Durante una qualsiasi reazione chimica si osserva una variazione temporale delle concentrazioni di reagenti e prodotti. L'equazione cinetica che ne descrive il comportamento è legata fortemente e in modo complesso alla concentrazione delle specie in gioco, in particolar modo a quella dei reagenti. A causa di questa complessità la forma dell'equazione cinetica non può essere dedotta solo dalla stechiometria della reazione, ma deve essere ricavata da misure sperimentali e la sua forma riflette il meccanismo con cui avviene la reazione. Nel caso in cui ci limitiamo a considerare i primi istanti di reazione (concentrazioni dei prodotti = 0) tutte le equazioni cinetiche, anche le più complesse, sono riconducibili ad una equazione del tipo vista prima, più in generale possiamo scrivere l'espressione:

$$\frac{dc_L}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1.2)$$

dove gli esponenti α , β sono gli ordini di reazione e k è la costante cinetica. Tale espressione prende il nome di *equazione canonica* [3]. Gli ordini di

reazione riflettono il meccanismo con cui avviene la reazione, per questo sono determinabili solo sperimentalmente. Tuttavia possiamo distinguere due tipologie di reazioni, o meglio due meccanismi di reazioni:

Reazioni semplici Sono quelle reazioni che avvengono in modo diretto (in un unico stadio). La formazione dei prodotti deriva da processi elementari tutti uguali l'uno con l'altro.

Reazioni complesse Sono quelle reazioni che avvengono in più stadi differenti caratterizzati da processi elementari differenti l'uno dall'altro.

Nel caso di reazioni semplici gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici. Per reazioni complesse invece tali valori possono non coincidere. La costante cinetica segue la teoria delle collisioni: tale teoria assume che affinché una reazione possa avvenire le molecole dei reagenti devono collidere tra loro con una energia maggiore di un determinato valore di soglia (detto energia di attivazione, E_a) e una corretta orientazione (fattore sterico) [3]. Da questa teoria segue la proporzionalità:

$$k \propto Ffp \tag{1.3}$$

Dove F indica il numero totale di collisioni, f la frazione di collisioni con energia maggiore di E_a e p la frazione di collisioni con corretta orientazione. Tale teoria impone delle limitazioni per far sì che si raggiungano le condizioni per attivare la reazione. Tali limitazioni sono:

Energetiche Il termine che tiene conto di tale limitazione è f , che indica la frazione di collisioni che avvengono con un'energia maggiore o uguale della E_a . L'urto fra le molecole deve essere in grado di rompere i legami molecolari dei reagenti in modo tale da raggiungere uno stato di transizione che viene chiamato complesso attivato. Tale limitazione dipende dalla temperatura e segue la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, rappresentata in figura 1.1. Dalla figura si nota che la frazione di collisioni che avvengono con una energia superiore ad E_a aumenta all'aumentare della temperatura.

Geometriche Il termine che tiene conto di tale limitazione è il fattore sterico p , che indica la frazione di collisioni che avvengono con una corretta

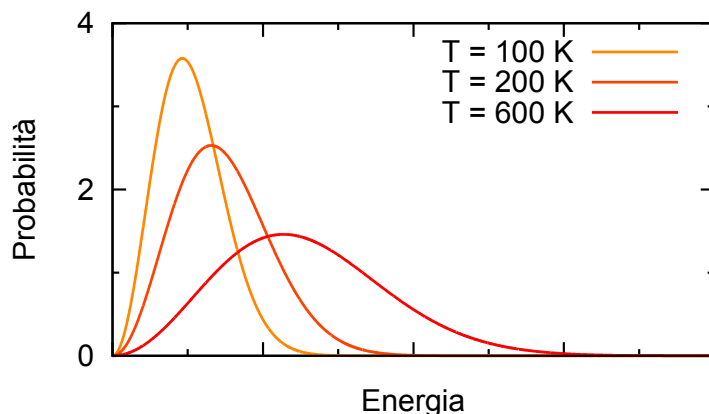


Figura 1.1: Distribuzione di Maxwell-Boltzmann per tre diverse temperature

orientazione (fattore probabilistico) $p = [0 : 1]$, dove 0 indica molecole con una geometria molto complessa (urti poco efficaci) e 1 indica molecole con geometria poco complessa (urti efficaci).

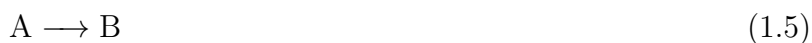
Il lavoro di Wilhelmy riscosse poco successo, come testimonia il fatto che il suo nome non viene generalmente citato nei corsi di chimica generale. Al contrario, uno scienziato che ha dato un contributo centrale per lo sviluppo di questa branca della chimica è stato Svante Arrhenius, premio Nobel per la chimica nel 1903. Arrhenius propose un'equazione per determinare la costante cinetica di una reazione, che prende il suo nome [3]:

$$k = Ze^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.4)$$

Tale equazione tiene conto, mediante il fattore pre-esponenziale Z , di F e p , e con l'esponenziale di f . Spesso tale relazione viene usata per calcolare il valore di E_a conoscendo il valore della costante cinetica ad almeno due diverse temperature.

Le reazioni chimiche possono essere distinte in reazioni reversibili o reazioni irreversibili:

Si dice irreversibile una reazione che dai reagenti permette di ottenere i prodotti, ma non viceversa.



Si dice reversibile una reazione che dai reagenti permette di ottenere i prodotti e viceversa.



A queste definizioni è associata anche la distinzione fra reazioni complete o incomplete. Nelle reazioni complete i reagenti si combinano e a reazione avvenuta sono presenti solamente i prodotti di reazione. Al contrario, nelle reazioni incomplete si osserva la formazione di una miscela di reagenti e prodotti. In realtà entrambe queste reazioni terminano in una configurazione di equilibrio dinamico detto *equilibrio chimico* [3]. In tale situazione la velocità di scomparsa dei reagenti è uguale a quella di degradazione dei prodotti. Il confine fra una reazione completa e irreversibile e una reazione incompleta e reversibile sta nella quantità di prodotti che si formano e nella possibilità di trascurare la quantità di reagenti rimasta. L'equilibrio chimico fu studiato da Jacobus Henricus van't Hoff (premio Nobel per la chimica nel 1901) da cui prende il nome sia l'equazione che caratterizza l'equilibrio sia la costante di equilibrio [3].

Van't Hoff dimostrò che, per una generica reazione del tipo



la variazione di energia libera della reazione in funzione della quantità dei reagenti e prodotti presenti è data dall'equazione:

$$(\Delta G_{\text{reaz.}})_{T,p} = \Delta G_{\text{reaz.}}^{\circ} + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \quad (1.8)$$

dove ΔG è la variazione di energia libera, T la temperatura, p la pressione e a_i l'attività della specie i . L'energia libera rappresenta il criterio di spontaneità di una reazione:

$\Delta G_{\text{reaz.}} < 0$ la reazione evolverà verso i prodotti.

$\Delta G_{\text{reaz.}} > 0$ la reazione evolverà verso i reagenti.

$\Delta G_{\text{reaz.}} = 0$ la reazione è in equilibrio chimico.

L'attività per sistemi ideali coincide con la pressione parziale (P_i) o con la concentrazione (c_i) per i gas, con la frazione molare (x_i) o con la concentrazione (c_i) per le specie in soluzione. L'apice $^{\circ}$ indica l'energia libera in

condizioni standard: quando una qualunque sostanza si trova nel suo stato standard il valore dell'attività è sempre unitario: in tal caso dall'equazione (1.8) segue che $\Delta G_{\text{reaz.}} = \Delta G_{\text{reaz.}}^{\ominus}$. Imponendo le condizioni di equilibrio termodinamico ($\Delta G_{\text{reaz.}} = 0$) all'equazione di Van't Hoff (1.8) si ottiene la costante di equilibrio:

$$K = \frac{(a_L^l)_{eq.} (a_M^m)_{eq.}}{(a_A^a)_{eq.} (a_B^b)_{eq.}} \quad (1.9)$$

La condizione di equilibrio termodinamico impone che venga soddisfatta questa equazione il cui valore numerico dipende, per la reazione considerata, solo dalla temperatura.

L'uso di equazioni differenziali per descrivere la dinamica delle reazioni chimiche, mediante l'approccio sviluppato da questi due scienziati, è divenuto estremamente diffuso. Inoltre, questo stesso approccio è utilizzato anche in ambiti differenti da quello chimico, ovvero ovunque si voglia descrivere il comportamento dinamico di quantità soggette a variazioni nel tempo.

2 Descrizione matematica delle reazioni chimiche

L'impostazione di questo paragrafo segue i riferimenti [1, 3].

