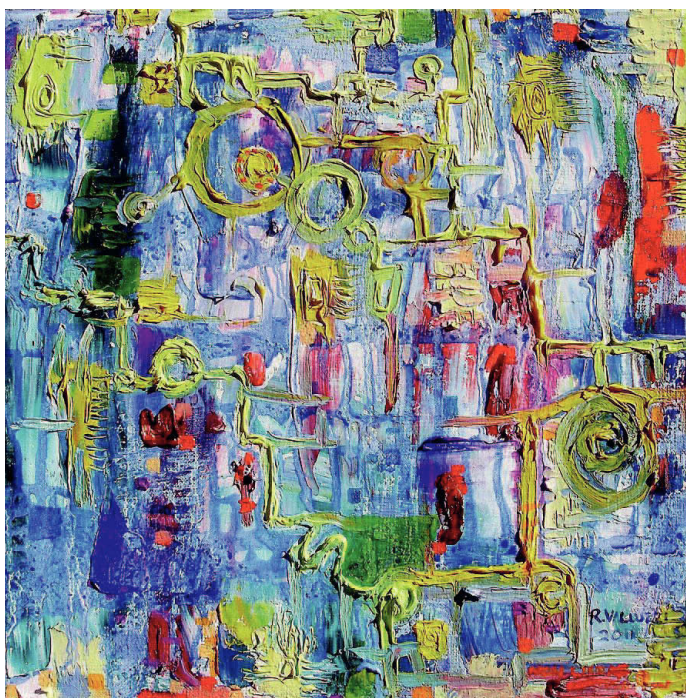


Evidenze sperimentali di dinamiche non-lineari nell'idrolisi di
 NaBH_4

Emiliano Biosa



Evidenze sperimentali di dinamiche non-lineari nell'idrolisi di NaBH_4

Emiliano Biosa

Tesi di Dottorato

Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche
XXV Ciclo, A.A. 2011–2012
Direttore: Prof. Giuseppe B. Suffritti

Tutor: Prof. Mauro Rustici
Co-tutor: Dr. Marcello A. Budroni



Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Università degli Studi di Sassari

Emiliano Biosa, *Evidenze sperimentali di dinamiche non-lineari nell'idrolisi di NaBH_4* .

Tesi di Dottorato, © A.A. 2011–2012.

Illustrazione in copertina: *Nonlinear Computation*, Original Abstract Oil Painting by Dr. Regina Valluzzi.

E affinché tuttavia dei miei detti non dubiti
per il fatto che gli atomi sfuggono agli occhi
apprendi che esistono corpi oltre gli atomi
che nemmeno si possono vedere e dei quali
devi tu stesso ammettere l'essere.

Lucrezio, *De rerum natura I*, 267-70

Ringraziamenti

Questa tesi di dottorato rappresenta la somma dei contributi di molte persone, senza le quali non sarebbe stato possibile portare a termine questo lavoro; tutte mi hanno permesso di svolgerlo nel migliore dei modi possibile. Ho potuto arricchire il mio bagaglio culturale e umano, confrontarmi con persone e idee che mi hanno fatto crescere, ragionare, maturare ed imparare moltissimo.

In primo luogo desidero ringraziare il mio tutor, il Prof. Mauro Rustici, che mi ha guidato ed incoraggiato lungo tutto l'ultimo triennio, con la gentilezza e la delicatezza che lo contraddistinguono; il suo spessore scientifico e umano hanno contribuito in maniera determinante alla mia crescita scientifica ed intellettuale.

Un grazie particolare va al mio amico e collega Dr. Marcello Budroni; le sue straordinarie doti umane unite alle competenze scientifiche lo rendono una persona speciale e l'aver consolidato la nostra amicizia va ben oltre il mio lavoro di dottorato.

Vorrei ringraziare il Dr. Marco Masia per i suoi preziosi consigli ed incoraggiamenti, nonché per le nostre infinite chiacchierate sulla corsa e il Dr. Luigi Ciotti per tutto l'aiuto che mi ha dato, soprattutto durante l'ultima parte del mio dottorato ma, cosa non meno importante, per la sua amicizia.

Con profonda stima ringrazio il Dr. Gabriele Mulas e il Dr. Sebastiano Garroni; questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile senza il loro contributo e le loro competenze scientifiche.

Non potrei non includere nei ringraziamenti tutti i colleghi e compagni di avventura, Andrea, Marco, Alberto, Federico, Mario e Stefania; con loro ho condiviso momenti di svago e tante risate, anche questi importanti e necessari per creare un ottimo ambiente di lavoro.

Ringrazio inoltre lo staff della segreteria Luisella, Arianna, Marcella e Marco, sempre pronti e disponibili a risolvere qualsiasi mio problema burocratico, ma soprattutto per avermi fatto sentire parte della loro *famiglia* con il loro affetto.

Infine, il ringraziamento più importante va alla mia famiglia, a Mariagiovanna ed Andrea, che ancora una volta mi hanno supportato e sopportato, senza mai farmi mancare il loro sostegno ed il loro affetto. Ancora grazie.

Emiliano

30 Novembre, 2012

Sommario

I fenomeni periodici sono molto diffusi in natura; essi vanno dal moto dei pianeti ai cicli biochimici che regolano i sistemi viventi. Sorprendentemente, l'esistenza di oscillazioni chimiche in vitro è stata accettata solo di recente come fenomeno possibile dalla comunità scientifica. La scoperta casuale di oscillatori chimici inorganici fu circondata da una forte resistenza, dal momento che, secondo il parere scientifico violava la seconda legge della termodinamica. Grazie al lavoro pionieristico di Ilya Prigogine nel 1940, si dimostrò che oscillazioni di concentrazione in particolari processi chimici possono esistere e auto-sostenersi, lontano dalla termodinamica di equilibrio e numerosi studi sono stati intrapresi per chiarire i diversi meccanismi che soggiacciono all'origine di tali dinamiche periodiche.

Negli ultimi tre decenni, una grande abilità è stata sviluppata nella progettazione oscillatori chimici attraverso sistematici algoritmi e metodiche precise; tuttavia, tutto l'insieme di oscillatori inorganici è circoscritto ad un limitato numero di composti chimici e mappato in una tassonomia limitata. In sostanza, la vasta gamma dei composti chimici, meglio noti come *orologi chimici* coinvolgere essenzialmente ioni metallici, ioni ossi-alogenuri, i più comuni tra i quali iodati, bromati e cloriti. Attualmente, l'avanguardia in questo campo di ricerca è rappresentato dallo sviluppo di nuovi sistemi; la scoperta di nuovi oscillatori è un'occasione per verificare e consolidare la teoria generale, allo stesso tempo consente di esplorare nuovi scenari nei quali si possono verificare comportamenti periodici. L'utilità di approfondire gli studi in questo settore di ricerca inoltre, è quella di facilitare l'approccio alle dinamiche più complesse diffuse nel mondo biologico e nel regno della ricerca applicativa.

Questo lavoro di tesi propone lo studio di un nuovo oscillatore chimico che coinvolge una chimica completamente nuova basata su sali idruri di boro. Recentemente i boro-idruri hanno riscontrato un interesse crescente nella ricerca applicata verso fonti alternative di energia, grazie del loro potenziale come materiali in grado di rilasciare idrogeno tramite semplici reazioni di idrolisi. La comprensione delle dinamiche complesse nell'idrolisi dei boro-idruri segna un percorso innovativo nella ricerca di base legata all'idrogeno come vettore energetico, consentendo un'ottimizzazione del processo di progettazione nell'ambito di scopi applicativi ed ingegneristici, ma anche rispetto alla chimica di base ed alle cinetiche di reazione.

