

Modelli di evoluzione per reazioni chimiche oscillanti

Daniele Paganelli *

6 maggio 2008

Sommario

Le *reazioni oscillanti* sono fenomeni chimici complessi la cui evoluzione può essere descritta matematicamente da equazioni differenziali. In questa relazione tratterò i modelli di reazione oscillante di Lotka ed il modello *Oregonator* proposto per la complessa reazione di Belousov-Zhabotinsky. I primi sono risolti sia analiticamente con approssimazione lineare sia numericamente con *Mathematica*; il secondo è analizzato qualitativamente e risolto solo numericamente.

1 Introduzione

Il fenomeno di *reazione chimica oscillante* fu per la prima volta ipotizzato da Alfred J. Lotka nel 1910, il quale propose due cinetiche che teoricamente avrebbero potuto produrre oscillazioni. È noto sperimentalmente dal 1921, quando il chimico americano W.C. Bray pubblicò le sue osservazioni circa la variazione periodica della concentrazione di Iodio durante la decomposizione di acqua ossigenata. Le ricerche di Lotka e l'articolo di Bray non ebbero altro seguito che lo scetticismo della comunità scientifica per quasi 50 lunghi anni.

Nel 1950 il chimico sovietico Boris Pavlovich Belousov si imbatté nuovamente in una reazione chimica oscillante, mentre tentava di riprodurre in provetta un meccanismo simile al *Ciclo di Krebs*: nessuna rivista scientifica volle neppure pubblicare i suoi risultati, perché ritenuti in contrasto con il Secondo Principio della Termodinamica. Sembrava infatti che una reazione oscillante implicasse che lo stato del sistema evolvesse verso i prodotti con aumento di entropia fino ad un certo punto, per poi invertire ed evolvere verso i reagenti, con diminuzione di entropia.

Altri dieci anni passarono, quando Anatol M. Zhabotinsky, dottorando in biochimica dell'Università di Mosca, riuscì a riprodurre i risultati di Belousov. Da allora la ricerca sulle reazioni oscillanti si è estesa molto e ad oggi si ha una conoscenza molto approfondita di questi fenomeni.

In seguito il premio Nobel Ilya Prigogine dimostrò che queste reazioni non sono affatto in contrasto con il II Principio, ma solo con la sua interpretazione classica, la quale asseriva che in un sistema isolato l'entropia aumenta nel corso di una reazione spontanea. Prigogine ha aggiunto una ulteriore clausola: il sistema deve essere isolato *e vicino allo stato di equilibrio*. Quando si trova lontano da esso, è possibile che il grande aumento di entropia prodotto in un certo momento alimenti una riduzione di entropia in alcuni degli intermedi di reazione nel momento successivo, provocando così inversioni temporanee.

2 Condizioni per il manifestarsi di reazioni chimiche oscillanti

Di seguito sono brevemente riassunte le quattro condizioni necessarie ma non sufficienti affinché un sistema possa esibire un comportamento oscillante. Esse costituiscono anche le principali proprietà di tali sistemi.

*Università' di Siena, Laurea Specialistica in Chimica per lo Sviluppo Sostenibile, esame di Fisica Matematica

2.1 Lontananza dall'equilibrio

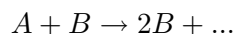
Come accennato prima, il sistema deve trovarsi lontano dall'equilibrio affinché l'andamento di concentrazione degli intermedi possa invertirsi in certe fasi della reazione. È possibile mantenere un sistema perennemente in non-equilibrio mediante appositi reattori a flusso continuo, che aggiungono reagenti e sottraggono prodotti di pari passo con l'andamento della reazione. In un reattore tradizionale, il sistema mostrerà oscillazioni per un certo tempo ma evolverà inevitabilmente verso lo stato d'equilibrio, in prossimità del quale le inversioni scompariranno completamente.

2.2 Non-Linearità

Una reazione chimica *non lineare* segue una equazione cinetica che dipende con ordine diverso da uno dalla concentrazione delle specie partecipanti. È una condizione assai frequente per una reazione chimica.

2.3 Autocatalisi

Questa proprietà si attribuisce a quelle reazioni che sono catalizzate o inibite dalle stesse specie che ne prendono parte. Un semplice esempio di reazione autocatalitica è quello in cui un reagente viene prodotto nel corso della reazione stessa, come:



Supponendo una legge cinetica del tipo:

$$\eta = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (1)$$

con $[A]_0$ e $[B]_0$, per $t = 0$, e $x = [B]_t$ al tempo t

Sostituendo x , $[A]_0$ e $[B]_0$ diviene:

$$\eta = -\frac{d[A]_0 - x}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x) =$$
$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 + x)} = k dt \quad (2)$$

Decompongo col metodo delle frazioni parziali e integro:

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 + x)} = \frac{M}{x - [A]_0} + \frac{N}{x + [B]_0}$$
$$M(x + [B]_0) + N(x - [A]_0) = 1$$
$$x(M + N) + M[B]_0 - N[A]_0 = 1 \rightarrow M = -N$$
$$-N[B]_0 - N[A]_0 = 1 \rightarrow N = -\frac{1}{[B]_0 + [A]_0}$$
$$= \frac{1}{([B]_0 + [A]_0)(x + [B]_0)} - \frac{1}{([B]_0 + [A]_0)(x - [A]_0)} \quad (3)$$

Ora sostituisco la 3 nella 2 e separo la x:

$$\begin{aligned}
 \int \frac{dx}{([B]_0 + [A]_0)(x + [B]_0)} - \int \frac{dx}{([B]_0 + [A]_0)(x - [A]_0)} &= kt \\
 \frac{1}{([B]_0 + [A]_0)} \ln\left(\frac{x + [B]_0}{x - [A]_0}\right) + C &= kt \\
 \int_0^x &= \frac{1}{([B]_0 + [A]_0)} \left[\ln\left(\frac{x + [B]_0}{x - [A]_0}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{-[A]_0}\right) \right] \\
 &= \frac{1}{([B]_0 + [A]_0)} \ln\left(\frac{[A]_0(x + [B]_0)}{[B]_0([A]_0 - x)}\right) \\
 \frac{[A]_0(x + [B]_0)}{[B]_0([A]_0 - x)} &= \exp\left(\frac{([A]_0 + [B]_0)kt}{1}\right) \\
 x &= \frac{[B]_0(\exp\left(\frac{([A]_0 + [B]_0)kt}{1}\right) - 1)}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp\left(\frac{([A]_0 + [B]_0)kt}{1}\right)} \tag{4}
 \end{aligned}$$