Le reazioni chimiche presentano una grande diversità di comportamenti, ad esempio possono decorrere in maniera lineare oppure presentare una complessa sequenza di passaggi intermedi. La trattazione formale di una reazione chimica necessita di semplificazioni, che servono a rendere più snella e meno complessa la descrizione matematica. Tali semplificazioni verranno introdotte nel testo nel momento in cui verranno analizzate alcune reazioni chimiche di esempio. La reazione più semplice che si possa considerare è la trasformazione di una specie A in una specie B:



Dove A e B indicano, rispettivamente, i reagenti e i prodotti della reazione chimica. In questo formalismo con "specie" si possono intendere oggetti di diverso tipo: atomi, molecole o complessi di molecole. Con questa stessa notazione si può indicare qualunque trasformazione nella natura di una specie,

come ad esempio un cambiamento nella struttura di una molecola o il decadimento di un elemento radioattivo. Nell'equazione (1.10) k è la costante cinetica della reazione. Questo termine indica la probabilità che la specie A si trasformi in B nell'unità di tempo. Fissato un intervallo temporale $\Delta t > 0$ e supponendo che tutte le particelle si comportino in media nello stesso modo, il numero di particelle che passano dallo stato A allo stato B è dato dal valore:

$$A_{\text{fine}} - A_{\text{inizio}} = \Delta A \approx -kA\Delta t$$

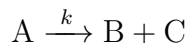
Se la concentrazione di A è molto grande, per la legge dei grandi numeri, l'approssimazione precedente può essere considerata esatta [1]. In questo caso la variazione delle specie A e B corrisponde a [1, 3]

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -kA \\ \frac{dB}{dt} = kA \end{cases}$$

Le soluzioni di questo sistema di equazioni sono:

$$A(t) = A_0 e^{-kt}, \quad B(t) = A_0(1 - e^{-kt})$$

Il secondo tipo di reazione considerato in questo lavoro riguarda la dissociazione di una specie A in due specie B e C:

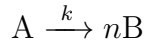
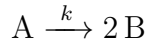


Il sistema di equazioni che descrive la variazione nel tempo delle tre specie è [1]:

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -kA \\ \frac{dB}{dt} = kA \\ \frac{dC}{dt} = kA \end{cases}$$

Le cui soluzioni sono analoghe a quelle ottenute nel caso precedente. In questo caso per una parte di A che si dissocia si formano B e C in quantità uguali.

Un caso analogo è la situazione in cui A si dissocia in due o più specie della stessa natura:



dando luogo a un sistema di equazioni del tipo [1]:

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -kA \\ \frac{dB}{dt} = nkA \end{cases}$$

Una famiglia di reazioni molto comuni sono le transizioni a più passi. In tali reazioni la specie iniziale subisce più trasformazioni prima che si ottenga la specie finale. Tali reazioni si presentano nella forma:



dove k_1 è in generale diversa da k_2 . Procedendo analogamente come fatto in precedenza si ottiene il seguente sistema di equazioni differenziali ordinarie [1]:

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -k_1A \\ \frac{dB}{dt} = k_1A - k_2B \\ \frac{dC}{dt} = k_2B \end{cases} \quad (1.12)$$

con condizioni iniziali $A(0) = A_0$ e $B(0) = C(0) = 0$.

Tale sistema può essere scritto sotto forma vettoriale:

$$\frac{dY}{dt} = \Lambda Y$$

dove Λ indica la matrice delle costanti cinetiche:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix}$$

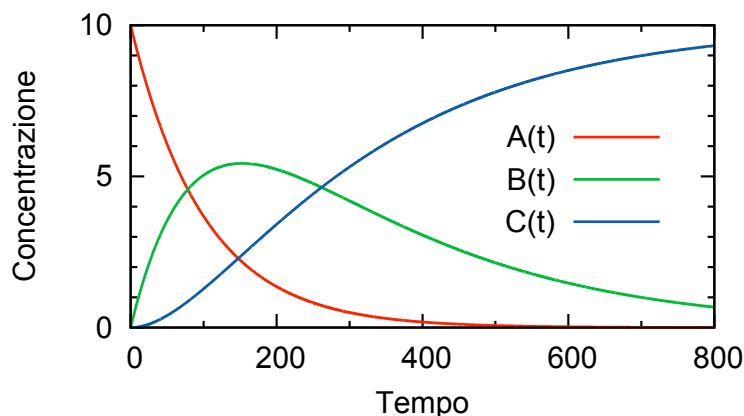


Figura 1.2: Variazione nel tempo delle concentrazioni dei reagenti e prodotti della reazione 1.12 nel caso in cui $k_2 < k_1$.

e Y il vettore (A, B, C) . Le soluzioni del sistema (1.12), nel caso in cui $k_1 \neq k_2$, sono date da [1]:

$$\begin{aligned} A(t) &= A_0 e^{-k_1 t} \\ B(t) &= A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ C(t) &= A_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right) \end{aligned}$$

La variazione nel tempo delle concentrazioni segue un andamento di tipo esponenziale, illustrato nella figura 1.2. Le reazioni viste finora sono tutte di tipo irreversibile. Nel caso in cui esista un equilibrio dinamico del tipo:



bisogna tenere in considerazione il processo di trasformazione di A in B e viceversa. Supponendo che le due costanti cinetiche k_1 e k_{-1} siano indipendenti l'una dall'altra, anche i due processi coinvolti nell'equilibrio lo saranno. Le equazioni differenziali che descrivono la variazione nel tempo della (1.13) saranno dunque [1]:

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_{-1} B \\ \frac{dB}{dt} = k_1 A - k_{-1} B \end{cases} \quad (1.14)$$

a cui vanno associate le condizioni iniziali $A(0) = A_0$ e $B(0) = B_0$. Le soluzioni del sistema (1.14) sono [1]:

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \{ (k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}) A_0 + k_{-1} (1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) B_0 \} \\ B(t) &= \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \{ k_1 (1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) A_0 + (k_1 + k_{-1} e^{-(k_1+k_{-1})t}) B_0 \} \end{aligned}$$

Per $t \rightarrow \infty$ le soluzioni tendono alla configurazione di equilibrio del sistema:

$$(\bar{A}, \bar{B}) = \left(\frac{k_{-1}(A_0 + B_0)}{k_1 + k_{-1}}, \frac{k_1(A_0 + B_0)}{k_1 + k_{-1}} \right) \quad (1.15)$$

L'equilibrio (\bar{A}, \bar{B}) viene raggiunto asintoticamente con velocità di convergenza di tipo esponenziale con tasso $k_1 + k_{-1}$. L'equilibrio e quindi gli stati asintotici della reazione viene raggiunto quando la concentrazione dei reagenti e dei prodotti rimane costante nel tempo. La condizione aggiuntiva di conservazione della massa totale viene espressa dalla dipendenza della soluzione asintotica (1.15) dalla concentrazione iniziale dei reagenti e prodotti. Questo significa che variando le quantità di $A(0)$ e/o $B(0)$ il sistema evolverà verso una nuova configurazione di equilibrio e di conseguenza verso un nuovo stato asintotico (\tilde{A}, \tilde{B}) [1, 3]. La rapidità con cui si raggiunge l'equilibrio dipende dalle costanti cinetiche delle reazioni.

In tutte le reazioni considerate finora è presente soltanto un reagente. Nel caso in cui più reagenti concorrano alla formazione dei prodotti, è necessario ricorrere ad una trattazione matematica più complicata. Per studiare una reazione del tipo:



bisogna utilizzare la legge di azione di massa (Guldberg e Waage, 1864) [1, 3].

“In una reazione di equilibrio, a temperatura costante e una volta raggiunte le condizioni di equilibrio, è costante il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti di reazione e il prodotto delle concentrazioni molari delle sostanze reagenti, ciascuna di queste concentrazioni essendo elevata a un esponente pari al coefficiente di reazione.”

La legge di azione di massa applicata ad una reazione del tipo (1.16) permette di scrivere la velocità di formazione di C come [1]:

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A]^a[B]^b \quad (1.17)$$

dove $[A]$, $[B]$, $[C]$ indicano rispettivamente le concentrazioni di A, B e C e k è la costante cinetica caratteristica della reazione. Applicando tale legge alla reazione (1.16) otteniamo il seguente sistema di equazioni differenziali, per le corrispondenti concentrazioni [1]:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b \\ \frac{d[B]}{dt} = -k[A]^a[B]^b \\ \frac{d[C]}{dt} = k[A]^a[B]^b \end{cases} \quad (1.18)$$

Si nota che a differenza dei casi precedenti il sistema di equazioni (1.18) è non lineare: questo aumenta la complessità del problema e delle sue soluzioni.

3 Applicazioni nel campo ingegneristico

Lo studio della cinetica e dell'equilibrio chimico è fondamentale in molti ambiti scientifici quali la biologia, la fisica, la medicina o la farmacologia, giusto per citare alcuni tra i più importanti. In particolare, in campo ingegneristico la cinetica chimica compare in vari settori, quali:

Radioprotezione: Il decadimento di una sostanza radioattiva è un processo governato da una legge cinetica. La conoscenza dei parametri del decadimento permette dunque di calcolare il tempo necessario a raggiungere una determinata soglia di radioattività. Un'altra importante applicazione riguarda la decontaminazione di luoghi o oggetti e la riduzione della radioattività mediante l'impiego di specifiche molecole chelanti.