Indice

I	Introduzione	1
1	Ordine dal disordine	3
1.1	Termodinamica del non-equilibrio	7
1.1.1	Strutture dissipative	7
1.1.2	Sistemi isolati	8
1.1.3	Sistemi chiusi	9
1.2	Sistemi aperti	9
1.3	Sistemi non lineari	10
1.4	Flusso nello spazio delle fasi	12
1.5	Oggetti compatti invarianti	14
1.5.1	Sistema ad una variabile	14
1.5.2	Sistema a due variabili	14
1.5.3	Sistema a tre variabili	15
1.6	Frattali	16
2	Le reazioni oscillanti	19
2.1	Cinetica chimica	20
2.2	Equazioni cinetiche	20
2.2.1	Dipendenza della velocità dalle concentrazioni	21
2.2.2	Equazioni di velocità per la reazione complessiva	22
2.3	Non-linearità	22
2.4	Autocatalisi	23
2.5	Analisi di stabilità	24
2.6	Bistabilità	25
2.6.1	Analisi della stabilità per una reazione autocatalitica	28
2.7	Nascita delle oscillazioni chimiche	29
2.7.1	Il modello <i>Brusselator</i>	30
2.8	Il modello termocinetico	32
3	Il vettore energetico Idrogeno	35
3.1	L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico	35
3.2	Generazione e immagazzinamento dell'idrogeno	36
3.3	Idrogeno da idruri metallici	38
3.4	Proprietà del sodio-boroidruro	39
3.5	Il sodio-boroidruro come fonte di energia	40

II Un nuovo oscillatore chimico: l'idrolisi del sodio-boroidruro

43

4 Siamo di fronte ad nuovo oscillatore chimico?	45
4.1 L'idrolisi del sodio-boroidruro	46
4.2 Cinetica di reazione	47
4.3 Apparato sperimentale	48
5 Modello termocinetico e interazioni multifase	51
5.1 Modello termocinetico applicato alla reazione di idrolisi	51
5.2 Adimensionalizzazione del modello termocinetico	52
5.3 Risultati	54
5.4 Interazioni multifase	55
5.5 Risultati	57
6 Oscillazioni chimiche: evidenze sperimentali	59
6.1 Misure di pH	59
6.2 Misure di conducibilità	60
6.3 Analisi NMR	62
6.4 dipendenza del flusso di H_2 dal pH iniziale	62
7 Il modello	65
7.1 Step trimolecolare	65
7.2 Transizione di fase dell'idrogeno	67
7.3 Adimensionalizzazione	68
III Conclusioni	71
8 Prospettive future	73
IV Appendice	75
A Analisi non lineare	77
A.1 Flusso nello spazio delle fasi	77
A.2 Analisi di stabilità lineare	82
A.3 Analisi di Stabilità Lineare: formulazione generale	83
A.3.1 Sistemi ad una variabile	85
A.3.2 Sistemi a due variabili	86
A.3.3 Tre variabili ed oltre	89
B Teoria delle biforcazioni	95
Bibliografia	99

Elenco delle figure

1.1	L'attrattore caotico di Lorenz	5
1.2	Ilya Prigogine	7
1.3	celle di Bénard	8
1.4	massa m nell'anello rigido	11
1.5	biforcazione dei nuovi equilibri θ_+ e θ_-	12
1.6	traiettoria nello spazio delle fasi per un sistema dinamico	13
1.7	Phase portrait di sistemi dinamici monodimensionali con un solo punto fisso e con punti fissi coesistenti.	15
1.8	punti fissi e cicli limite	15
1.9	toro-2	16
1.10	esempi di frattali	16
1.11	insieme di Cantor	17
2.1	variazione della velocità di reazione in funzione di x	23
2.2	diagrammi di flusso per l'autocatalisi cubica	27
2.3	diagrammi di flusso per l'autocatalisi cubica	27
2.4	bistabilità: ramo termodinamico e ramo del flusso	28
2.5	punti fissi per una reazione autocatalitica cubica	29
2.6	isteresi per un sistema chimico bistabile	29
2.7	oscillazioni di un sistema chimico bistabile	30
2.8	traiettoria del Brusselator nello spazio delle fasi per $a = 1$	32
2.9	simulazione del modello termocinetico della decomposizione di $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	34
3.1	risorse ed applicazioni energetiche dell'idrogeno [16]	36
3.2	confronto tra diversi tipi di idruri	38
3.3	struttura dell' $NaBH_4$	39
3.4	schema di una fuel-cell	40
3.5	batteria ricaricabile <i>Hydrostik</i> della Azienda <i>Horizon Fuel Cell Technologies</i>	41
4.1	tassonomia degli oscillatori chimici	45
4.2	flusso di idrogeno generato dall'idrolisi del $NaBH_4$ solido	47
4.3	apparato sperimentale per l'idrolisi del $NaBH_4$	49
4.4	reattore in quarzo	50
4.5	flusso di H_2 sviluppato dall'idrolisi del $NaBH_4$ in funzione del tempo	50
5.1	acquisizione della temperatura nell'idrolisi del $NaBH_4$	55
5.2	simulazione della velocità del flusso nell'idrolisi del $NaBH_4$	56
5.3	simulazione delle oscillazioni di temperatura nell'idrolisi del $NaBH_4$	57

5.4	isoterma di Langmuir	58
5.5	flusso di idrogeno in seguito a filtrazione della miscela di reazione ri-acidificata	58
6.1	evoluzione della concentrazione di H^+ durante l'idrolisi del $NaBH_4$	60
6.2	regione in cui si manifestano oscillazioni di pH	61
6.3	studi conduttimetrici nella dinamica dell'idrolisi del $NaBH_4$	62
6.4	dipendenza della conducibilità dalla concentrazione di $NaBH_4$	63
6.5	Analisi NMR della miscela di reazione (a) protone accoppiato (b) protone disaccoppiato.	64
6.6	dipendenza delle oscillazioni di flusso di H_2 dal pH iniziale della soluzione	64
7.1	primo risultato della simulazione numerica dell'idrolisi del $NaBH_4$	70
A.1	parte reale degli autovalori ω vs. μ	84
A.2	Configurazioni delle soluzioni possibili per sistemi a due variabili ($D > 0$).	87
A.3	Configurazioni delle soluzioni possibili per sistemi a due variabili ($D < 0$, $D = 0$).	88
A.4	Nodo stabile.	89
A.5	Punto sella.	90
A.6	Le cinque possibili configurazioni non degeneri per le soluzioni del caso tridimensionale.	90
A.7	Fuoco stabile e centro.	91
A.8	Punto fisso tridimensionale.	92
A.9	Fuoco-sella.	93
B.1	(a) transcritica; (b) pitchfork; (c) biforcazione di Hopf	97

Elenco delle tabelle

2.1	steps elementari per la reazione idrogeno-ossigeno	22
2.2	grandezze utilizzate nel modello termodinamico	34
2.3	grandezze utilizzate nel modello termocinetico per la decomposizione di $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	34
3.1	produzione mondiale di idrogeno	37
3.2	confronto tra idrogeno e combustibili convenzionali	37

Parte I
Introduzione

Capitolo 1

Ordine dal disordine

Tra le diverse scoperte scientifiche del XX secolo, la scienza non-lineare è sicuramente una delle più interessanti. Infatti, essa ha giocato un ruolo-chiave quasi in ogni branca della ricerca applicata moderna. Il primo obiettivo della scienza non-lineare è quello di fornire i concetti e le tecniche per una descrizione di un'ampia classe di fenomeni, nei quali semplici sistemi deterministici danno luogo a comportamenti complessi, con una conseguente comparsa di inaspettate dinamiche temporali e pattern spaziali.

Le nostre conoscenze scientifiche sono spesso basate sull'assunzione che in un sistema naturale, soggetto a condizioni esterne e ben definite, singoli effetti che agiscono su esso possono essere inequivocabilmente riconducibili a condizioni specifiche. In altri termini, una causa composta è vista come somma algebrica o una collezione di cause semplici, ciascuna delle quali può essere collegata ad un particolare effetto. Perciò l'effetto totale corrispondente alla causa totale risulta essere la somma lineare dei singoli effetti.

A causa di questo indubbio fascino, l'idea di riproducibilità e illimitata predicibilità, ha governato per lungo tempo il nostro pensiero e gradualmente ci ha condotto verso un'idea di un mondo lineare. Anche se attraente e rassicurante, questa idea sta lentamente cambiando perché può dare solo una visione parziale del mondo naturale. Nella vita quotidiana, si possono osservare, infatti, deviazioni radicali da queste leggi proporzionali. In termini semplici, considerando la cooperazione tra i diversi elementi di un sistema non lineare, la scienza ha riconosciuto che il tutto è più della somma delle sue parti, fornendo un contesto per l'esame di fenomeni come tsunami (onde anomale), l'evoluzione biologica, dinamica atmosferica, e l'attività elettrochimica del cervello umano, tra molti altri. La scienza non lineare introduce un nuovo modo di pensare, basato su un interscambio tra tecniche qualitative e quantitative, considerazioni topologiche e geometriche, aspetti deterministici e statistici. Le leggi fondamentali della fisica microscopica (vedi le equazioni di Newton e Schrödinger) e macroscopica (legge di Navier-Stokes e leggi di azione di massa) non sono sufficienti per la comprensione o la formulazione della complessità indotta dall'evoluzione dei sistemi non lineari. D'altro canto, strutture dissipative, entropia negativa, autoorganizzazione, attrattori, frattali, esponenti di Lyapunov, fanno parte di un nuovo linguaggio proposto dalla moderna scienza non lineare e forniscono un nuovo modo pragmatico di affrontare una sfida in cui l'approccio classico fallisce [45].