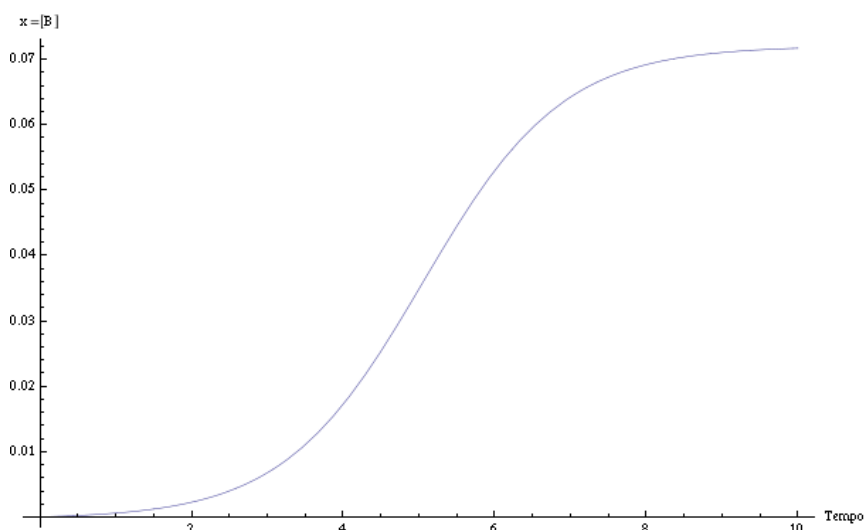


Figura 1: Curva logistica per la reazione autocatalitica $A + B \rightarrow 2B + \dots$

L'eq.4 è riportata in grafico nella figura 1, ed è detta **curva sigmoidea** oppure **curva logistica**. Il primo appellativo deriva dalla sua forma *ad esse*, mentre il secondo dal *modello logistico* di crescita di una popolazione formulato dal matematico belga Verhulst nel 1837.

L'andamento demografico può infatti essere visto come un fenomeno autocatalitico: la procreazione genera un numero di discendenti maggiore dei genitori, rendendo ancora più fertile la generazione successiva. Entrambi i processi giungono a saturazione nel momento in cui si raggiunge un certo limite: la scomparsa del reagente [A] per la reazione chimica; l'esaurimento delle risorse naturali e la conseguente competizione nel modello demografico.

2.4 Bistabilità

Per definire questo concetto occorre prima la nozione di *stato stazionario quasi-stabile*. L'unico stato stazionario stabile per qualsiasi sistema è quello di equilibrio. Uno stato quasi-stabile si può invece ottenere qualora si mantenga forzatamente il sistema lontano dall'equilibrio, come in un reattore a flusso continuo dove i reagenti ed i prodotti vengono continuamente ripristinati e rimossi.

In queste condizioni è possibile che il sistema si “stabilizzi” per un certo tempo in uno stato A, per poi oscillare ad un altro stato quasi-stabile B e via di seguito. A seconda delle condizioni iniziali dell’esperimento, con le stesse condizioni sperimentali di flusso e concentrazione di reagenti e prodotti è possibile allora trovare il sistema nello stato A o in quello B.

Questo comportamento prende il nome di **bistabilità** ed è una condizione necessaria affinché il sistema possa manifestare comportamenti oscillanti.

3 Il meccanismo smorzato di Lotka

Alfred J. Lotka propose nel 1910 un meccanismo cinetico capace di esibire oscillazioni:



È subito evidente che il secondo stadio della reazione è autocatalitico. Ponendo [A] costante nel tempo e considerando per ogni stadio le costanti cinetiche indicate in eq.5, si possono formulare le seguenti equazioni cinetiche (per semplicità di notazione indicherò [X] con x e [Y] con y):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = 0 \\ \frac{dx}{dt} = k_1' A - k_2 xy = k_1 - k_2 xy \\ \frac{dy}{dt} = -k_2 xy + 2k_2 xy - k_3 y = k_2 xy - k_3 y \\ \frac{d[P]}{dt} = k_3 y \end{array} \right. \quad (6)$$

Anche la condizione di non-linearità è rispettata, essendovi termini misti xy.

Scarto la prima e l’ultima equazione per concentrarmi sugli intermedi di reazione, ottenendo così un sistema di due equazioni differenziali. Il punto di equilibrio Eq è soluzione del sistema di polinomi associati:

$$\begin{aligned} k_1 - k_2 xy &= 0 \\ k_2 xy - k_3 y &= 0 \\ Eq &= (x = k_3/k_2, y = k_1/k_3) \end{aligned} \quad (7)$$

Sostituisco x e y con due variabili ξ, η , tali che si trovino in equilibrio nel punto (0,0):

$$\begin{aligned} \xi &= x - k_3/k_2, & x &= \xi + k_3/k_2 \\ \eta &= y - k_1/k_3, & y &= \eta + k_1/k_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Diventa così:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= k_1 - k_2(\xi + k_3/k_2)(\eta + k_1/k_3) = -\xi \frac{k_1 k_2}{k_3} - \eta k_3 - \xi \eta k_2 \\ \frac{d\eta}{dt} &= k_2(\xi + k_3/k_2)(\eta + k_1/k_3) - k_3(\eta + k_1/k_3) = \xi \frac{k_1 k_2}{k_3} + \xi \eta k_2 \end{aligned} \quad (9)$$

Il sistema è di risoluzione assai complessa, ma applico una semplificazione accettabile linearizzandolo: è infatti ragionevole supporre che vicino alla posizione di equilibrio i termini misti $\xi\eta$ siano trascurabili. Rimane quindi:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi \frac{k_1 k_2}{k_3} - \eta k_3 \quad (10)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi \frac{k_1 k_2}{k_3} \quad (11)$$