Processi chimici: La progettazione di un impianto per la produzione di un determinato prodotto richiede la conoscenza dei parametri che influenzano la velocità di reazione quali temperatura, pressione, concentrazione dei reagenti ed eventuale presenza di catalizzatori. Nel caso specifico di una reazione di combustione, la conoscenza di questi parametri è fondamentale per il dimensionamento della camera di combustione, allo scopo di assicurare condizioni di combustione ottimali e una combustione completa del combustibile.

L'analisi della cinetica chimica è importante anche per studi di fattibilità economica. Un qualsiasi processo che miri ad ottenere un certo prodotto deve tenere in considerazione i costi associati alla produzione del bene. La conoscenza delle variabili che governano l'equilibrio chimico è altrettanto importante per l'analisi economica di un processo. In tal senso l'ottimizzazione della quantità di prodotto ottenuto mediante una determinata reazione è importante sia in termini economici che di sostenibilità ambientale del processo stesso.

Capitolo 2

Metodi Matematici

In questo capitolo verranno presentati gli strumenti matematici e i teoremi utilizzati nella trattazione formale delle cinetica chimica. In particolare verranno analizzati i teoremi di Gershgorin, i teoremi di Perron-Frobenius ed infine verrà presentata brevemente la teoria dei grafi.

1 Teoremi di Gershgorin

Questa trattazione è tratta dai riferimenti [4, 5].

In molte situazioni può essere importante disporre di criteri che portino all'individuazione degli autovalori di una matrice assegnata. Tali situazioni sono tipiche quando si vuole studiare la stabilità in sistemi dinamici, di questo tipo:

$$\begin{cases} y'(t) = Ay(t), & t > 0 \\ y(0) = y_0 \end{cases} \quad (2.1)$$

dove $y(t)$ è una funzione da $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$ derivabile con continuità e A è una matrice $n \times n$. È dimostrabile che se gli autovalori di A hanno parte reale minore o uguale a 0, tutte le soluzioni di questo problema, ottenute al variare delle condizione iniziali $y(0) = y_0$, sono limitate per ogni valore di t . Questo in altre parole significa che il sistema dinamico (2.1) è stabile. Quindi la stabilità di un sistema può essere valutata calcolando gli autovalori della matrice A e verificando che la loro parte reale sia minore o uguale a zero. Quasi sempre, però, capita di avere a che fare con sistemi di equazioni in cui il calcolo

degli autovalori è computazionalmente complesso. In aggiunta per matrici di ordine superiore al quarto il calcolo degli autovalori non è più possibile, di conseguenza si deve trovare una strada alternativa per l'individuazione degli stessi. I teoremi di Gershgorin non consentono, generalmente, di determinare il valore degli autovalori. Al contrario essi si basano sulla determinazione di una serie di dischi nel piano complesso la cui unione contiene tutti gli autovalori.

Nel seguito considereremo $A = (a_i^j) \in \mathbb{C}^{n \times n}$

Teorema 1. *Primo teorema di Gershgorin.*

Siano $r_i = \sum_{j \neq i} |a_i^j|$

allora tutti gli autovalori di A sono contenuti nella regione di Gershgorin

$$G(A) = \bigcup_{i=1}^n \{z \in \mathbb{C} : |z - a_i^i| \leq r_i\}$$

dove i cerchi $\{z \in \mathbb{C} : |z - a_i^i| \leq r_i\}$ sono detti cerchi di Gershgorin.

Nel seguito si denoteranno i cerchi con K_i . Gli insiemi K_i sono cerchi nel piano complesso; ciascuno di essi ha per centro l'elemento diagonale corrispondente e per raggio la somma dei moduli degli elementi non diagonali che troviamo sulla stessa riga. Come esempio si consideri la matrice:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 6 & -1 \\ 1 & -2 & 9 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

I dischi di Gershgorin per la matrice 2.2, con centro e raggio (c_i, r_i) , sono rispettivamente:

$$(c_1, r_1) = (2, 1)$$

$$(c_2, r_2) = (6, 2)$$

$$(c_3, r_3) = (9, 3)$$

Il teorema 1 permette di dire che gli autovalori hanno tutti parte reale maggiore di 0 e sicuramente modulo maggiore o uguale ad 1. Questo lo si può osservare nella figura 2.1 dove sono graficati i cerchi di Gershgorin di A nel

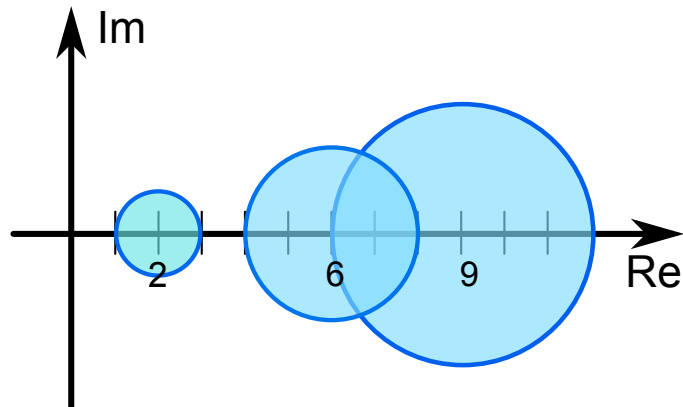


Figura 2.1: Rappresentazione dei cerchi di Gershgorin, considerando gli elementi di riga.

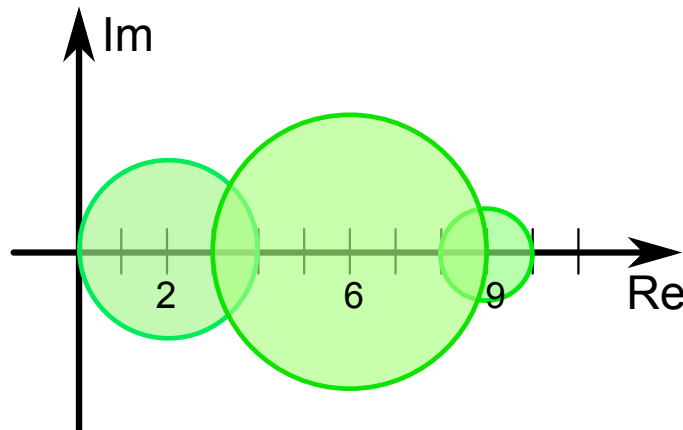


Figura 2.2: Rappresentazione dei cerchi di Gershgorin, considerando gli elementi di colonna.

piano complesso.

Dato che gli autovalori di A e della sua trasposta A^T coincidono, è possibile ottenere dischi di Gershgorin relativi ad A^T , sommando gli elementi di colonna invece che gli elementi di riga:

$$H_i = \{z \in \mathbb{C} : |z - a_i^i| \leq r_i\}$$

Generalmente i cerchi sono differenti, come mostrato nell'esempio in figura 2.2. Si può dimostrare che gli autovalori cercati apparterranno all'unione dei

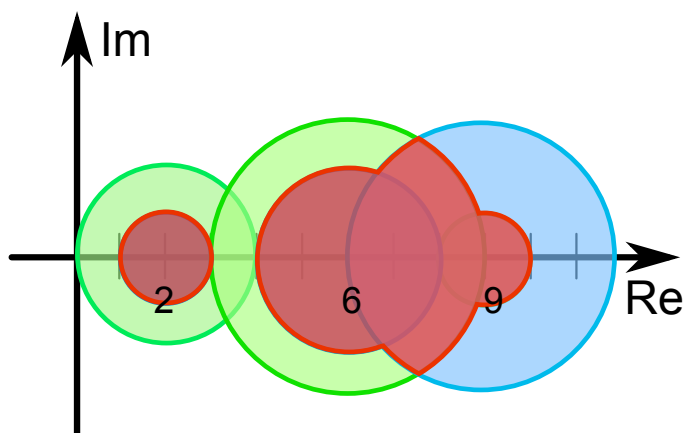


Figura 2.3: La zona rossa evidenzia l'intersezione delle unioni.

cerchi, e precisamente all'intersezione delle unioni:

$$\left(\bigcup_{i=1}^n K_i \right) \cap \left(\bigcup_{i=1}^n H_i \right)$$

come mostrato in figura 2.3. Quest'ultima considerazione è molto importante perché restringe il campo di nostro interesse. Graficando quanto detto: Nel caso particolare in cui la matrice è diagonale, si intuisce che i raggi r_i sono tutti nulli e la regione $G(A)$ coincide con l'insieme degli autovalori.