L'evoluzione delle variabili di stato di un sistema che obbediscono alle leggi della

fisica classica, viene descritta da un sistema di equazioni differenziali del primo ordine insieme con derivate spaziali (laplaciana e gradiente). Queste possono essere ordinarie (ODE) [64], come l'equazione di Hamilton ed equazioni chimiche cinetiche, o parziali (PDE), come la fluidodinamica o equazioni di reazione-diffusione[90]. In quest'ultimo caso, tipico per una descrizione macroscopica, abbiamo a che fare con infiniti gradi di libertà, che sono i valori delle variabili di stato (ora campi) in ogni punto dello spazio in funzione del tempo. In alcuni casi si può ridurre ad un numero finito di variabili mediante il ben noto metodo di riduzione di Galerkin [13]: i campi sono descritti come serie di Fourier e le equazioni per ampiezza vengono troncate ai primi modi normali, fornendo un sistema di ODE per le ampiezze di ogni modalità importante per la descrizione del nostro sistema. Una forma generale di queste equazioni è data dalla

$$\frac{\partial X_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = F_i(\{X_j(\mathbf{r}, t)\}, \{\nabla^k X_j(\mathbf{r}, t)\}, \mu) \quad (1.1)$$

dove μ è detto *parametro di controllo* e gioca un ruolo importante nel comportamento di un sistema dinamico: esso è collegato alla struttura interna del sistema (coefficienti di diffusione, viscosità) e regola il modo con cui il sistema comunica con l'ambiente esterno (vincoli termici, tempo di residenza, ecc). Anche se il problema descritto dal nostro sistema ODE è *deterministico* (siamo in grado di prevedere l'evoluzione per ogni valore di t , una volta che i valori iniziali X_i al tempo t_0 sono noti), esso richiede un'infinità di dati che specificano le condizioni iniziali in modo preciso. Tuttavia, ciò risulta inapplicabile poiché le misure effettuate da un osservatore hanno sempre precisione finita. Questo limite non è solo strumentale, ma anche un limite naturale, secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg. Un sistema dinamico siffatto ha in linea di principio un numero infinito di variabili, come per esempio le variabili di $X_i(\mathbf{r}, t)$. Molto spesso la discretizzazione o riduzione può essere molto difficile, perciò tali sistemi sono risolti attraverso l'integrazione numerica.

I sistemi dinamici citati possono essere meglio rappresentati in uno spazio i cui punti rappresentano univocamente tutti e soli i possibili stati del sistema; questa regione è definita *spazio delle fasi* (sez. 1.4). Nello spazio delle fasi Γ il nostro sistema sarà rappresentato da una piccola regione di volume di $\delta\Gamma_0$, anziché un punto, la cui estensione è data dalla precisione delle misurazioni. Per l'osservatore, i punti all'interno di questa regione rappresentano lo stesso stato macroscopico. Grazie all'idea di insieme statistico (Gibbs, 1902)[69] si può introdurre la funzione ρ , densità di probabilità, espressa come rapporto tra la probabilità che il sistema sia in un determinato stato rispetto al numero N di stati accessibili, quando la regione di spazio è molto piccola

$$\rho = \frac{1}{N} \lim_{\delta\Gamma_0 \rightarrow 0} \frac{\delta N}{\delta\Gamma} \quad (1.2)$$

Al fine di prevedere la probabilità di insorgenza di certi valori delle variabili di stato X_i , dobbiamo risolvere un'equazione per ρ . Il teorema di unicità (sezione 1.4) afferma che il numero di traiettorie nello spazio delle fasi deve essere conservata. Questo significa che ρ può essere considerata come una densità della traiettoria e, in analogia alla densità della massa per un fluido, si può scrivere la seguente relazione tra probabilità (o traiettoria) della densità e legge di evoluzione:

$$\frac{d \ln \rho}{dt} = -\nabla \mathbf{F} \quad (1.3)$$

che integrata diventa

$$\frac{1}{t} \ln \frac{\rho_t}{\rho_0} = -\frac{1}{t} \int_0^t dt' \nabla \mathbf{F} = -(\overline{\nabla \mathbf{F}})_t \quad (1.4)$$

dove $(\overline{\nabla \mathbf{F}})_t$ è il tempo medio. Le equazioni 1.3 e 1.4 sono il punto di partenza per la classificazione dei sistemi dinamici in due grandi categorie, *sistemi conservativi* e *sistemi dissipativi*:

- se $(\overline{\nabla \mathbf{F}})_t = 0$, $\rho_t = \rho_0$; la densità della traiettoria (o il volume) è conservata, il sistema è detto *conservativo*;
- se $(\overline{\nabla \mathbf{F}})_t < 0$, $\rho_t < \rho_0$; il volume si contrae nello spazio delle fasi in un sottoinsieme con una dimensione è minore, il sistema si dice *dissipativo*.

Le strutture dissipative [44] sono si possono annoverare tra i nuovi concetti introdotti dalla scienza non lineare; esse possono essere immaginate come strutture ordinate, quando un sistema è ben lontano dall'equilibrio termodinamico. Il meccanismo di formazione di strutture dissipative non può essere spiegato in termini di termodinamica classica o di meccanica statistica, utilizzati per studiare strutture in equilibrio; un'approccio più congeniale allo studio di tali strutture viene effettuato attraverso metodi di integrazione numerica, nei quali, iniziando da un tentativo si procede per approssimazioni successive che verosimilmente convergono alla soluzione del problema matematico. Naturalmente, con l'avvento dei calcolatori le tecniche di simulazione numerica hanno acquisito un'importanza fondamentale nella risoluzione di questo genere di problemi.

Uno dei primi studi numerici per lo studio di sistemi dissipativi è stato effettuato nei primi anni '60 da *Edward Norton Lorenz* [62], un matematico e meteorologo americano, che stava cercando di capire i fallimenti delle tecniche basate su sistemi lineari nello studio delle previsioni del tempo. Utilizzando uno dei primi computer dell'epoca per simulare la dinamica atmosferica, egli trovò che traiettorie aperiodiche a lungo termine potevano essere generate in maniera abbastanza robusta. Poi, grazie ad uno degli errori di arrotondamento del computer più fortuiti della storia, Lorenz scoprì che l'aperiodicità è intimamente legata alla dipendenza sensibile dalle condizioni iniziali. Successivamente, egli ha poi ridotto la simulazione atmosferica ad un set di equazioni differenziali in tre variabili che ha prodotto il famoso *attrattore di Lorenz* (Figura 1.1).

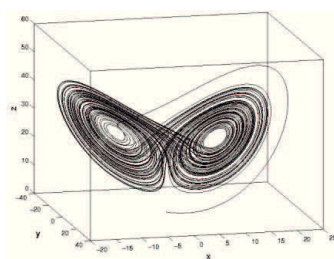


Figura 1.1: L'attrattore caotico di Lorenz

In questa tesi di dottorato verranno esaminati gli aspetti matematici e la modellizzazione di sistemi chimici non lineari riguardanti la reazione di idrolisi del sodio-boroidruro, materiale molto importante in un'ottica di energia generata da fonti rinnovabili; nei prossimi capitoli saranno studiati ed approfonditi i meccanismi e la cinetica che stanno

alla base della reazione di idrolisi e le dinamiche non lineari, osservate sperimentalmente durante il decorso della reazione stessa.

1.1 Termodinamica del non-equilibrio

Il secondo principio della termodinamica nella sua forma classica conduce, a partire dai postulati di Kelvin e di Clausius, all'esistenza della funzione di stato *Entropia*. Nei sistemi isolati tale funzione possiede la proprietà di aumentare in seguito all'irreversibilità dei processi che dominano un particolare sistema fisico.

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (1.5)$$

Clausius, com'è noto, dette a questa legge una formulazione drammatica quando affermò che l'entropia dell'universo è crescente.

Secondo questa affermazione l'universo si muove verso la morte termica, in contraddizione con quello che dell'universo osserviamo intorno a noi allo stadio attuale e a ciò che possiamo dedurre dal suo passato, per quanto ci è noto.

Nello stesso periodo in cui Clausius formulava il secondo principio della termodinamica, Darwin poneva le basi per la teoria evuzionista osservando che la storia del nostro pianeta si è evoluta aumentando il suo contenuto di complessità. Come coniugare le due teorie? È possibile che entrambi avessero ragione? Una risposta potrebbe essere quella di relegare il mondo biologico, la vita, al di fuori delle leggi della fisica e concepire la vita del nostro pianeta come il risultato di un evento altamente improbabile che ha trovato il modo per sostenersi. Questa ipotesi è stata sostenuta da Jaques Monod (Premio Nobel per la Medicina, 1965) nel suo libro *Il caso e la necessità* [66]. Ilya Prigogine (Premio Nobel per la Chimica, 1977, figura 1.2), viceversa, ha cercato di rispondere a questo dilemma operando all'interno delle leggi di una branca fondamentale della fisica. Il non equilibrio è stato per lungo tempo considerato come una perturbazione capace di ostacolare la comparsa dell'equilibrio. Affrontiamo perciò lo studio e la comprensione di una nuova classe di fenomeni considerando processi lontani dal loro equilibrio termodinamico.