Derivo la prima equazione del sistema rispetto al tempo e sostituisco l'eq.11, ottenendo una equazione differenziale di second'ordine, ordinaria, a coefficienti costanti e omogenea:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dt^2} &= -\frac{\xi}{dt} \frac{k_1 k_2}{k_3} - \frac{d\eta}{dt} k_3 \\ \frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{\xi}{dt} \frac{k_1 k_2}{k_3} + \xi k_3 &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

L'eq.12 corrisponde a quella di un oscillatore armonico con smorzamento lineare,

$$m\mathbf{a} = -k\mathbf{r} - b\mathbf{v} \quad (13)$$

Per questo oscillatore la massa è nulla; la velocità e l'accelerazione corrispondono a derivata prima e seconda di ξ . Come costante elastica si ha k_3 , che lega ξ all'inverso dell'andamento di η : quando η è sopra la concentrazione di equilibrio Eq ($\eta > 0$), k_3 riporta ξ sotto Eq ($\xi < 0$) e viceversa. Il coefficiente di viscosità è infine pari alla pseudo costante cinetica che consuma definitivamente ξ per produrre η .

Risolvero il polinomio associato e lo introduco nella soluzione generale per questo tipo di equazione differenziale (C_1, C_2 essendo le costanti arbitrarie di integrazione):

$$\begin{aligned} r^2 + r \frac{k_1 k_2}{k_3} + k_3 &= 0 \\ r_1 &= \frac{1}{2k_3} (-k_1 k_2 + \sqrt{k_1^2 k_2^2 - 4k_1 k_2 k_3^2}) \end{aligned} \quad (14)$$

$$r_2 = \frac{1}{2k_3} (-k_1 k_2 - \sqrt{k_1^2 k_2^2 - 4k_1 k_2 k_3^2}) \quad (15)$$

$$\xi = C_1 \exp r_1 t + C_2 \exp r_2 t \quad (16)$$

La soluzione per ξ sembrerebbe non lasciare spazio ad alcuna oscillazione: dalla somma di due esponenziali ci si può aspettare al più un punto critico (ad esempio, un massimo o un minimo) ed un andamento generalmente monotono (fig.2). Questo è corretto però solo se le radici del polinomio associato sono reali:

$$\begin{aligned} k_1^2 k_2^2 - 4k_1 k_2 k_3^2 &> 0... \\ k_1 k_2 - 4k_3^2 &> 0 \end{aligned} \quad (17)$$

La condizione eq.17 delinea un **punto di biforcazione** per il sistema: la sua evoluzione varia drasticamente a seconda che la disequazione sia vera o falsa. Nelle regioni in cui la condizione è falsa le radici hanno una componente immaginaria diversa da zero; la soluzione di eq.12 diviene allora:

$$\begin{aligned} r_{1,2} &= \alpha \pm i\beta, \quad \alpha = \text{Re}(r), \quad \beta = \pm \text{Im}(r) \\ \alpha &= -\frac{k_1 k_2}{2k_3} \\ \beta &= \sqrt{|k_1 k_2 (k_1 k_2 - 4k_3^2)|} \\ \xi &= e^{\alpha t} A \cos(\beta t + \gamma) \end{aligned} \quad (18)$$

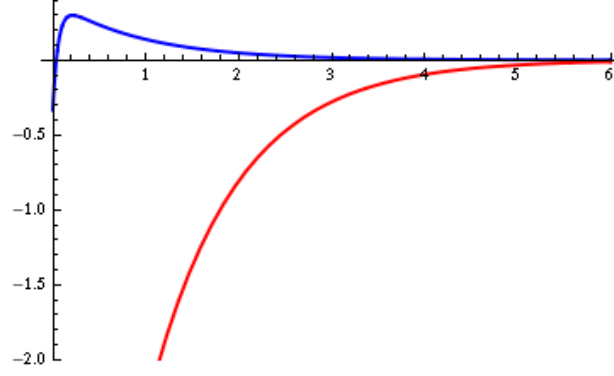


Figura 2: Soluzione esponenziale al meccansimo smorzato di Lotka

Integro per parti l'eq.18 per ricavare η :

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{k_1 k_2}{k_3} \int \xi dt = \frac{k_1 k_2}{k_3} A \int e^{\alpha t} \cos(\beta t + \gamma) \\
 \int e^{\alpha t} \cos(\beta t + \gamma) &= \cos(\beta t + \gamma) \frac{e^{\alpha t}}{\alpha} + \int \beta \sin(\beta t + \gamma) \frac{e^{\alpha t}}{\alpha} = \\
 \cos(\beta t + \gamma) \frac{e^{\alpha t}}{\alpha} + \beta \sin(\beta t + \gamma) \frac{e^{\alpha t}}{\alpha^2} - \frac{\beta^2}{\alpha^2} \int e^{\alpha t} \cos(\beta t + \gamma) \\
 \int e^{\alpha t} \cos(\beta t + \gamma) &= \frac{\alpha \cos(\beta t + \gamma) + \beta \sin(\beta t + \gamma)}{\alpha^2 + \beta^2} e^{\alpha t} \\
 \eta &= A \frac{k_1 k_2}{k_3} \frac{\alpha \cos(\beta t + \gamma) + \beta \sin(\beta t + \gamma)}{\alpha^2 + \beta^2} e^{\alpha t} \tag{19}
 \end{aligned}$$

Le costanti di integrazione si calcolano ponendo le condizioni al contorno $\xi(0) = -\frac{k_3}{k_2}$ e $\eta(0) = y_0 - \frac{k_1}{k_3}$ essendo y_0 la concentrazione iniziale di Y:

$$\begin{aligned}
 \xi(0) &= A \cos \gamma, \quad A = -\frac{k_3}{k_2 \cos \gamma} \\
 \eta(0) &= A \frac{k_1 k_2}{k_3} \frac{\alpha \cos \gamma + \beta \sin \gamma}{\alpha^2 + \beta^2} \\
 &= -\frac{k_1}{\cos \gamma} \frac{\alpha \cos \gamma + \beta \sin \gamma}{\alpha^2 + \beta^2} \\
 \gamma &= \arctan\left[-\left(\frac{\eta(0)(\alpha^2 + \beta^2)}{k_1} - \alpha\right)/\beta\right] \tag{20}
 \end{aligned}$$

Introducendo l'equazione nel programma Mathematica ho ottenuto il grafico in fig.3, impostando $k_1 = 6, k_2 = 3, k_3 = 10, y_0 = 0.01$. In blu è l'andamento di ξ ed in rosso quello di η .