Teorema 2. *Secondo teorema di Gershgorin.*

Si assuma che l'unione dei cerchi di Gershgorin sia formata da due sottoinsiemi disgiunti M_1 e M_2 , cioè:

$$\bigcup_i K_i = M_1 \cup M_2, M_1 \cap M_2 = \emptyset$$

dove M_1 è costituito da n_1 cerchi e M_2 è costituito da n_2 cerchi. Allora in M_1 sono contenuti n_1 autovalori e in M_2 sono contenuti n_2 autovalori

In particolare se M_1 è un cerchio disgiunto da tutti gli altri esso conterrà un solo autovalore. Una conseguenza importante di quanto detto è la seguente. Se A è una matrice reale e K_i è un disco disgiunto allora K_i contiene un autovalore reale. Indicando con λ l'autovalore appartenente a K_i , se l'autovalore non fosse reale allora anche il coniugato $\bar{\lambda}$ sarebbe autovalore e appartenerebbe a K_i . Questo è impossibile perché K_i conterrebbe due autovalori e questo è impossibile perché contraddirebbe il teorema 1.

Riprendendo l'esempio e applicando il teorema 2 si nota che, per quanto detto, A ha un autovalore reale compreso nell'intervallo $[1 : 3]$. Nel caso in cui la matrice generica $A = (a_i^j)$ sia *irriducibile*, il nostro problema si può semplificare ulteriormente utilizzando il terzo teorema di Gershgorin. Si ricorda che una matrice si definisce riducibile se esiste una matrice di permutazione P tale per cui PAP^T è scrivibile nella forma:

$$PAP^T = \begin{pmatrix} A_1^1 & A_1^2 \\ 0 & A_2^2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

dove A_1^1 e A_2^2 sono matrici quadrate. Segue il terzo teorema di Gershgorin:

Teorema 3. *Terzo teorema di Gershgorin.*

Supponiamo che λ sia autovalore di A con la seguente proprietà: se λ appartiene a K_i allora λ appartiene alla frontiera di K_i , ovvero

$$\lambda \in K_i \Rightarrow \lambda \in \partial K_i$$

Se la matrice A è irriducibile allora λ appartiene a tutti i cerchi di Gershgorin e quindi appartiene all'intersezione delle frontiere dei cerchi

2 Teorema di Perron-Frobenius

La seguente trattazione è tratta da riferimento [4].

I teoremi di Perron vengono impiegati nello studio della stabilità di sistemi dinamici. Si richiamano qui di seguito alcune definizioni necessarie per la comprensione dei teoremi di Perron. Nelle seguenti definizioni si farà riferimento ad $A = (a_j^i) \in \mathbb{R}^{n \times n}$.

Matrice positiva Una matrice A è una matrice positiva se tutti i suoi elementi sono positivi, ovvero:

$$a_j^i > 0, \quad \forall i, j$$

Matrice non-negativa Una matrice A è una matrice non-negativa se tutti i suoi elementi sono non-negativi, ovvero:

$$a_j^i \geq 0, \quad \forall i, j$$

Spettro e raggio spettrale della matrice Lo spettro di una matrice di A , indicato con $\sigma(A)$, è l'insieme degli autovalori di A .

Il raggio spettrale di A , indicato con $\rho(A)$, è definito da

$$\rho(A) = \sup\{|\lambda| : \lambda \in \sigma(A)\}$$

Il teorema di Perron è così enunciato:

Teorema 4. *Teorema di Perron (versione semplificata).*

Sia $A \in \mathbb{C}^{n \times n}$ una matrice positiva. Allora valgono le seguenti affermazioni

- esiste un vettore $x = (x^1, \dots, x^n)$, con $x^i > 0, \forall i$ tale che $Ax = \rho(A)x$.
- se $\lambda \neq \rho(A)$ è un altro autovalore di A allora $|\lambda| \leq \rho(A)$.
- $\rho(A)$ è un autovalore semplice.
- $\min \delta_i \leq \rho(A) \leq \max \delta_i$, dove δ_i è la sommatoria degli elementi sulla colonna i e l'uguaglianza può verificarsi solo simultaneamente.

Il teorema può valere anche quando non si soddisfa la caratteristica di positività; in questo caso la matrice dovrà essere non negativa e irriducibile.

Teorema 5. *Teorema di Perron-Frobenius (versione semplificata).*

Sia $A \in \mathbb{C}^{n \times n}$ una matrice non negativa e irriducibile.

- esiste un vettore $x = (x^1, \dots, x^n)$, con $x^i > 0, \forall i$ tale che $Ax = \rho(A)x$.
- se $\lambda \neq \rho(A)$ è un altro autovalore di A allora $|\lambda| \leq \rho(A)$.
- $\rho(A)$ è un autovalore semplice.
- $\min \delta_i \leq \rho(A) \leq \max \delta_i$, dove δ_i è la sommatoria degli elementi sulla colonna i e l'uguaglianza può verificarsi solo simultaneamente.

È bene osservare, perché sarà utile in seguito nella trattazione, che una matrice A è irriducibile se e solo se lo è la matrice $A + cI$, dove $c \in \mathbb{R}_e$

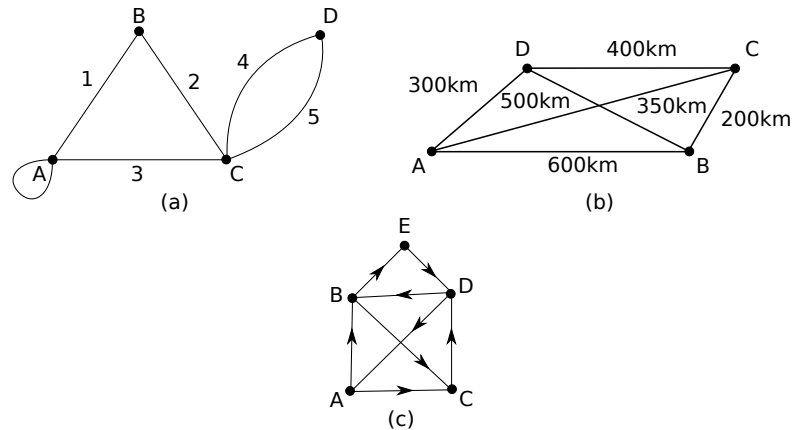


Figura 2.4: Rappresentazione schematica di alcuni grafi: (a) grafo generico, (b) grafo etichettato, (c) grafo orientato.

3 Teoria dei grafi

La seguente trattazione è presa dal riferimento [6].

I grafi sono degli strumenti matematici molto semplici, ma estremamente potenti; permettono di risolvere problemi di elevata complessità in modo più semplice rispetto ad altre tecniche.

La teoria dei grafi nacque nel 1736 quasi per gioco da Leonhard Euler.

definizione 1. Un **grafo** consiste in un insieme di elementi chiamati **vertici** e un insieme di elementi chiamati **lati**. Ogni lato unisce due vertici.

Ad un grafo possono essere aggiunte informazioni di vario genere; in questi casi si parla di *grafi etichettati* e *ponderati*. Se al posto dei lati si hanno dei segmenti orientati, che si chiameranno *archi*, il grafo prende il nome di *grafo orientato*. Alcuni esempi di questi grafi sono mostrati in figura 2.4. Si definiscono di seguito alcune nozioni elementari sui grafi.

definizione 2. In un grafo, due lati che uniscono lo stesso paio di vertici sono **lati multipli**. Un lato che unisce un vertice a se stesso è un **cappio**. Un grafo senza lati multipli o cappi è un **grafo semplice**.

La definizione appena data è importante perché permette di distinguere tre tipologie di grafi: *grafi semplici*, *multigrafi* e *pseudografi* come mostrato in figura 2.5. Questa terminologia non è molto usata e di fatto la parola grafo

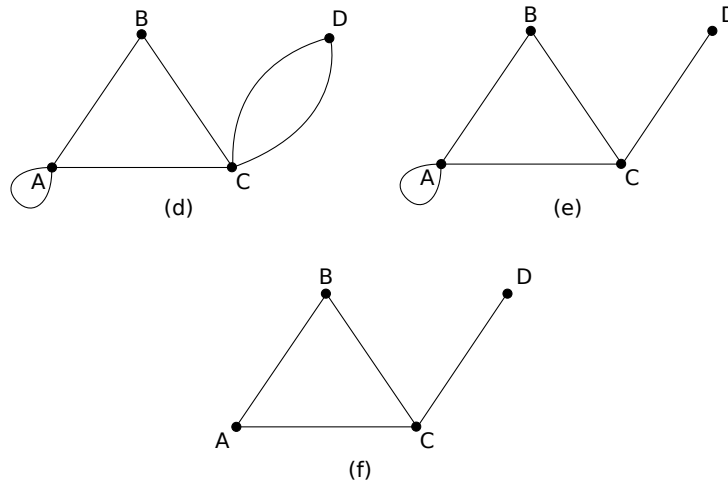


Figura 2.5: Rappresentazione schematica di alcuni grafi: (a) grafo semplice, (b) multigrafo, (c) pseudografo.

può indicare uno qualsiasi dei tre grafi visti. In molti casi può capitare di non voler studiare il grafo nel suo complesso, in questi casi si usano i sottografi.

definizione 3. Un sottografo di un grafo G è un grafo in cui tutti i vertici sono vertici di G e tutti i lati sono lati di G .