Figura 1.2: Ilya Prigogine

1.1.1 Strutture dissipative

Per far crescere un bel cristallo abbiamo necessità di lavorare in condizioni prossime all'equilibrio e per ottenere un buon rendimento di una macchina termica di devono necessariamente minimizzare i processi irreversibili. Per contro però quando applichiamo un gradiente termico ad una miscela di due gas differenti osserviamo l'arricchimento di uno dei due componenti presso la parete calda, mentre l'altro si concentra verso la parete fredda. Come risultato l'entropia è generalmente più bassa di quello che sarebbe in una miscela uniforme. Abbiamo, quindi, un esempio di come uno stato di non equilibrio possa essere una sorgente di ordine. Ciò nonostante in questo caso non si formano nuove strutture ordinate. Consideriamo invece uno strato sottile di un fluido disposto tra due piatti orizzontali in un campo di gravità. I piatti sono mantenuti a temperature fisse T_0 e T_1 con $T_0 \geq T_1$.

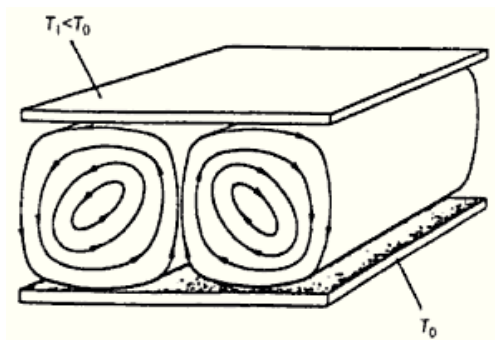


Figura 1.3: celle di Bénard

Supponiamo che all'inizio $\Delta T = T_0 - T_1 = 0$. Lo strato raggiungerà presto o tardi lo stato di equilibrio termodinamico caratterizzato dall'assenza di moto massivo e da una temperatura uniforme. Supponiamo ora di incrementare la differenza di temperatura $\Delta T = T_0 - T_1 > 0$. Questo vincolo termico allontanerà il sistema dall'equilibrio ed un flusso di calore si muoverà dal corpo più caldo al corpo più freddo. Nell'intervallo di gradiente termico per il quale ΔT è debole il fluido rimarrà a riposo ed un osservatore che si muova lungo un piano orizzontale perce-

pirà una temperatura ed una densità uniformi. La situazione muterà completamente quando ΔT supererà il valore critico di soglia ΔT_C . Il fluido cesserà di essere a riposo ed inizierà a muoversi manifestando un moto organizzato nella forma di celle di convezione, conosciute come *celle di Bénard* [8] (figura 1.3). Le celle hanno dimensioni caratteristiche con una determinata geometria. Notiamo, inoltre, che velocità, temperatura e densità ad un dato punto sono dipendenti dal tempo. Possiamo ancora osservare che due celle adiacenti ruotano in direzioni opposte. Ad un dato punto dello spazio, quindi un piccolo elemento di volume può trovarsi in due stati distinti, nel verso che questo può essere parte di una cella ruotante in senso orario o antiorario. La direzione di rotazione è scelta dalle fluttuazioni termiche locali. Non siamo così in grado di prevedere la rotazione della cella. Osserviamo che il fenomeno conduce ad una rottura della simmetria chirale associata al senso della rotazione. Un osservatore in movimento lungo il piano orizzontale noterà una rottura dell'omogeneità. In altre parole, la convezione di Bénard distrugge la simmetria traslazionale nella direzione orizzontale. Abbiamo quindi formazione di ordine a partire dal disordine. Queste nuove strutture che si originano in tali condizioni e che sono evolute verso un comportamento coerente saranno chiamate *strutture dissipative* [69, 70].

Abbiamo quindi formazione di ordine a partire dal disordine. Queste nuove strutture possono aver luogo solo quando operiamo lontano dal *ramo termodinamico*, cioè dal ramo caratterizzato dal massimo di entropia e dal minimo di energia libera. Da un punto di vista teorico, poiché siamo lontani dall'equilibrio, non esiste a priori ragione per supporre l'esistenza di un insieme di Gibbs o un'energia libera il cui minimo conduca alle strutture ottenute sotto date condizioni esterne. Noi dovremmo quindi discutere il sistema in termini di un appropriato gruppo di equazioni di partenza, che chiameremo microscopiche, descrittive della dinamica del sistema. Questo non significa che le equazioni coinvolgeranno necessariamente i gradi atomici di libertà; tale gruppo di equazioni rappresenta semplicemente il livello elementare al quale dovrà effettuarsi la nostra analisi.

1.1.2 Sistemi isolati

Il meccanismo di formazione delle strutture dissipative non può spiegarsi con quanto recitato dalla termodinamica classica e dalla meccanica statistica relativamente alle strutture di equilibrio, cui tendono i sistemi isolati, ma ne è in assoluto contrasto. Un sistema isolato non può scambiare energia e materia con l'ambiente, e questa tendenza

è espressa dal secondo principio della termodinamica. Quest'ultimo accerta l'esistenza di una funzione dello stato macroscopico del sistema, cioè l'entropia S , che aumenta in modo monotono fino a raggiungere il suo massimo allo stato noto come *equilibrio termodinamico* (eq. 1.5). D'altra parte, poiché in fisica si associa sempre l'ordine con una diminuzione dell'entropia, segue che la 1.5 esclude, in un sistema isolato, la formazione spontanea di strutture ordinate. Per il principio di ordine di Boltzmann [6]

$$S = K_B \ln P \quad (1.6)$$

con P numero di complessioni, a riassumere come anche l'interpretazione statistica, in considerazione del secondo principio, veda il sistema tendere al massimo numero di microstati accessibili, fissato lo stato termodinamico.

1.1.3 Sistemi chiusi

In un sistema chiuso, il sistema può scambiare solamente energia con l'ambiente esterno, a temperatura costante T . In base alle leggi della termodinamica dell'equilibrio, il suo comportamento può essere descritto dalla funzione di stato *energia libera di Helmholtz*, F

$$F = E - TS \quad (1.7)$$

dove E è l'energia interna del sistema. Se il sistema può trovarsi su diversi livelli energetici, la probabilità P che il sistema si trovi in uno stato di energia E_n è dato dalla relazione

$$P \propto \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann [60]. All'equilibrio F raggiunge il valore minimo. La struttura riflette una competizione tra l'energia E e l'entropia S . A basse temperature S è trascurabile ed il minimo di F corrisponde ad un minimo di energia; questo implica che saranno occupati in modo apprezzabile solo i livelli energetici con energia E_n più bassa. A temperatura crescente il sistema si sposta verso strutture ad entropia più alta, i contributi di E e S diventano comparabili e le popolazioni tra i vari livelli tendono a divenire uguali. Il principio di ordine di Boltzmann risulta inapplicabile alle strutture dissipative in genere, in quanto si tratta di strutture di non equilibrio. Queste possono apparire solo nel caso in cui ci si trova nel ramo termodinamico. La termodinamica del non equilibrio ci porta così a formulare una condizione sufficiente per la stabilità del ramo termodinamico; se questa condizione non viene soddisfatta il ramo termodinamico può diventare instabile, ed il sistema può evolvere verso una nuova struttura che implica un *comportamento coerente*.

1.2 Sistemi aperti

Nel sanare l'apparente contrasto tra le leggi della termodinamica classica e l'organizzazione osservata nel mondo biologico, occorre analizzare il non-equilibrio sotto un profilo diverso, in riferimento alla classe specifica dei *sistemi aperti*. Un sistema termodinamico è detto aperto quando ha uno scambio di materia e di energia con l'ambiente esterno. I sistemi biologici sono aperti. Siffatti sistemi avvicinano la trattazione in modo più fedele al tipo di sistemi dell'ordine dei quali vuole rendere conto,

come per esempio gli esseri viventi. La versione estesa del secondo principio della termodinamica, applicabile ai sistemi aperti, è stata formulata da Ilya Prigogine nel 1945 [79]. Si consideri la variazione di Entropia dS durante l'intervallo di tempo dt ; Eesa può essere considerata come la somma di due contributi:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.9)$$

dove $d_e S$ è il *flusso di entropia* dovuto a scambi di materia e/o energia con l'ambiente, mentre $d_i S$ rappresenta la *produzione di entropia* dovuta a processi irreversibili all'interno del sistema (diffusione, conduzione termica, reazioni chimiche). Il secondo principio richiede che

$$d_i S \geq 0 \quad (1.10)$$

Per un sistema isolato $d_e S = 0$, quindi

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (1.11)$$

Perciò i sistemi aperti differiscono da quelli isolati per la presenza del termine $d_e S$, il flusso entropia esterno. Contrariamente a $d_i S$, che non può essere negativo, il termine $d_e S$ non ha un segno fisso. Possiamo quindi immaginare alcune situazioni in cui il sistema raggiunge uno stato di entropia inferiore rispetto alla condizione iniziale a causa di un flusso negativo entropia dall'ambiente.