Per verificare la correttezza di questa soluzione ho eseguito una risoluzione numerica del sistema, sempre utilizzando Mathematica. In figura 4 le due serie di dati sono indistinguibili, quindi l'integrazione è corretta.

3.1 Soluzione numerica

La soluzione numerica al sistema in eq.9 permette di evitare l'approssimazione introdotta con la linearizzazione. La differenza (fig.5) è notevole e le soluzioni presentano caratteristiche nuove, come il periodo di induzione in cui ξ aumenta linearmente e η rimane costante.

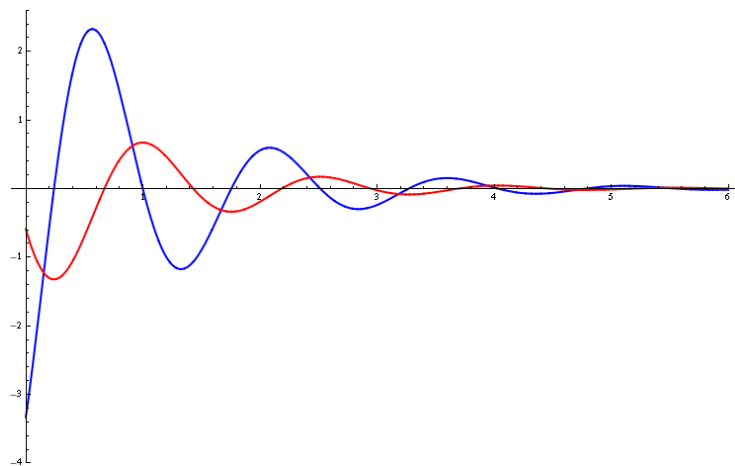


Figura 3: Grafico per il meccanismo smorzato di Lotka

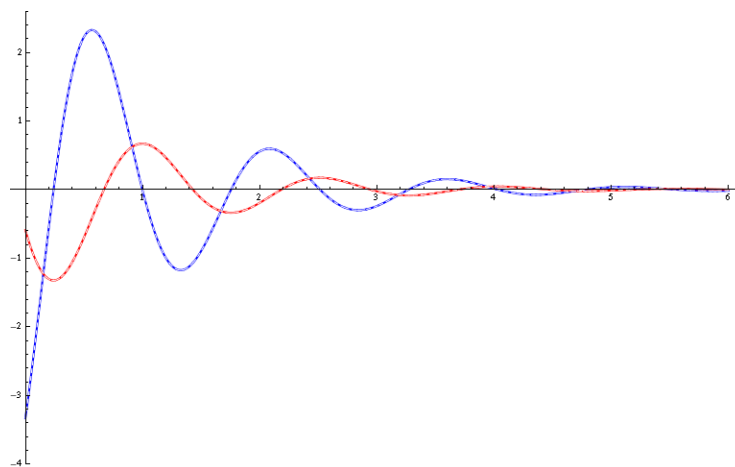


Figura 4: Verifica della soluzione con Mathematica: le curve sono identiche

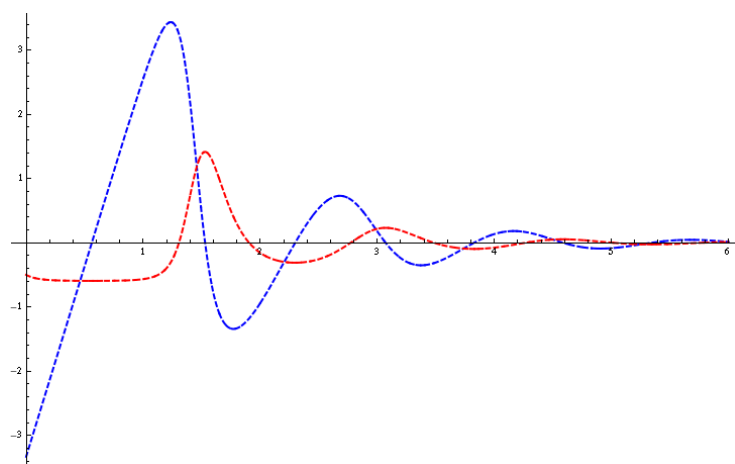


Figura 5: Soluzioni numeriche per il meccanismo smorzato di Lotka

Paragonando le soluzioni numeriche con quelle analitiche approssimate si nota inoltre un notevole sfasamento (fig.6)

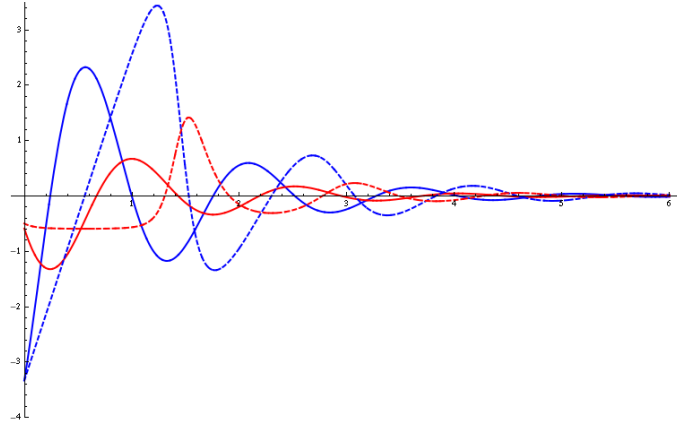


Figura 6: Soluzioni numeriche e approssimate per il meccanismo smorzato di Lotka

4 Il secondo meccanismo di Lotka

Il primo meccanismo oscillante appena analizzato presenta un fattore esponenziale che smorza inevitabilmente le oscillazioni degli intermedi di reazione, quand'anche il sistema fosse mantenuto lontano dall'equilibrio.

Nel 1920 Lotka elaborò una nuova cinetica capace di sostenere indefinitamente l'oscillazione degli intermedi. Poco tempo dopo V.Volterra pubblicava indipendentemente un modello demografico per la spiegazione dell'andamento delle popolazioni di pesci, noto con il nome di *modello preda - predatore*. La trattazione matematica per i due modelli è identica.