In figura 2.6 sono riportati possibili sottografi di un grafo (si noti che G è subgrafo di se stesso.). Si considerino ora le seguenti definizioni:

definizione 4. Un **sentiero** è una camminata in G in cui tutti i lati ma non necessariamente tutti i vertici sono differenti. Un **percorso** è una camminata in G in cui tutti i lati e tutti i vertici sono differenti.

dove se si considera G un grafo con vertici V_0, V_1, V_2, \dots e lati X_1, X_2, X_3, \dots , per *camminata in G* si intende una successione finita del tipo:

$$V_0, X_1, V_1, X_2, \dots, X_n, V_{n+1}$$

Scrivendo (V_0, \dots, V_n) si sottintende che esiste un solo lato fra due vertici.

definizione 5. Un grafo è **connesso** se c'è un percorso tra ogni paio di vertici, ed è **disconnesso** altrimenti. Un lato in un grafo connesso è un **ponte** se una volta rimosso si ottiene un grafo sconnesso. Tutti i grafi sconnessi possono essere suddivisi in un numero di sottografi connessi, chiamati **componenti**.

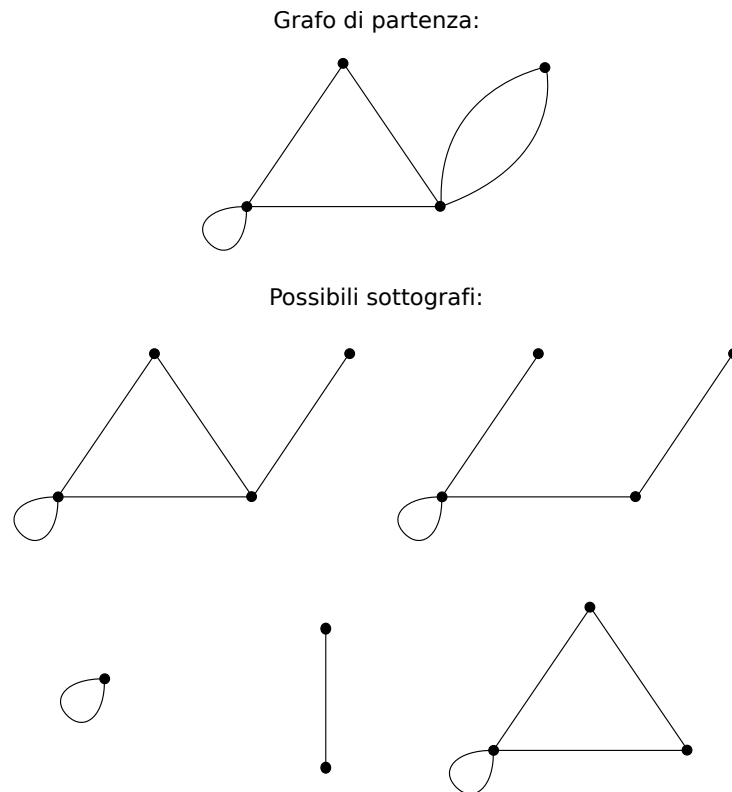


Figura 2.6: Rappresentazione schematica dei possibili sottografi di un grafo.

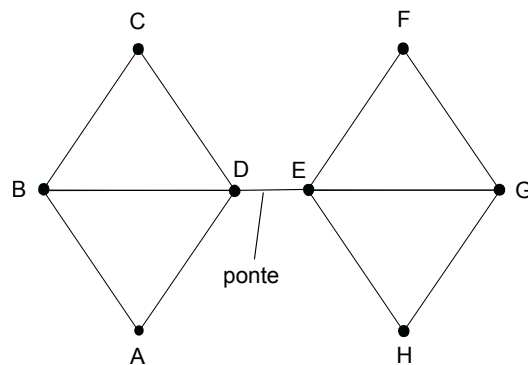


Figura 2.7: Rappresentazione schematica di un grafo connesso.

In figura 2.7 è riportato un grafo con due componenti connessi. In particolare un grafo si dirà *fortemente connesso* se per ogni coppia di vertici distinti esiste un percorso orientato da un vertice all'altro.

L'importanza dei grafi risiede nella loro capacità di descrivere relazioni tra oggetti e i processi dinamici che intercorrono tra essi. Ad esempio nella

scienza dell'informazione i grafi sono usati per descrivere il comportamento delle reti di calcolatori.

In ambito chimico un'ovvia applicazione delle proprietà dei grafi risiede nella rappresentazione grafica delle molecole, dove i vertici di un grafo rappresentano gli atomi e i lati rappresentano i legami. Mediante questo formalismo è possibile razionalizzare la classificazione degli isomeri chimici e creare delle basi dati facilmente accessibili.

Capitolo 3

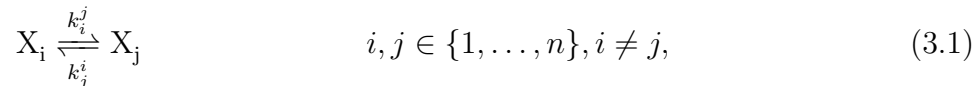
Reti di reazioni lineari

Questa trattazione è tratta dai riferimenti [1, 4].

Lo studio della cinetica e dell'equilibrio chimico risulta indispensabile per varie motivazioni. Quello che si cercherà di capire, nella trattazione che seguirà, è se sia possibile prevedere il comportamento di una reazione note le concentrazioni iniziali delle specie in gioco e le costanti cinetiche.

Questo approccio è molto importante per l'ingegneria, in quanto se si riesce a creare un modello matematico il cui risultato è il più vicino possibile alla soluzione desiderata, questo semplifica di molto la progettazione. Questo non significa che si otterrà subito la soluzione migliore, ma ci si avvicinerà molto al risultato atteso, riducendo al minimo le spese relative al progetto. Qui di seguito si è concentrata l'attenzione per una particolare classe di reazioni, ma la trattazione può essere estesa anche ad altre.

Si consideri una serie di reazioni reversibili di questo tipo:



Nella serie 3.1 si sono considerate n specie differenti X_1, \dots, X_n con $k_i^j \geq 0$. Per k_i^j si intende la costante cinetica relativa alla trasformazione dell'elemento X_i nell'elemento X_j e con k_j^i la trasformazione opposta. Il sistema di equazioni differenziali che descrive l'equilibrio chimico è:

$$\frac{dY}{dt} = \Lambda Y \quad (3.2)$$

dove Y è il vettore delle specie: $Y = (X_1, \dots, X_n)$ e Λ è la matrice delle costanti cinetiche, così definita:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -\sum_{i \neq 1} k_1^i & k_2^1 & \dots \\ k_1^2 & -\sum_{i \neq 2} k_2^i & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Visto che le costanti di reazione sono tutte indipendenti tra loro, in generale non si avrà un sistema simmetrico in cui $k_i^j = k_j^i$. Un'interessante proprietà della matrice (3.3) è che la somma degli elementi di ogni colonna è uguale a zero. Una conseguenza di questa proprietà è che sommando le equazioni rispetto all'indice i , si ottiene:

$$\sum_{i=1}^n \frac{dx^i}{dt} = -\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} k_i^j x^i + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} k_j^i x^j = 0 \quad (3.4)$$

Ciò coincide con il principio di conservazione della massa. Gli equilibri del sistema 3.2 sono tutti e soli gli elementi della trasformazione di Λ che ha determinante nullo. La stabilità di tali equilibri è collegata in maniera diretta agli autovalori della matrice stessa. La matrice Λ ha un'altra proprietà facilmente osservabile, ovvero quella di essere strettamente dominante:

$$|a_i^i| \geq r_i, \quad \forall i$$

dove r_i è definito come nel teorema 1. Si osservi inoltre che i valori degli elementi sulla diagonale principale hanno tutti segno negativo.

Le caratteristiche peculiari di questa matrice sono tali per cui dal teorema 1 si dirà che gli autovalori della matrice saranno contenuti tutti nel semipiano negativo; dato che la sommatoria degli elementi di ogni colonna è uguale a zero si ottiene $|a_i^i| = r_i$. Questa situazione è rappresentata graficamente in figura 3.1. Si nota che tutti i cerchi di Gershgorin ottenuti si intersecano nel punto con coordinate $(0, 0)$. In base al teorema 3, nel caso in cui la matrice Λ risulti irriducibile, segue che il valore 0 è sicuramente un autovalore della matrice stessa.