$$\Delta S = \int_{\text{percorso}} dS < 0 \quad (1.12)$$

Questo stato, molto improbabile da un punto di vista termodinamico classico, può essere mantenuto a tempo indeterminato se il sistema ha raggiunto uno stato stazionario $dS = 0$, o $d_e S = -d_i S < 0$. Teoricamente, se si fornisce una quantità sufficiente di entropia negativa al nostro sistema, è possibile diminuire il contenuto entropico per avere la creazione di strutture ordinate, evitando una violazione del secondo principio. Questo rifornimento deve avvenire lontano da condizioni di equilibrio, altrimenti $d_e S$ e $d_i S$ sono pari a zero. Questo è di grande interesse per gli esseri viventi: ad esempio biosfera nel suo complesso è un sistema in non-equilibrio, perchè è alimentato con un flusso di energia solare, le stesse membrane cellulari sono soggette a gradienti di concentrazione dei costituenti chimici. Da quanto illustrato finora, si può evincere che esistono sistemi che mostrano due tipi di comportamento, e cioè una tendenza verso uno stato disordinato sotto certe condizioni e verso un comportamento coerente sotto altre. In un sistema aperto, nelle vicinanze dell'equilibrio termodinamico, prevale la distruzione dell'ordine, mentre la creazione di strutture ordinate coerenti si può verificare lontano dall'equilibrio, quando il sistema obbedisce a leggi non lineari. A questo livello si può dunque affermare che gli stati ordinati hanno luogo che dall'instabilità del comportamento termodinamico del sistema, in prossimità del quale prevale al contrario la distruzione delle strutture ordinate. La termodinamica del non-equilibrio è in grado di stabilire le condizioni per l'instabilità del ramo termodinamico e valutare le stabilità relativa delle nuove soluzioni stazionarie che ne emergono.

1.3 Sistemi non lineari

La possibilità di rendere instabile il ramo termodinamico, nei sistemi aperti, apre la strada ad un nuovo universo capace di rendere conto dei fenomeno di autoorganizzazione

e dei fenomeni complessi che vanno sotto il nome di *dinamiche caotiche*. Benchè non possiamo analizzare tutta la dinamica non lineare cercheremo di dare alcuni elementi introduttivi per addentrarci in quest'affascinante mondo. Dal punto di vista matematico un operatore \mathbf{F} è detto lineare se il suo effetto sulla somma di due funzioni è uguale alla somma degli effetti dell'operatore quando agisce separatamente sulle due funzioni

$$\mathbf{F}(f + g) = \mathbf{F}(f) + \mathbf{F}(g) \quad (1.13)$$

e

$$\mathbf{F}(af) = a\mathbf{F}(f) \quad (1.14)$$

dove a è una costante e f e g sono funzioni. Se \mathbf{F} non soddisfa queste proprietà l'operatore è detto non lineare. In altre parole non vale più il principio di sovrapposizione. In un sistema lineare l'effetto ultimo dell'azione combinata di due differenti cause è semplicemente la sovrapposizione degli effetti di ogni causa presa singolarmente. In un sistema non lineare, viceversa, la somma di due azioni elementari può condurre ad effetti nuovi e sorprendenti che riflettono l'origine della cooperatività tra gli elementi costituenti. Una delle caratteristiche più sorprendenti nell'analisi dei sistemi non lineari descrittivi aspetti fenomenologici differenti è la nascita del fenomeno della *biforcazione*. Ricordiamo per esempio il brusco cambiamento nel comportamento della convezione al variare del vincolo (parametro) ΔT . Consideriamo per maggior chiarezza un altro esempio [1, 96]. Si consideri un semplice anello rigido di raggio r (figura 1.4) disposto in posizione verticale, supponiamo inoltre di disporre su questo anello una massa m situata ad un angolo θ rispetto all'asse verticale non soggetta ad attrito e pertanto libera di muoversi.

Quando la massa viene liberata comincerà ad oscillare intorno alla posizione di equilibrio $\theta = 0$. Supponiamo ora di ruotare l'anello intorno al suo diametro verticale ad una velocità costante ω . Gli esperimenti mostrano che per un certo intervallo di valore $\omega < \omega_c$ la massa continuerà ad oscillare intorno alla stessa posizione di equilibrio $\theta = 0$, ma al di là di un certo valore critico ω_c la massa oscilla intorno a posizioni diverse da $\theta = 0$. In realtà si osserva che esistono due punti di equilibrio simmetrici rispetto a $\theta = 0$, la cui scelta è dettata dalle fluttuazioni stocastiche ed il caso decide quale dei due equilibri prenderà il sopravvento. Per ogni esperimento solo uno dei due equilibri potrà realizzarsi. Rispetto ad un osservatore questo fenomeno apparirà come una realizzazione asimmetrica di una situazione fisicamente perfettamente simmetrica. Siamo quindi in presenza di una rottura della simmetria. Al di là del punto critico ω_c la condizione di equilibrio $\theta = 0$ perde la propria stabilità e compaiono due nuove soluzioni θ_+ e θ_- . Tale punto $\omega = \omega_c$ individua un *punto di biforcazione*.

Queste informazioni possono essere opportunamente organizzate in un diagramma (figura 1.5) in cui la posizione di equilibrio θ , che determina lo stato del nostro sistema,

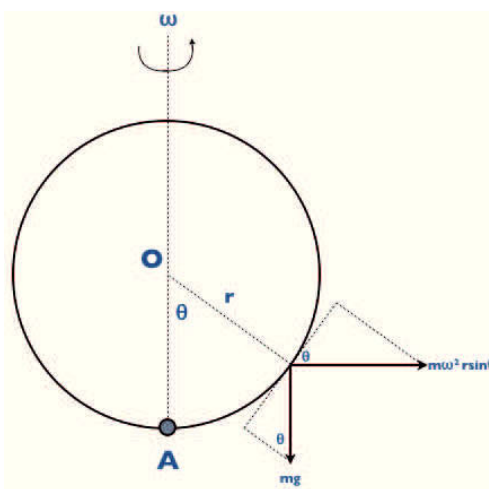


Figura 1.4: massa m nell'anello rigido

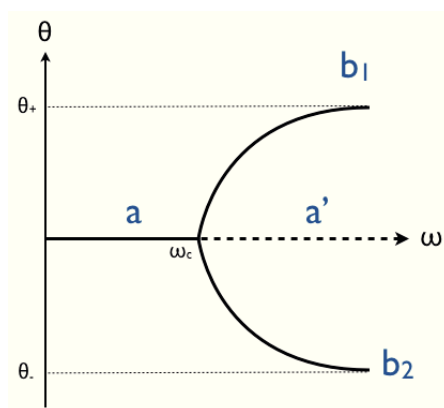


Figura 1.5: biforcazione dei nuovi equilibri θ_+ e θ_-

è messa in relazione con la velocità angolare ω . Sotto la soglia di ω_c , è possibile un'unica soluzione, corrispondente a $\theta = 0$ (ramo a in figura 1.5). Oltre il punto ω_c , l'unicità di questa soluzione persa. Esprimiamo questo in figura 1.5 con linea tratteggiata lungo il ramo a' . Per ogni valore di $\omega > \omega_c$, emergono nuovi equilibri diventando disponibili, ottenendo due rami b_1 e b_2 che si annichilano con a al punto $\omega = \omega_c$, ma si separano quando $\omega \neq \omega_c$. Questo fenomeno è detto fenomeno di *biforcazione* e ω_c si dice *punto di biforcazione*. Le nuove soluzioni che emergono da questo scenario possono essere stazionarie (*biforcazione trascritica* e/o *pitchfork*) o periodiche (*biforcazione di Hopf*). Per maggiori dettagli, si rimanda appendice B.

L'azione di una forza esterna periodica su un oscillatore non lineare del tipo rappresentato nella figura 1.4 dà luogo, in determinate condizioni, a un moti aperiodici della massa m ; lo studio di tali fenomeni rientra nella sfera del *caos deterministico* [69, 94].

1.4 Flusso nello spazio delle fasi

L'evoluzione temporale di un sistema dinamico può essere descritta in uno spazio ad n dimensioni attraverso l'insieme completo delle variabili che descrivono il sistema (variabili di stato). Chiameremo questo spazio: *spazio delle fasi* Γ . Questo termine non si identifica in generale con il concetto classico di spazio delle fasi utilizzato in meccanica. Quest'ultimo, infatti, si riferisce agli effettivi gradi di libertà di un sistema di particelle assimilabili alle posizioni e quantità di moto delle rispettive particelle. In natura, noi non possiamo conoscere o specificare la posizione di un punto con precisione infinita, così che un valore finito $\delta\Gamma_0$ geometricamente rappresenta una ignoranza finita che è presente all'inizio di ogni esperimento o sequenza di osservazioni. Lo stato iniziale o un generico stato dinamico sperimentalmente accessibile pertanto non sarà un punto nello spazio delle fasi ma un volume $\delta\Gamma_0$ che circonda il punto caratterizzante lo stato in oggetto.