Lotka rese autocatalitico anche il primo stadio, e descrisse l'andamento di X e Y mediante queste due equazioni differenziali:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= 2k_1[A]x - k_2xy = k_1x - k_2xy \\
 \frac{dy}{dt} &= 2k_2xy - k_3y
 \end{aligned} \tag{22}$$

Risolvero questo sistema con lo stesso metodo approssimato visto precedentemente. Il sistema di polinomi associati in eq.23 ammette due soluzioni di equilibrio, di cui una è la banale (0,0). Sostituendo x,y con $(\xi, \eta) + Eq$ si giunge infine al sistema in eq.24, linearizzato con la rimozione dei termini misti.

$$\begin{cases} k_1c - k_2xy = 0 \\ 2k_2xy - k_3y = 0 \end{cases} \rightarrow Eq = (k_1/k_2, k_3/2k_2) \tag{23}$$

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = -\eta k_3/2 - \cancel{k_2\xi\eta} \xrightarrow{\text{derivo}} \frac{d^2\xi}{dt^2} + k_1k_3\xi = 0 \\ \frac{d\eta}{dt} = 2k_1\xi + 2k_2\xi\eta \end{cases} \tag{24}$$

Derivo la prima equazione in t e sostituisco la seconda: ottengo la formula dell'oscillatore armonico, dove $\omega = \sqrt{k_1 k_3}$. La soluzione è:

$$\begin{aligned} \xi &= A \cos(\sqrt{k_1 k_3} t + \gamma) \quad , \quad \eta = \frac{2k_1}{\sqrt{k_1 k_3}} A \sin(\sqrt{k_1 k_3} t + \gamma) & (25) \\ \xi(0) = x - k_1/k_2 = A \cos \gamma &\rightarrow A = \frac{\xi(0)}{\cos \gamma} \\ \eta(0) = \frac{2k_1}{\sqrt{k_1 k_3}} \xi(0) \tan \gamma &\rightarrow \gamma = \arctan\left[\left(k_1/k_2 - y_0\right) \frac{k_2}{\sqrt{k_1 k_3}}\right] \end{aligned}$$

In fig.7 è disegnato il grafico di queste soluzioni, ed in fig.8 le curve tratteggiate indicano le soluzioni numeriche. Come nel primo meccanismo, anche in questo caso la linearizzazione ha rimosso dalla soluzione molte proprietà e ne ha modificato la fase.

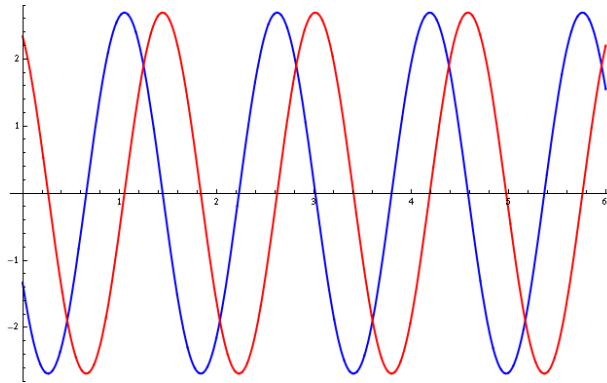


Figura 7: Soluzioni approssimate per il secondo meccanismo di Lotka

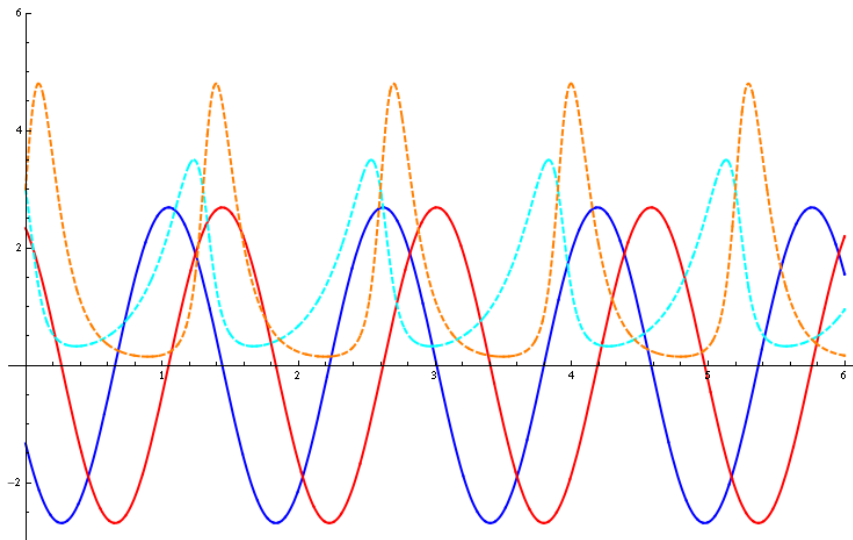


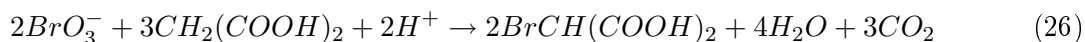
Figura 8: Paragone tra soluzione numerica e approssimata per il secondo meccanismo di Lotka

5 La Reazione di Belousov-Zhabotinsky

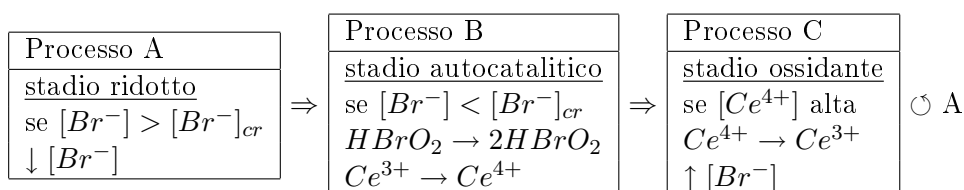
La reazione di Belousov-Zhabotinsky (BZ) consiste nella bromurazione e ossidazione in ambiente acido di un substrato organico da parte di ioni bromato e catalizzata da ioni e complessi metallici.