In precedenza si è detto che il sistema è stabile se si hanno autovalori negativi o nulli. Per quanto riguarda la condizione sugli autovalori nulli,

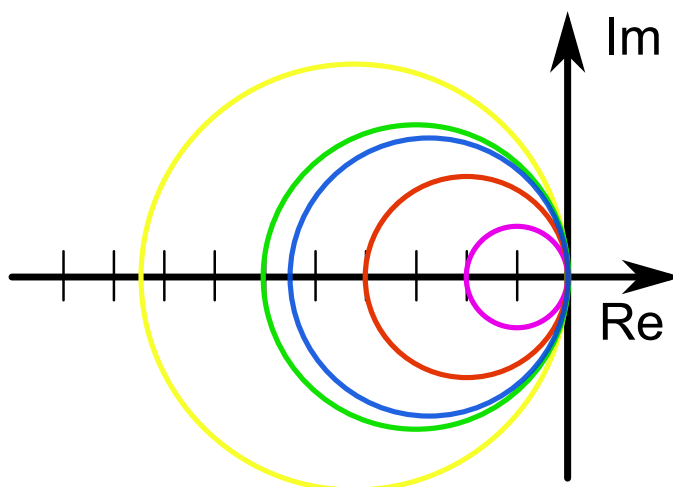


Figura 3.1: Rappresentazione dei cerchi di Gershgorin nel caso in cui tutti gli autovalori sono contenuti nel semipiano negativo.

prima di poter dire se si ha stabilità o meno si deve studiare la molteplicità dell'autovalore zero. Se la molteplicità algebrica è unitaria il sistema è stabile, altrimenti si ha un comportamento instabile.

Per risolvere questo problema si utilizza il teorema 4, che però richiede che tutti gli elementi della matrice Λ siano positivi. La matrice considerata tuttavia non soddisfa questa proprietà. È possibile trasformare una matrice conservando le proprietà della matrice originale a cui si è interessati. Questo si ottiene sommando a Λ una matrice diagonale con valore dell'elemento pari a k , tale per cui la matrice $(\Lambda + kI)$ è positiva. In seguito a questa trasformazione si può applicare il teorema 4. La nuova matrice $(\Lambda + kI)$ è una matrice i cui dischi di Gershgorin sono identici, ma risultano traslati di una quantità k come mostrato in figura 3.2. Definendo $\rho(\Lambda)$ il raggio spettrale della matrice Λ e tenuto conto della traslazione dei cerchi di una quantità k , si deduce che $\rho(\Lambda + kI) = k$.

La dimostrazione è la seguente:

λ è autovalore di $\Lambda \Leftrightarrow |\Lambda - \lambda I| = 0$.

μ è autovalore di $(\Lambda + kI) \Leftrightarrow |(\Lambda + kI) - \mu I| = 0$.

Ci si chiede se k sia un autovalore. Sostituendo k in μ si avrà che

$$|(\Lambda + kI) - \mu I| = 0 \Leftrightarrow |(\Lambda + kI) - kI| = 0 \Leftrightarrow |\Lambda| = 0$$

quindi k è autovalore.

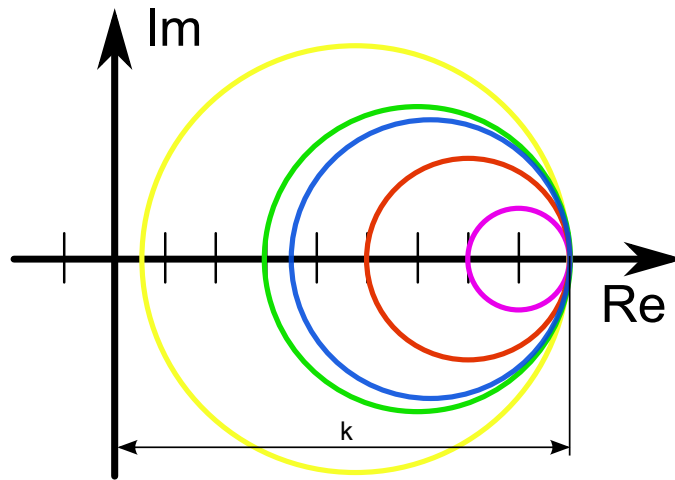


Figura 3.2: Rappresentazione dei cerchi di Gershgorin per la matrice $(\Lambda + kI)$.

Gli autovalori della matrice, come i cerchi, subiscono solo una traslazione della quantità k ; per come si è definito il raggio spettrale si ha che k è raggio spettrale della $(\Lambda + kI)$. Applicando il teorema 4 si ricava che la molteplicità algebrica (*m.a.*) di k è unitaria. Di conseguenza l'autovalore 0 di Λ , che è $\rho(\Lambda)$, ha *m.a.* = 1. Si può concludere che il sistema è stabile.

Le due matrici hanno gli stessi autovettori, inoltre le molteplicità algebriche e geometriche restano le stesse. Il sistema ammette uno spazio unidimensionale ν_0 individuato da un vettore unitario \vec{x} con coordinate tutte positive che comprende i punti d'equilibrio del sistema. Data la condizione iniziale:

$$x(0) = x_0 = (x_0^1, \dots, x_0^n)$$

l'orbita $x = x(t, x_0)$ è interamente contenuta nel piano π , definito da:

$$\pi : \sum_{i=1}^n x^i = \sum_{i=1}^n x_0^i$$

In tale piano esisterà un unico punto di equilibrio $\bar{x} = (\bar{x}^1, \dots, \bar{x}^n) \in \nu_0 \cap \pi$. Nelle situazioni reali la transizione di una specie X_i ad una qualsiasi specie X_j è una situazione improbabile; dunque invece di considerare la matrice positiva ha più senso considerare la matrice non negativa. Imponendo k , tale per cui la matrice $(\Lambda + kI)$ sia non negativa si ottiene una situazione più vicina alla realtà.

È ancora possibile risolvere il problema applicando il teorema 5, a condizione che la matrice sia irriducibile. Si analizzi, ora in dettaglio, la soluzione cercata, che si otterrà risolvendo il sistema formato da π e da ν_0 , ottenendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi : a_1x_1 + \dots + a_nx_n = b \\ \nu_0 : \left\{ \begin{array}{l} b_1^1x_1 + \dots + b_n^1x_n = d_1 \\ \vdots \\ b_1^{n-1}x_1 + \dots + b_n^{n-1}x_n = d_{n-1} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

dove ν_0 scritta in forma parametrica assume la forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = l_1\alpha + \mu_1 \\ \vdots \\ x_n = l_n\alpha + \mu_n \end{array} \right.$$

Dove π è l'iperpiano individuato dall'evoluzione temporale delle concentrazioni $x = x(t, x_0)$ e ν_0 è lo spazio delle soluzioni che risulta unidimensionale perché la *m.a* di $\rho(\Lambda)$ è unitaria. Da questo sistema si otterrà l'equazione:

$$a_1(l_1\alpha + \mu_1) + \dots + a_m(l_m\alpha + \mu_m) = b \quad (3.5)$$

dove $\mu_i = 0, \forall i = (1, 2, \dots, n)$. Dall'equazione 3.5 si ottiene il valore di α che sostituito in ν_0 permette di ricavare i valori di \bar{x} . Di seguito è riportato un esempio che racchiude quanto detto. Si consideri:

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi : x + y + z = 7 \\ \nu_0 : \left\{ \begin{array}{l} x = 3\alpha \\ y = 2\alpha \\ z = 5\alpha \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Si ottiene :

$$\pi \cap \nu_0 : (3\alpha) + (2\alpha) + (5\alpha) = 7$$

da cui si ricava $\alpha = \frac{7}{10}$. Sostituendo in ν_0 si ottiene $\bar{x} = (\frac{21}{10}, \frac{7}{5}, \frac{7}{2})$. Si può rappresentare quanto appena descritto nella figura 3.3. Si sottolinea che per avere equilibrio la condizione da rispettare è $\frac{dx}{dt} = 0$; il sistema si presenta

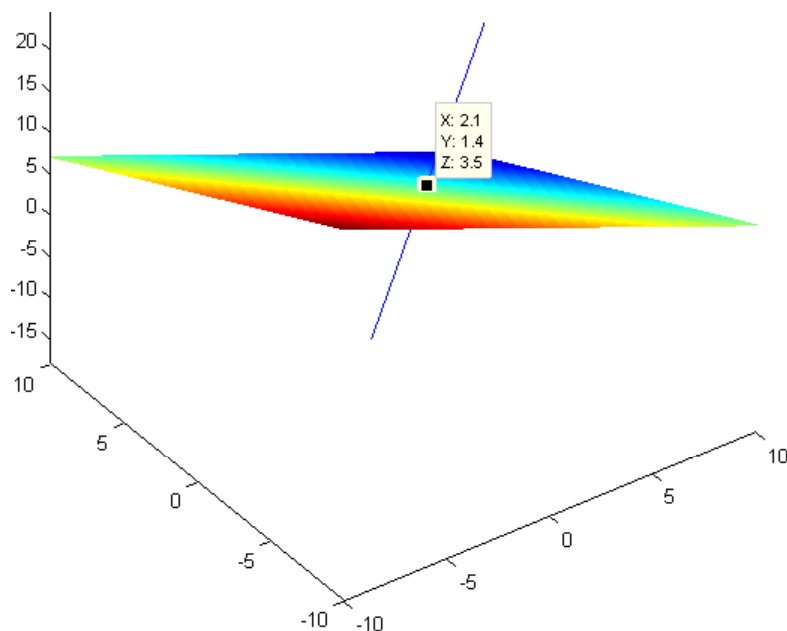


Figura 3.3: Intersezione fra retta e piano

nella forma:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{21}{10} \\ \frac{7}{5} \\ \frac{7}{2} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Si nota che, nel caso variasse anche una sola concentrazione, la configurazione di equilibrio non sarebbe più quella trovata perché non varrebbe più l'uguaglianza e il punto di equilibrio sarebbe differente.