Per un osservatore i punti contenuti in $\delta\Gamma_0$ rappresentano lo stesso stato macroscopico. Ognuno di questi punti è visto come una differente condizione iniziale dalla quale emana una traiettoria nello spazio delle fasi. La raccolta di queste traiettorie forma un cilindro, o un tubo, nello spazio delle fasi (vedi figura 1.6). Come varia la

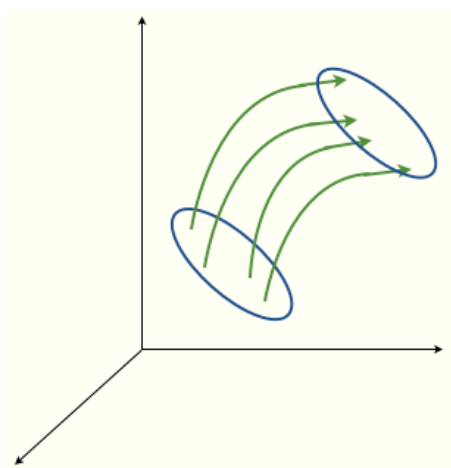


Figura 1.6: traiettoria nello spazio delle fasi per un sistema dinamico

dimensione dell'elemento di volume nel tempo? La risposta a questa domanda è data in termini rigorosi nell'Appendice A.1, dove è condotta una trattazione dell'evoluzione del sistema nello spazio delle fasi, e quindi della variazione dell'elemento di volume $\delta\Gamma_0$, in termini di divergenza flusso \mathbf{F} delle traiettorie emergenti da esso. È interessante in questa fase riportare le conclusioni di questa derivazione al fine di definire formalmente i sistemi dissipativi ed il concetto di attrattore. In particolare, mentre per un sistema conservativo il volume $\delta\Gamma_0$ non varia nello spazio delle fasi e la sua divergenza è nulla, è tipico dei sistemi non conservativi che $\nabla \cdot \mathbf{F}$ possa cambiare di segno in una differente regione dello spazio delle fasi. Un sistema è strettamente dissipativo se $\nabla \cdot \mathbf{F} < 0$ così che il volume $\delta\Gamma_0(t)$ si contrae sempre durante il flusso.

Da ciò segue che le traiettorie di un sistema dissipativo emananti da un certo volume dello spazio delle fasi tenderanno ad un sottoinsieme la cui dimensione sarà strettamente minore della dimensione dello spazio. Con il termine *Attrattore* ci si riferisce, per l'appunto, a tale sottoinsieme. Gli attrattori definiscono *sottoinsiemi compatti invarianti* dello spazio delle fasi. Con questo si intende oggetti limitati e racchiusi nello spazio delle fasi che sono condotti in loro stessi durante l'evoluzione dinamica generata dalle equazioni che descrivono il flusso. Gli attrattori possono essere punti fissi, attrattori monodimensionali periodici (*cicli limite*); bidimensionali e a più alta dimensione (*attrattori quasiperiodici e attrattori frattali*). Si osservi che un sistema non dissipativo non può avere attrattori.

Un'importante proprietà che giuoca un ruolo decisivo nella struttura del phase portrait è il *teorema di unicità delle soluzioni delle equazioni differenziali ordinarie* soggiacenti ad un sistema dinamico

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{X}, \mu) \quad (1.15)$$

dove, \mathbf{F} è la legge di evoluzione, \mathbf{X} sono i gradi di libertà del sistema e μ costituisce un insieme di parametri che vengono detti parametri di controllo. Il teorema di unicità, che risale a Cauchy, afferma che, se \mathbf{X}_0 è un punto nello spazio delle fasi diverso da

un punto singolare appartenente ad un certo sottoinsieme aperto U dello spazio Γ e soddisfa le proprietà di Lipschitz cioè

$$|\mathbf{F}(\mathbf{Y}) - \mathbf{F}(\mathbf{X})| \leq k |\mathbf{Y} - \mathbf{X}| \quad (1.16)$$

per qualche $k < \infty$ e $\|\cdot\|$ la norma Euclidea, allora c'è un intervallo $t_0 < t < t_0 + T$ tale che in U esiste un soluzione unica $\mathbf{X}(t; \mathbf{X}_0, t_0)$ che soddisfa l'equazione 1.15 con le condizioni iniziali $\mathbf{X}(t_0) = \mathbf{X}(0)$.

Questo teorema ha un'importante conseguenza: *traiettorie differenti non si intersecano mai*. Se due traiettorie si intersecassero, ci sarebbero infatti due soluzioni che partono dallo stesso punto (il punto di intersezione), e ciò violerebbe il teorema di unicità. In modo più intuitivo si può affermare che una traiettoria non può muovere in due direzioni allo stesso tempo. Questo fatto introduce quindi dei vincoli topologici sul moto del punto rappresentativo nello spazio delle fasi. Questi vincoli sono particolarmente severi in una o due dimensioni. In uno spazio a due dimensioni questo conduce infatti ad una forte conseguenza topologica. Si supponiamo per esempio che esista una linea chiusa C nello spazio delle fasi, allora ogni traiettoria all'interno di essa rimarrà intrappolata per sempre. Se in C ci sono punti singolari allora eventualmente la traiettoria potrà avvicinarsi a loro. Se viceversa non ci sono punti fissi allora il teorema di *Poincaré-Bendixson* [9] dice che, se una traiettoria è confinata in una regione chiusa e limitata e non ci sono punti fissi in quella regione, allora la traiettoria deve infine avvicinarsi all'orbita chiusa.

1.5 Oggetti compatti invarianti

Si è definito il phase portrait e si osservato che, in tale spazio, per un sistema dinamico possono esistere, all'interno di un flusso, degli oggetti compatti invarianti. Con questo si intende degli oggetti immersi nello spazio delle fasi che sono limitati e mappati in se stessi durante l'evoluzione dinamica regolata dalla (1.15). Per definizione si escludono gli oggetti aventi la stessa dimensione Γ dello spazio delle fasi e ci si limita ad oggetti la cui dimensionalità è strettamente inferiore a quella dello spazio delle fasi. I *punti fissi* costituiscono degli ovvi esempi nello spazio delle fasi di sottoinsiemi invarianti di dimensione 0. In virtù della (1.15), riscritta in forma generalizzata $dX_i/dt = F_i = 0$ si può concludere che i punti fissi nello spazio delle fasi descrivono degli *Stati Stazionari* che possono essere raggiunti dal sistema soggiacente. Per investigare meglio la natura di questi sottoinsiemi invarianti in relazione alla dimensionalità dello spazio di immersione o equivalentemente al numero delle variabili coinvolte nel sistema dinamico, si può analizzare il sistema dinamico in modo più sistematico.

1.5.1 Sistema ad una variabile

Lo spazio delle fasi è monodimensionale; conseguentemente l'unico sottoinsieme invariante compatibile con questo sistema può essere un punto fisso la cui dimensionalità è zero (figura 1.7).

1.5.2 Sistema a due variabili

In questo caso poiché $n = 2$, si possono avere o punti fissi con dimensionalità 0 o oggetti con dimensionalità 1 ossia *cicli limite* (figura 1.8).

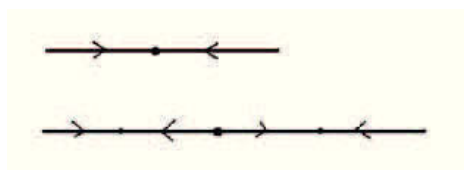


Figura 1.7: Phase portrait di sistemi dinamici monodimensionali con un solo punto fisso e con punti fissi coesistenti.

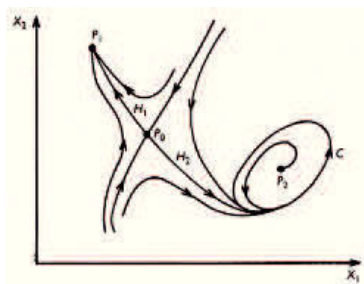


Figura 1.8: punti fissi e cicli limite

Gli oggetti con dimensionalità 1 possono essere delle curve chiuse senza punti fissi. Inoltre a causa della possibile coesistenza con punti fissi sono possibili anche configurazioni più complicate come curve che congiungono due punti fissi, dette *traiettorie eterocline* o curve che lasciano un punto fisso e successivamente ritornano ad esso, *traiettorie omocline*.