Il substrato più comunemente impiegato è l'acido malonico, MA, mentre per catalizzatore si sceglie una specie che esibisca colori marcatamente diversi a seconda dello stato d'ossidazione: il Ce^{4+} di intensa colorazione gialla virerà periodicamente all'incolore del Ce^{3+} ; il complesso ferriina oscillerà invece dal rosso nello stato ossidato $Fe(phen)_3^{2+}$ al blu dello stato ridotto di ferriina, $Fe(phen)_3^{3+}$.

La prima proposta dettagliata di meccanismo fu pubblicata da R. J. Field, E. Körös e R. M. Noyes a partire dal 1970, e prende il nome di *meccanismo FKN*. La stechiometria della reazione globale è:

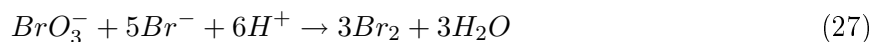


La reazione FKN è suddivisa in 18 stadi intermedi e coinvolge 21 specie chimiche. Per comprenderne la dinamica si suddivide in tre processi A, B, C che governano la cinetica di reazione alternandosi nel corso del tempo:



5.1 Processo A, ridotto

La stechiometria totale di questo stadio è:



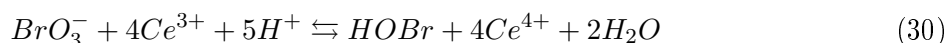
Quando la concentrazione di $[Br]$ scende sotto una certa soglia $[Br]_{cr}$ la produzione di Br_2 si arresta e comincia ad accumularsi invece un intermedio, l'acido bromoso $HBrO_2$, che non compare direttamente in eq.27. L'alta concentrazione di acido bromoso possibile grazie alla scarsità di bromuro innesca il processo B.

5.2 Processo B, autocatalitico

Il processo realizza globalmente la seguente stechiometria:



È uno stadio autocatalitico, poiché l'acido bromoso è sia reagente che prodotto della reazione. Per prendere il controllo del sistema questa reazione necessita di una certa quantità iniziale di $HBrO_2$: essendo però il processo A molto più veloce di questa reazione, questo stadio emergerà solo dopo che la scarsità di Br^- lo avrà rallentato a sufficienza. L'aumento esponenziale dell'acido bromoso è limitato dalla sua parallela dismutazione nonché dall'ossidazione del Cerio:



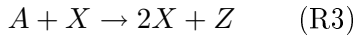
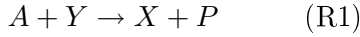
Il processo B terminerebbe dunque con l'ossidazione di tutto il cerio e la riduzione di tutto il bromato ad ipobromito.

5.3 Processo C, ossidante

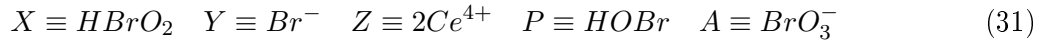
Le alte concentrazioni dello ione ipobromoso e cerico li rendono attivi verso l'acido malonico, provocandone l'ossidazione. In questo modo si rigenerano, per riduzione, ioni bromuro e cerioso - finchè il processo A non riprende il sopravvento.

6 Il meccanismo "Oregonator"

L'originale nome di questo modello matematico per la reazione Belousov-Zhabotinsky è dovuto all'Università dell'Oregon dove fu inizialmente proposto da R.J. Field e R.M. Noyes nel 1974. È composto da cinque reazioni:



Si può ricondurre il modello al meccanismo esposto in sec.5 includendo $[H^+]$ nelle costanti cinetiche e applicando le seguenti identità:



Le reazioni R1,R2 riproducono quindi il *Processo A* consumando bromuro e producendo ipobromito. Le R3,R4 schematizzano il *Processo B*: la R3 è l'autocatalisi che trasforma il bromato in bromito mentre la R4 ossida il cerio e riduce il bromato a ipobromito. Il *Processo C* è sintetizzato con la R5: lo ione cerico viene ridotto dal substrato organico con produzione di ioni bromuro.

Il sistema di equazioni differenziali per i tre intermedi X,Y,Z - ipotizzando A costante - risulta:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1y - k_2xy + k_3x - 2k_4x^2 \\ \frac{dy}{dt} = -k_1y - k_2xy + fk_5z \\ \frac{dz}{dt} = k_3x - k_5z \end{cases} \quad (32)$$

con $k_1 = k'_1[A]$, $k_3 = k'_3[A]$

Il parametro f indica il numero di ioni bromuro generati dalla riduzione del Ce^{4+} nel processo C.

Per questo sistema si è ricorso direttamente alla soluzione numerica, e le fig.9,10,11 riportano i grafici per i tre intermedi.

6.1 Stabilità dell'Oregonator

Nel 1974 il matematico John J. Tyson propose una analisi molto approfondita del sistema di equazioni differenziali caratteristico dell'Oregonator (eq.33). Tyson riscrive il sistema come:

$$\begin{cases} \epsilon \frac{d\xi}{d\tau} = \xi + \eta - q\xi^2 - \xi\eta \\ \frac{d\eta}{d\tau} = -\eta + f\rho - \xi\eta \\ p \frac{d\rho}{d\tau} = \xi - \rho \end{cases} \quad (33)$$

(34)

Dove $\epsilon = 2 * 10^{-4}$, $q = 8 * 10^{-6}$, $0.1 < f < 2$, $p \approx \frac{0.3M}{[BrMA]} \approx 300$. Esso ammette una soluzione banale, $(0,0,0)$, ed una non banale ξ_0, η_0, ρ_0 .