Quest'ultima considerazione, appena accennata nel capitolo 2.2, si traduce nel principio dell'equilibrio mobile (Henri Le Châtelier, 1884), che afferma:

“se un sistema chimico in equilibrio subisce un cambiamento di concentrazione, temperatura o pressione totale, allora il sistema reagirà in modo da contrastare il cambiamento imposto e stabilire un nuovo equilibrio”

Si può dunque affermare che le reazioni considerate, nel caso soddisfino le caratteristiche esposte, evolveranno sempre verso uno stato di equilibrio stabile.

L'irriducibilità, come visto, è una proprietà di fondamentale importanza affinché si possano applicare i teoremi 3 e 5. Tuttavia cercare di ridurre la matrice nella forma 2.3 potrebbe risultare piuttosto elaboroso. Ci si chiede allora se possa esistere qualche proprietà da sfruttare per verificare l'irriducibilità di Λ .

Una possibile proprietà di equivalenza in termini di irriducibilità è fornita dalla teoria dei grafi, dove la matrice Λ è traducibile in termini di grafo orientato. In particolare l'informazione numerica fornita da Λ può essere trasformata in una informazione grafica, dove i vertici indicheranno le specie chimiche e gli archi indicheranno le possibili transizioni da una specie ad un'altra. Il grafo formato quindi dipende dalla costante cinetica k . Il segno di k determinerà la struttura: se $k \neq 0$ allora si avrà un collegamento fra le due specie considerate; se $k = 0$ il collegamento non esisterà.

Si trascurerà nella costruzione del grafo il valore degli elementi matriciali, quindi delle costanti cinetiche, e si assumerà il valore unitario per qualsiasi $k \neq 0$. Il grafo associato alla matrice Λ è definito come:

definizione 1. Il grafo orientato di $\Lambda = (k_i^j) \in \mathbb{R}^{n \times n}$, indicato con $G(\Lambda)$, è il grafo orientato sugli n nodi X_1, \dots, X_n con un arco orientato da X_i a X_j se e solo se $k_i^j \neq 0$

Segue il teorema:

Teorema 6.

La matrice Λ è irriducibile se e solo se il suo grafo orientato $G(\Lambda)$ è fortemente connesso.

Si consideri la seguente reazione: $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

Questa reazione dà luogo ad una matrice, del tipo:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

La matrice è riducibile e una volta ridotta assume la forma:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

che come si può ben vedere ha la struttura della 2.3. Questo lo si può osservare anche dalla reazione stessa: infatti si nota che non esistono cammini che vadano da $C \rightarrow B$ e da $C \rightarrow A$, quindi il grafo non è fortemente connesso. Per il teorema 6 la matrice Λ è irriducibile se e solo se il suo grafo orientato $G(\Lambda)$ è fortemente connesso. In questo caso la reazione evolverà verso un punto di equilibrio stabile. Ora si analizzi altre due situazioni in cui, anche se il grafo associato non è fortemente connesso, la reazione evolverà comunque verso uno stato di equilibrio stabile.

Si consideri da prima una situazione particolare in cui la matrice ridotta ha la componente A_{12} nulla, quindi la matrice ha la forma:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \Lambda_l \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

In questo caso il grafo determinato dalla reazione si dice che è a componenti connesse. Ciascuno sottogruppo di reazioni, relativo ad una matrice Λ_j , può essere considerato in maniera indipendente dagli altri. Se ogni singolo sottogruppo risulta essere irriducibile, allora ogni sottogruppo avrà un punto di equilibrio stabile. Nel caso in cui la componente A_{12} non fosse nulla, la matrice si presenterà:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_1 & A_{12} \\ 0 & A_{22} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Le colonne di A_{22} sono nella forma:

$$\left(k_j^{r+1}, \dots, k_j^{j-1}, \sum_{i \neq j, i=1}^n k_j^i, k_j^{j+1}, \dots, k_j^m \right)^T$$

Si è detto che A_{12} è non nulla, per cui si avrà almeno un colonna j tale che:

$$\sum_{i=r+1}^{j-1} k_j^i + \sum_{i=j+1}^m k_j^i < \sum_{i \neq j} k_i^{r+1}$$

di conseguenza nel caso in cui A_{22} sia irriducibile il cerchio di Gershgorin è interamente contenuto nel semipiano complesso $\mathbb{R} : \lambda < 0$, come enunciato nel teorema 3. Il punto $\lambda = 0$, non è contenuto in uno dei cerchi di Gershgorin

e pertanto la matrice D è invertibile. Il sistema 3.2 per le variabili $x = (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^r \times \mathbb{R}^{n-r}$ può essere riscritto nella forma:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = \Lambda_1 x_1 + C x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} = D x_2 \end{cases} \quad (3.9)$$

Se D è irriducibile, per quanto visto, tutti i suoi autovalori sono contenuti nel semispazio $\mathbb{R} : \lambda < 0$; Di conseguenza le soluzioni del sistema per l'incognita x_2 tendono a 0 con velocità esponenziale.

Il comportamento asintotico delle soluzioni del sistema 3.9 sarà descritto dal sistema ridotto:

$$\frac{dx_1}{dt} = \Lambda_1 x_1 \quad (3.10)$$

Nel caso in cui la matrice D sia riducibile, si può ragionare in maniera analoga e determinare una sotto-struttura di componenti che tendono a zero asintoticamente ed una dinamica asintotica descritta da un sistema ridotto di equazioni. È possibile sintetizzare quanto visto finora introducendo un indicatore relativo al sistema di reazioni.

Si definisce **indice di difetto** δ di una rete di reazioni, il valore:

$$\delta = n - l - r \quad (3.11)$$

dove n è il numero delle specie, l è il numero dei componenti connesse del grafo corrispondente, r il rango della matrice Λ .

La struttura della matrice 3.7 indica che esistono almeno l relazioni di conservazione, indipendenti tra loro, che si ottengono sommando tutte le equazioni presenti in ciascun sottogruppo di equazioni. Il rango r della matrice Λ è sempre minore o uguale a $n - l$, di conseguenza il difetto δ è sempre non negativo. Il caso $\delta = 0$ corrisponde al caso in cui il numero di condizioni bilancia esattamente il numero di incognite: in questo caso ci si aspetta un unico punto di equilibrio asintoticamente stabile. Senza condizioni aggiuntive, tale punto di equilibrio potrebbe però avere coordinate nulle. Per recuperare la positività delle coordinate, occorre specificare un'ipotesi collegata alla condizione di irriducibilità. Prima di procedere ulteriormente è utile definire in maniera formale la relazione tra una trasformazione chimica e la sua rappresentazione matematica mediante un grafo.

definizione 2. Una rete di reazioni si dice reversibile se per ogni arco orientato da X_i a X_j esiste un arco orientato nel verso opposto, cioè da X_j a X_i . Una rete di reazioni si dice debolmente reversibile se per ogni cammino orientato da X_i a X_j esiste un cammino orientato nel verso opposto, cioè da X_j a X_i .

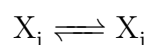
Per una rete di reazioni con grafo connesso, la proprietà di debole reversibilità è equivalente alla irriducibilità della matrice, quindi grazie al teorema 6 il grafo della rete è fortemente connesso. Infatti, se il grafo è fortemente connesso, esiste un cammino orientato da X_i a $X_j \forall i, j$, e quindi la rete è debolmente reversibile. Viceversa, se la rete non è debolmente reversibile e si suppone per assurdo che la matrice corrispondente può essere espressa nella forma 3.8, si vede facilmente che esisterà almeno un percorso da qualunque elemento X_{r+1}, \dots, X_n a qualunque elemento X_1, \dots, X_n , ma non ne esiste nessuno nella direzione opposta.