1.5.3 Sistema a tre variabili

In questo caso oltre alle curve chiuse e ai punti fissi sono possibili altri sottoinsiemi compatti invarianti, senza che venga violato il teorema di unicità delle equazioni differenziali. Tra questi oggetti il semplice *toro* e i *k-tori* (con $k \geq 2$ buchi) fanno parte di sottoinsiemi compatti invarianti. Si può mostrare inoltre che i *k-tori* posseggono al minimo $2k - 2$ punti fissi, questo implica che solo il toro più semplice non possiede punti fissi. Nello spazio delle fasi un toro può essere parametrizzato da due coordinate angolari ϕ e ψ . Il moto risultante sarà biperiodico. Se i periodi T_1 e T_2 lungo le due coordinate angolari sono legati razionalmente, cioè se il loro rapporto è esprimibile come rapporto tra numeri interi allora

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p}{q} \quad \forall p, q \in \mathbb{Z} \quad (1.17)$$

il moto si ridurrà a un periodo 1 e sarà rappresentato da una curva chiusa che si avvolge rispettivamente p e q volte sul toro lungo le due direzioni angolari. Ma se il rapporto tra i due periodi non è esprimibile come rapporto di numeri interi il moto sarà *quasi-periodico* e sarà rappresentato da un elica che si avvolge su un toro senza mai chiudersi su se stessa e senza nessuna intersezione.

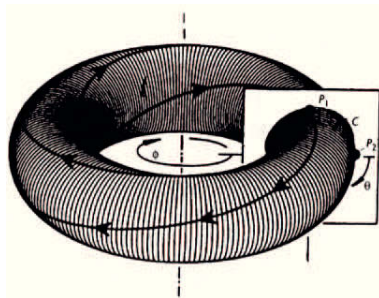
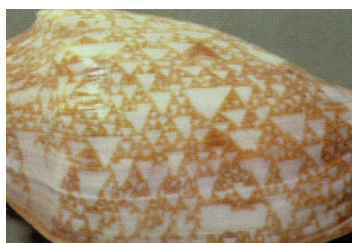


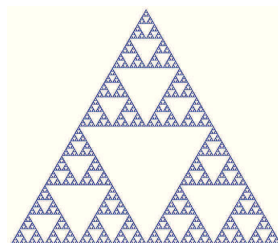
Figura 1.9: toro-2

1.6 Frattali

La nostra esplorazione della geometria dello spazio delle fasi ci ha portato ad identificare diversi tipi di attrattori come prototipi di comportamento stazionario (punto fisso), comportamento periodico (curva chiusa) e il comportamento quasiperiodico (toro). Quando dimensione $n \geq 3$, il movimento corrispondente è detto *caotico* e ad esso si associa un insieme di attrattori che si discostano dalla geometria convenzionale, definiti *attrattori strani* o *frattali* [27, 65]. In altre parole, i frattali sono oggetti che hanno forme geometriche complesse, aventi struttura fine con scale arbitrariamente piccole. Di solito hanno un certo grado di auto-similarità, cioè, ingrandendo una piccola parte di un frattale, si vedranno le caratteristiche che ricordano la figura intera: a volte la somiglianza è esatta, più spesso è solo approssimativa o statistica. I frattali sono di grande interesse a causa della loro combinazione di bellezza, complessità e struttura infinita. Si possono ricondurre ad una geometria frattale oggetti naturali come montagne, nuvole, coste, conchiglie, ma anche broccoli e altri infiniti oggetti



(a) conchiglia della famiglia delle *Volutidae*



(b) triangolo di Sierpinsky

Figura 1.10: esempi di frattali

La dimensione intrinseca D degli oggetti frattali, non è un numero intero. L'algoritmo canonico per la costruzione degli oggetti frattali mima il processo della frammentazione successiva.

Consideriamo un oggetto di dimensione l , ad esempio un disco e supponiamo di frammentarlo per mezzo di un fattore di riduzione r in modo tale di generare, ad esempio 4 nuovi dischi di dimensione lr . Se si ripete l'operazione precedente su questi nuovi 4 dischi, otterremo così 16 nuovi dischi di dimensione lr^2 . Procedendo di questo passo avremo per ogni nuova frammentazione N_ϵ dischi di dimensione $\epsilon = lr^n$, dove n indica il numero di processi che sono stati effettuati per ridurre il disco iniziale. Il nostro

problema iniziale è quello di calcolare il numero N_ϵ di oggetti che si ottengono dopo n frammentazioni. Questo numero ci può essere fornito dalla geometria tradizionale attraverso una semplice formula. Si supponga ad esempio di dividere un quadrato di lato l in 4 quadrati identici di lato $\epsilon = l/2$; è ovvio che il numero di quadrati può essere espresso come

$$N_\epsilon = (l/\epsilon)^2 = 2^2 = 4 \quad (1.18)$$

Se invece ϵ fosse stato pari a $l/4$ allora si sarebbe ottenuto, utilizzando la stessa formula, 16 pezzi. Se invece si fosse partiti da un cubo invece che da un quadrato, la frammentazione avrebbe condotto ad un numero maggiore di pezzi, il cui numero sarebbe stato descritto dalla formula

$$N_\epsilon = (l/\epsilon)^3 \quad (1.19)$$

Il tre rappresenta la dimensione dello spazio tridimensionale.

Si provi allora ad applicare la stessa formula per l'oggetto descritto precedentemente e cioè quello della frammentazione del disco. Sia D_0 la dimensione dell'oggetto, allora si può scrivere che

$$N_\epsilon = \left(\frac{\epsilon}{l}\right)^{D_0} \quad (1.20)$$

ricordando che nel caso precedentemente descritto N_ϵ sarà pari a N^n quando $\epsilon = lr^n$, allora sostituendo nella (1.20) si ottiene

$$N_\epsilon = \left(\frac{lr^n}{l}\right)^{D_0} = r^{D_0 n} \quad (1.21)$$

Passando al logaritmo

$$D_0 = \left(\frac{\ln N}{\ln\left(\frac{1}{r}\right)}\right) \quad (1.22)$$

L'*insieme di Cantor* [12] è un oggetto che ha una dimensione intermedia tra la dimensione 0 e la dimensione 1. È un oggetto frattale nel senso che la sua dimensione generalizzata è strettamente più grande della sua dimensione topologica $d = 0$ (figura 1.11). Una volta stabilita l'esistenza di sottoinsiemi frattali si possono immaginare oggetti invarianti consistenti di un'infinità di fogli tali che, una sezione presa trasversalmente ai fogli sia un insieme di Cantor visitato successivamente dalla traiettoria in modo non riproducibile con l'evolvere del tempo.

Ponendo $N = 2$ e $r = 1/3$, per l'insieme di Cantor si ottiene $D_0 = 0.63$



Figura 1.11: insieme di Cantor

Capitolo 2

Le reazioni oscillanti

Lo studio delle reazioni oscillanti racchiude una delle aree più affascinanti della Chimica. Ogni sistema vivente contiene centinaia di oscillatori chimici. Tuttavia, lo studio sistematico delle reazioni chimiche oscillanti e del vasto campo della dinamica non lineare ad esse associato è di origine molto più recente. Sebbene lo studio delle reazioni oscillanti non sia diventato ben consolidato fino alla metà degli anni '70, con i primi lavori sperimentali, i primi studi risalgono al XIX secolo.

Nel 1828, il fisico tedesco Gustav Fechner [26] descrisse una cella elettrochimica che produsse una corrente oscillante; questo fu il primo lavoro pubblicato che mise in evidenza oscillazioni in un sistema chimico. Nel 1899, il chimico Friedrich W. Ostwald [115] osservò in seguito a vari esperimenti che la quantità di dissoluzione del cromo in acido, aumentava e diminuiva periodicamente. Tuttavia, dal momento che entrambi i sistemi erano non omogenei, si pensò allora che le reazioni omogenee oscillanti fossero impossibili. Nel 1921, il Chimico americano William C. Bray pubblicò un articolo [11] riguardante l'osservazione di variazioni periodiche della concentrazione di iodio nella reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata in acqua e ossigeno catalizzata da iodio. Le osservazioni di Bray furono accolte con grande scetticismo ed incredulità, ed il suo lavoro fu a lungo dimenticato. Attorno agli anni '50, il chimico sovietico Boris P. Belousov [7] nei suoi studi di riprodurre in provetta il ciclo di Krebs, ossia mescolando una soluzione di acido citrico con una soluzione acidificata di bromato di potassio come agente ossidante e contenente ioni cerici (colorati in giallo) come catalizzatori, notò che la soluzione diventava incolore e tornava a diventare gialla periodicamente. Purtroppo, la rivista a cui Belousov inviò il suo lavoro, lo rifiutò, rispondendogli che la sua - supposta scoperta era impossibile perchè giudicata in contrasto con la teoria esistente, cioè con il II Principio della Termodinamica. Alla fine del 1961, un dottorando in biochimica dell'Università di Mosca, Anatol M. Zhabotinsky, si incuriosì della questione ed intraprese uno studio sistematico del sistema formulato da Belousov. Il lavoro di Zhabotinsky [114], rese quindi giustizia alle osservazioni di Belousov, rendendo la reazione, conosciuta oggi come la *reazione di Belousov-Zhabotinsky* [113] (*reazione BZ*) come sistema chimico oscillante per antonomasia.