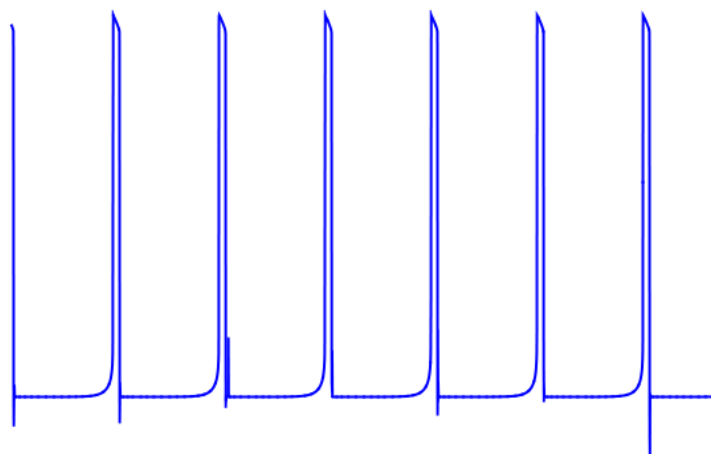


Figura 9: Andamento di $[X]$, $HBrO_2$

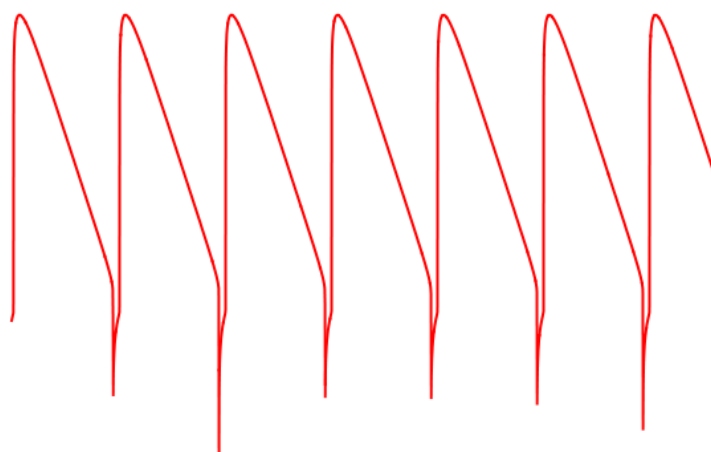


Figura 10: Andamento di $[Y]$, Br^-

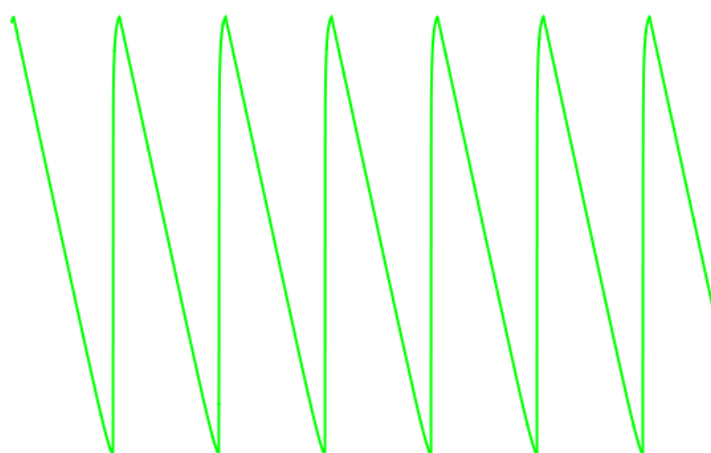


Figura 11: Andamento di $[Z]$, $2Ce^{4+}$

La stabilità di una soluzione $\mathbf{x} = (x, y, z)$ si stima calcolando gli autovalori della *matrice Jacobiana* in quel punto $J_F(\mathbf{x})$. Ogni elemento della matrice è una derivata parziale di una equazione del sistema:

$$J_F(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} 1 - 2q\xi - \eta & 1 - \xi & 0 \\ -\eta & -1 - \xi & +f \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (35)$$

6.1.1 Stabilità della soluzione banale

Sostituisco la soluzione banale (0,0,0) nella matrice Jacobiana e ottengo:

$$J_F(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & +f \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{assumendo } p = 1, \epsilon = 1 \quad (36)$$

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & 1 & 0 \\ 0 & -1 - \lambda & f \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(\lambda^2 - 1)(\lambda + 1) = f, \quad f > 0 \quad (37)$$

Gli autovalori della Jacobiana sono le tre soluzioni all'equazione 37: dipendono quindi dal parametro f . Essendo $f > 0$, c'è almeno una soluzione reale con $\lambda > 1$. Per studiare le altre soluzioni supponiamo che siano complesse, scomponendo λ nella parte reale R ed in quella immaginaria I :

$$\begin{aligned} [(R + I)^2 - 1](R + I + 1) &= f \\ I^3 + I^2(3R + 1) + I(3R^2 + 2R - 1) + R^3 + R^2 - R - 1 &= f \end{aligned} \quad (38)$$

Poiché $f \in \Re$ la parte immaginaria - in cui I è elevato a potenze dispari - deve essere nulla mentre quella reale deve corrispondere interamente ad f . Da cui le seguenti condizioni:

$$\begin{aligned} I^2(3R + 1) + R^3 + R^2 - R - 1 &= f \\ I(I^2 + 3R^2 + 2R - 1) &= 0 \end{aligned}$$

Si realizza in modo banale con $I=0$, e ritrovo la soluzione reale $\lambda > 1$. Per le altre due soluzioni, $I = \pm i\sqrt{3R^2 + 2R - 1}$, impongo la radice debba essere reale, da cui $R > 1/3 \parallel R < -1$. Sostituendo queste soluzioni nella eq.38:

$$\begin{aligned} R^3 + R^2 - R - 1 - (9R^3 + 9R^2 - R - 1) &= f \\ R^2(R + 1) &= -\frac{f}{8} \end{aligned}$$

Poiché $f > 0$, segue che $R < -1$.

Riassumendo, la Jacobiana in (0,0,0) ha 3 soluzioni, di cui una è reale maggiore di uno; le altre due sono numeri complessi coniugati aventi parte reale minore di uno (fig.12,13,14).

Dal punto di vista topologico il punto (0,0,0) è classificato come **sella a punto** o **saddle-focus**, ed è sempre una **soluzione instabile** per il sistema eq.34.