Si può concludere osservando che [1]: “*se l'indice di difetto δ è nullo e la rete è debolmente reversibile, il sistema di equazioni differenziali corrispondente ammette un unico punto di equilibrio con coordinate tutte positive. Tale punto è asintoticamente stabile, con perturbazione che decadono a velocità esponenziale.*”

Capitolo 4

Considerazioni sulla trattazione

Nel precedente capitolo si è visto che per reti di reazioni del tipo:



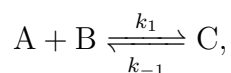
è possibile prevedere a priori il comportamento del sistema. Tuttavia nel percorso di studi da me intrapreso non ho avuto modo di studiare sistemi che si comportino in questo modo. Tra le reazioni considerate finora, una classe di maggiore interesse dal punto di vista industriale è:



in realtà una reazione più comune della (4.1) è del tipo:



Le reazioni del tipo (4.2) hanno uno o più intermedi di transizione. Questo significa che il processo di reazione passerà per stati intermedi caratterizzati da specie di diversa natura. La reazione (4.2) è del secondo ordine, tuttavia in particolari condizioni il suo comportamento può essere descritto correttamente con una dinamica del primo ordine. Tale comportamento si ottiene quando uno dei due reagenti è in largo eccesso rispetto all'altro; di conseguenza si può trascurare la variazione del reagente in eccesso, in quanto la sua concentrazione rimane pressoché costante. In questo modo è possibile riscrivere la reazione (4.2) come:



Le equazioni cinetiche che descrivono questa reazione saranno:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[C] \\ \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[C] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] \end{cases}$$

Assumendo che B sia il reagente in eccesso (ovvero, $[B] = \text{costante}$), le equazioni cinetiche possono essere riscritte come:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1^*[A] + k_{-1}[C] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_1^*[A] - k_{-1}[C] \end{cases}$$

dove $k_1^* = k_1[B]$. Le reazioni che seguono questo comportamento sono dette dello *pseudo primo ordine*. In reazioni di questo tipo usualmente non si osserva la formazione delle specie intermedie, perché una volta formato lo stato di transizione evolve rapidamente verso i prodotti. Tali reazioni possono essere analizzate con la trattazione vista nel capitolo 3. Di maggior interesse ingegneristico sono sicuramente le catene di reazioni, come ad esempio le reazioni di decadimento nucleare. Queste reazioni rivestono un ruolo di particolare importanza in tutti i processi industriali che richiedono l'uso di elementi radioattivi.

Nel capitolo 1 si è preso in considerazione una reazione generica di decadimento nucleare del tipo:



di questa reazione sono state analizzate le soluzioni asintotiche senza tuttavia considerare il modo in cui sono state ottenute. In questo capitolo si vuole chiarire come si è arrivati a tali risultati.

Il comportamento dinamico della reazione (4.3) può essere ottenuto percorrendo due strade differenti. In un caso si sceglie di risolvere il problema per via matriciale mentre nell'altro si risolvono le equazioni differenziali separatamente. In questa sede si vedrà dettagliatamente la risoluzione per via matriciale e si accennerà brevemente all'altra.

Il primo passo consiste nel diagonalizzare la matrice Λ delle costanti cinetiche perché, come visto nel capitolo 1, nella sua forma non-diagonale non permette di ricavare le soluzioni. Si supponrà inoltre per semplicità che $k_1 \neq k_2$. Λ è una matrice triangolare inferiore. Tale caratteristica ci permette di dire che gli autovalori saranno gli elementi sulla diagonale autovalori, che sono: $(-k_1, -k_2, 0)$. Si cercano ora gli autovettori relativi agli autovalori trovati; per $\lambda = -k_1$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ k_1 & k_1 - k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

si ottiene l'autovettore di componenti $(k_2 - k_1, k_1, -k_2)$, per $\lambda = -k_2$:

$$\begin{pmatrix} k_2 - k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

si ottiene l'autovettore di componenti: $(0, 1, -1)$, per $\lambda = 0$:

$$\begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

si ottiene l'autovettore di componenti $(0, 0, 1)$. La matrice del cambiamento di base, necessaria per la diagonalizzazione della matrice, si costruisce ponendo in colonna gli autovettori trovati:

$$P = \begin{pmatrix} k_2 - k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & 1 & 0 \\ -k_2 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

trovando l'inversa di P si ricava la matrice diagonale D , che risulta:

$$P^{-1}\Lambda P = D = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

dove D sarà la matrice Λ scritta con la base degli autovettori. Il sistema dopo alcuni passaggi risulterà:

$$\frac{dX}{dt} = DX$$

Dove X è il vettore delle incognite, che sarà combinazione lineare delle componenti di Y . Per ottenere $\frac{dX}{dt} = DX$ si è proceduto facendo le seguenti sostituzioni e semplificazioni:

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} = \Lambda Y &\rightarrow PX = Y \\ &\rightarrow \frac{d(PX)}{dt} = \Lambda PX \\ &\rightarrow P \frac{dX}{dt} = \Lambda PX \\ &\rightarrow \frac{dX}{dt} = P^{-1} \Lambda PX = DX \end{aligned}$$

Le soluzioni di questo sistema lineare sono comode da risolvere e saranno:

$$\begin{cases} x_1 = x_1(0)e^{-k_1 t} \\ x_2 = x_2(0)e^{-k_2 t} \\ x_3 = x_3(0) \end{cases} \quad (4.4)$$

A questo punto si possono trovare le soluzioni del sistema originario:

$$\begin{aligned} Y &= \begin{pmatrix} k_2 - k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & 1 & 0 \\ -k_2 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1(0)e^{-k_1 t} \\ x_2(0)e^{-k_2 t} \\ x_3(0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (k_2 - k_1)x_1(0)e^{-k_1 t} \\ k_1 x_1(0)e^{-k_1 t} + x_2(0)e^{-k_2 t} \\ -k_2 x_1(0)e^{-k_1 t} - x_2(0)e^{-k_2 t} + x_3(0) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Per risolvere il sistema si introducono le condizioni iniziali per ricavare i valori di $x_1(0)$, $x_2(0)$ e $x_3(0)$, il sistema diventa:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (k_2 - k_1)x_1(0) \\ k_1 x_1(0) + x_2(0) \\ -k_2 x_1(0) - x_2(0) + x_3(0) \end{pmatrix}$$

da cui si ottengono:

$$\begin{cases} x_1(0) = \frac{A_0}{k_2 - k_1} \\ x_2(0) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} A_0 \rightarrow x_2(0) = -\frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \\ x_3 = \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} = A_0 \end{cases}$$

Sostituendo in Y si ottengono i risultati riportati nel capitolo uno. Si poteva arrivare agli stessi risultati, in maniera più sbrigativa, risolvendo il sistema partendo dall'equazione $\frac{dA}{dt}$ trovando la soluzione e sostituendola nell'equazione $\frac{dB}{dt}$; a questo punto si può usare il metodo del fattore integrante per trovare la soluzione di questa equazione. Si proseguirà sostituendo il risultato ottenuto nella equazione $\frac{dC}{dt}$ e trovando la soluzione di quest'ultima equazione.

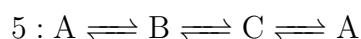
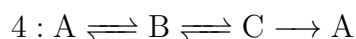
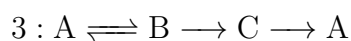
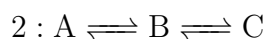
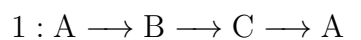
Da osservare che tale risoluzione è possibile perché la matrice è triangolare, il che rende la soluzione cercata meno laboriosa da ottenere. Nel caso la matrice non fosse stata triangolare il ragionamento non avrebbe più funzionato. A dispetto di questo la diagonalizzazione della matrice è valida qualunque sia la matrice diagonalizzabile di partenza.

Capitolo 5

Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato centrato sull'applicazione degli argomenti trattati nel corso di geometria e algebra. Il lavoro svolto è stato quindi di approfondimento di alcuni argomenti studiati e di comprensione di nuovi. In particolare, sono stati approfonditi i teoremi di Gershgorin, di Perron e la teoria dei grafi. La trattazione è stata limitata ad un gruppo di reazioni che risultano poco appetibili in quanto non trovano una diretta applicazione industriale. Tuttavia questa scelta è stata fatta in funzione del percorso degli studi intrapreso. A tal scopo la spiegazione seguente è volta a contestualizzare l'intero lavoro di tesi.

I sistemi di reazioni di tre specie che presentano una matrice delle costanti cinetiche Λ di tipo irriducibile, a cui è possibile associare un grafo fortemente connesso, sono le seguenti:



Si noti che tutte le reazioni terminano in A. Questi casi particolari rappresentano un esempio per sviluppare modelli matematici utili per la trattazione di sistemi complessi. Come visto, grazie alla legge di azione di massa è possibile semplificare la trattazione matematica di una reazione cinetica del secondo ordine e trasformarla in una dello pseudo primo ordine. In maniera analoga è

possibile studiare sistemi di reazioni di maggiore complessità ricorrendo agli strumenti matematici discussi in questo lavoro di tesi.

Modelli matematici di questo genere sono dunque di aiuto al progettista perché forniscono gli strumenti per la cura e messa a punto di un qualunque progetto che coinvolga reti di reazioni.

Bibliografia

- [1] C. Mascia and E. Montefusco. ‘Reti di reazioni chimiche ed equazioni differenziali’. *Technical report*, Dipartimento di Matematica G. Castelnuovo, Università La Sapienza, Roma (2011). *Materiale integrativo del corso: Modelli Analitici per le Applicazioni*.
- [2] M. Feinberg. *Arch. Rational Mech. Anal.*, **132**, 311 (1995)
- [3] L. Moggi and M. Venturi. *Chimica generale e inorganica*. Corso Editore Ferrara (2002)
- [4] R. A. Horn and C. R. Johnson. *Matrix Analysis*. Cambridge University Press (1985)
- [5] D. A. Bini. <http://it.mathacademy.ws/>, 7 (2011)
- [6] J. M. Aldous. *Graphs and applications: an introductory approach*. Springer (2000)