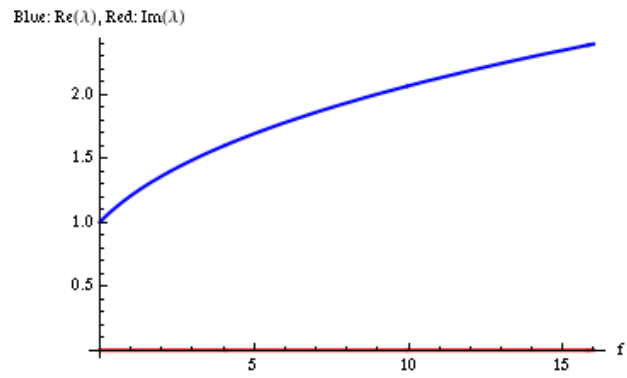


Figura 12: Autovalore reale della Jacobiana in $(0,0,0)$, $\text{Re}>1$ $\text{Im}=0$

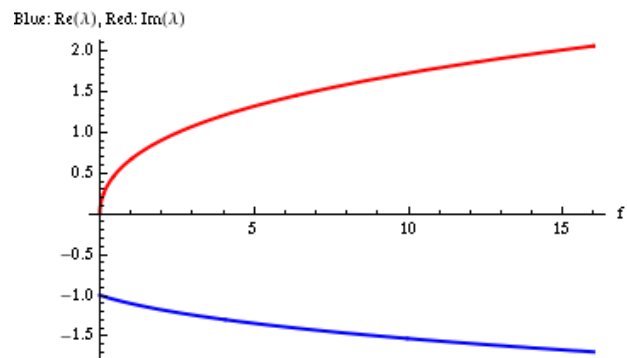


Figura 13: Autovalore complesso della Jacobiana in $(0,0,0)$, $\text{Re}<1$ $\text{Im}>0$

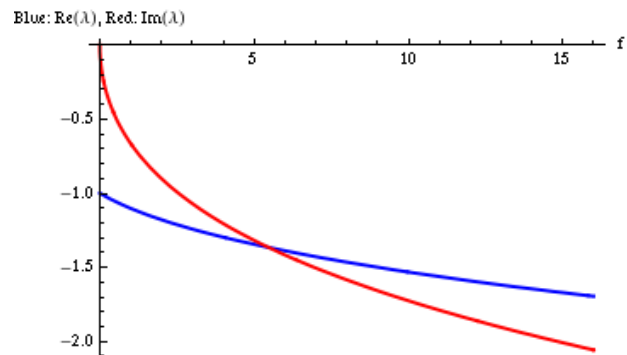


Figura 14: Autovalore complesso della Jacobiana in $(0,0,0)$, $\text{Re}<1$ $\text{Im}<0$

6.1.2 Stabilità della soluzione non banale

La soluzione non banale è invece:

$$\xi_0 = \frac{1 - q - f \pm \sqrt{(1 - q - f)^2 + 4q(f + 1)}}{2q}$$

$$\rho_0 = \xi_0$$

$$\eta_0 = \frac{f\xi_0}{\xi_0 + 1}$$

Poiché $\xi > 0$, rimane $\xi_0 = \frac{1 - q - f + \sqrt{(1 - q - f)^2 + 4q(f + 1)}}{2q}$ visto che il radicando è sempre maggiore del termine negativo iniziale. Inserendo queste soluzioni nella Jacobiana, considerando in questo caso anche $\epsilon = 10^{-5}$ e p , la stabilità è data dagli autovalori della seguente:

$$J_F(\mathbf{X}_0) = \begin{pmatrix} (1 - 2q\xi_0 - \frac{f\xi_0}{\xi_0 + 1})\epsilon^{-1} & (1 - \xi_0)\epsilon^{-1} & 0 \\ -\frac{f\xi_0}{\xi_0 + 1} & -1 - \xi_0 & +f \\ p^{-1} & 0 & -p^{-1} \end{pmatrix} \quad (39)$$

Per lo studio degli autovalori di questa Jacobiana sono ricorso a metodi numerici, calcolando parte reale ed immaginaria dei tre autovalori su una griglia nello spazio p,f. Considero stabile una soluzione se verifica una delle seguenti:

- Tutti gli autovalori sono reali e minori di zero.
- Un autovalore è reale, gli altri sono complessi coniugati; tutti gli autovalori hanno parte reale negativa.

In fig.15 sono riportate le regione di stabilità (scure) ed instabilità (chiare) calcolate variando f (ascissa) e p ($\log_1 0p$, ordinata).

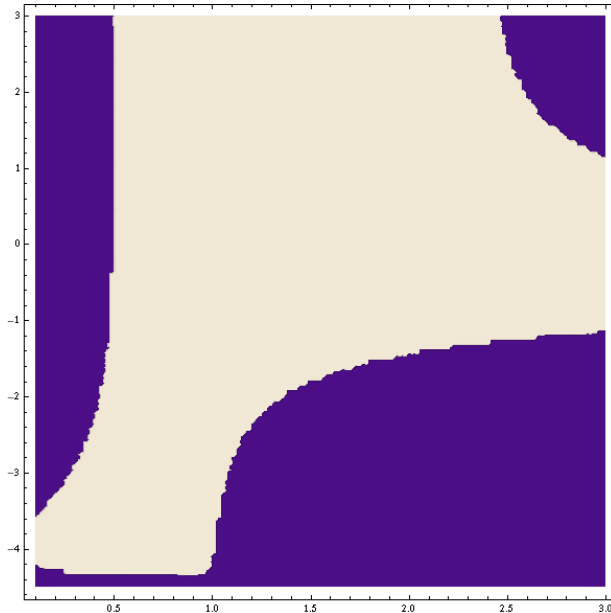


Figura 15: Stabilità della soluzione non banale per l'Oregonator

7 Alcuni riferimenti bibliografici

- Modelli matematici di evoluzione ed equazioni differenziali, Giovanni Borgioli, ed. Celid, 1996
- Le reazioni chimiche oscillanti, Rinaldo Cervellati, ed Clueb, 1995
- Contribution to the theory of periodic reactions; J. Phys. Chem. 14, 271-274, 1910
- Undamped oscillations derived from the law of mass action; Alfred J. Lotka, J. Amer. Chem. Soc., 42, 1595-1599, 1920
- Analytic representation of oscillations, excitability, and traveling waves in a realistic model of the Belousov-Zhabotinskii reaction; John J. Tyson, The Journal of Chemical Physics, Vol. 66, No. 3, 1 Feb 1977
- Eugene M. Izhikevich (2007) Equilibrium. Scholarpedia, 2(10):2014, revision #37285, from <http://www.scholarpedia.org/article/Equilibrium>
- Jacobian. (2008, April 6). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 11:27, April 29, 2008, from <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Jacobian&oldid=203682122>