Un decennio più tardi, Ilya Prigogine [80] e i suoi collaboratori, furono tra i primi a rivisitare l'interpretazione classica del II Principio della Termodinamica (sezione 1.1); nel caso specifico della reazione *BZ*, la diminuzione di entropia causata dalle variazioni periodiche delle concentrazioni degli intermedi è più che compensata dall'aumento dell'entropia dovuto ad altri processi che avvengono contemporaneamente, rendendo

la variazione totale di entropia del sistema isolato sempre positiva, come richiesto dal II Principio. Negli ultimi quarant'anni, importanti progressi sono stati fatti nel settore della chimica delle reazioni oscillanti non lineari; le ricerche su esse si sono moltiplicate in modo impressionante, vengono periodicamente pubblicate reviews che tengono aggiornato il settore scientifico sullo stato dell'arte ed organizzati numerosi congressi di livello internazionale a riguardo.

In questo capitolo verranno affrontati ed approfonditi alcuni concetti fondamentali sulla cinetica chimica, al fine di comprendere appieno i meccanismi che soggiacciono alle reazioni chimiche oscillanti.

2.1 Cinetica chimica

La cinetica chimica si occupa dello studio della velocità con cui avvengono le reazioni chimiche per raggiungere l'equilibrio. Per velocità di reazione si intende la variazione di concentrazione nell'unità di tempo. È noto che esistono reazioni talmente rapide da apparire pressochè istantanee, mentre altre possono impiegare addirittura anni prima che raggiungano l'equilibrio. Tra questi due estremi vi è un numero enorme di reazioni chimiche di grande interesse in vari settori ed in tempi misurabili sperimentalmente. Lo studio dei parametri che influenzano la velocità delle reazioni chimiche (concentrazioni, temperatura, etc.) costituisce pertanto uno dei temi principali della cinetica. Lo studio della cinetica chimica offre la possibilità di proporre e desumere il meccanismo con cui avviene la reazione stessa, attraverso uno studio sperimentale dell'andamento della variazione delle concentrazioni di reagenti, prodotti e intermedi nel tempo. Il meccanismo globale della reazione permette infine di costruire un *modello*, utile a comprendere le caratteristiche qualitative principali di vaste classi di reazione [5, 89].

2.2 Equazioni cinetiche

Se proponiamo una sequenza di reazioni individuali che possono essere significative nel percorso della reazione dai reagenti originale ai prodotti, le corrispondenti equazioni cinetiche sono basate sulla *legge di azione di massa*. L'idea è di scomporre la reazione globale in un certo numero di reazioni elementari, che rappresentano gli steps intermedi della reazione. Consideriamo una semplice reazione:



Se si volesse seguire la variazione di concentrazione di A nel tempo, in questo caso la velocità con la quale la specie A si consuma, espressa per esempio in ($M s^{-1}$), si avrà

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.2)$$

il segno meno davanti alla frazione rende la velocità di reazione positiva, poiché per i reagenti il termine $d[A]/dt < 0$. Dalla stechiometria della reazione sappiamo che, per ciascuna molecola di A che si consuma, simultaneamente una molecola di B si distrugge ed una molecola di C viene prodotta

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (2.3)$$

L'equazione 2.3 suggerisce che, per una generica reazione la velocità di produzione o di consumo per ciascuno dei reagenti o dei prodotti, è data dall'equazione

$$v = \frac{1}{n_j} \frac{d[J]}{dt} \quad (2.4)$$

dove n_j è uguale al coefficiente stechiometrico della specie J . Per convenzione, n_j è positivo se J è un prodotto mentre n_j è negativo se J è un reagente della reazione in esame. Con il termine *molecolarità* di una reazione si definisce il numero di molecole dei reagenti che appaiono nell'equazione stechiometrica. Così, la reazione 2.1 è una reazione bimolecolare, mentre, per esempio la reazione



con velocità di reazione pari a

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \quad (2.6)$$

risulta essere una reazione trimolecolare.

2.2.1 Dipendenza della velocità dalle concentrazioni

Il modo con cui la velocità di reazione varia con le concentrazioni dei reagenti può essere indicato stabilendo l'*ordine di reazione*. Infatti, è stato riscontrato *sperimentalmente* che la velocità di reazione è proporzionale alla a-esima concentrazione del reagente A , alla b-esima concentrazione del reagente B , etc., secondo l'equazione

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.7)$$

L'*ordine totale della reazione* corrisponde a $n = a + b + c + \dots$. Si dice inoltre che una tale reazione è del a-esimo ordine rispetto ad A , del b-esimo ordine rispetto a B ; questi sono detti *ordini parziali di reazione*. Nell'equazione 2.7 è presente il coefficiente k ; si tratta della costante di velocità. Generalmente le costanti di velocità sono indipendenti dalla concentrazione ma sono abbastanza sensibili alla temperatura. Tale dipendenza viene espressa nella forma

$$k(T) = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (2.8)$$

dove T è la temperatura assoluta, R è la costante universale dei gas. Il parametro A è un fattore pre-esponenziale e E è l'energia di attivazione. Questa legge prende il nome di legge di Arrhenius.

Vale la pena precisare che l'ordine di reazione è dunque una quantità strettamente sperimentale e fornisce unicamente informazioni su come la velocità dipende dalla concentrazione, da non confondere perciò col concetto teorico di molecolarità, relativa al numero di molecole che prendono parte ad una reazione elementare. Ordine e molecolarità coincidono solo nel caso di *reazioni elementari*, ossia reazioni che avvengono in un unico stadio [24].

(0)	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$v = k_0[H_2][O_2]$
(1)	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$v = k_1[OH][H_2]$
(2)	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$v = k_2[H][O_2]$
(3)	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$v = k_3[O][H_2]$
(4)	$H \rightarrow 1/2H_2$	$v = k_4[H]$

Tabella 2.1: steps elementari per la reazione idrogeno-ossigeno

2.2.2 Equazioni di velocità per la reazione complessiva

Le equazioni cinetiche per la reazione complessiva si ottengono combinando le velocità delle singole reazioni elementari. Ad esempio, un meccanismo accettabile per il sistema idrogeno-ossigeno coinvolge i seguenti passi elementari

In tutti questi casi la velocità dei singoli steps viene derivata dalla legge di azione di massa ed è definita come il tasso di consumo dei reagenti. A questo punto si procede con la definizione delle equazioni cinetiche. Consideriamo ad esempio la velocità di variazione della concentrazione del radicale idrossile, $d[OH]/dt$. Due radicali OH vengono prodotti nel passo (0) e uno rispettivamente nei passi (2) e (3), mentre uno viene rimosso nel passo (1). L'equazione cinetica diventa quindi:

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2k_0[H_2][O_2] - k_1[OH][H_2] + k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] \quad (2.9)$$

Equazioni simili possono essere ricavate per le specie presenti nella reazione. Per le leggi della conservazione della massa, possiamo esprimere le concentrazioni di alcune specie in funzione di quelle note e poter quindi ridurre il problema ad un sistema di equazioni, le cui componenti sono meno delle specie presenti nel sistema; nel caso del sistema idrogeno-ossigeno, ad esempio, abbiamo 6 specie implicate ma, poiché possiamo definire due condizioni di conservazione (concentrazione totale di idrogeno e di ossigeno), possiamo studiare il meccanismo definendo solo 4 equazioni cinetiche.

2.3 Non-linearità

Si consideri la reazione generica



dove

$$v = k[A][B] \quad (2.11)$$

In molti studi cinetici volti alla determinazione della costante di velocità k , la concentrazione di uno dei reagenti (ad esempio B) è in grande eccesso rispetto all'altra; in questo modo si può considerare costante la concentrazione del reagente in eccesso e ottenere una reazione di *pseudo-primo ordine*, e l'eq. 2.11 diventa:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.12)$$

Questo è l'unico esempio di sistema lineare nella cinetica chimica. Tutti i processi non del primo ordine sono non-lineari e quindi la non-linearità è la regola piuttosto che

l'eccezione. Il significato della non-linearità è facilmente visualizzabile se si riporta su assi la variazione della velocità di reazione in funzione della quantità $[A]_0 - x$, dove $[A]_0$ è la concentrazione iniziale di A e x è la concentrazione di A scomparsa al tempo t . Questa è correlata alla concentrazione istantanea del reagente di cui si sta controllando l'evoluzione in modo tale che x vari tra 0 (all'inizio della reazione) e 1 (al completamento della stessa). Per la reazione sopra si può scrivere

$$v = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} \quad (2.13)$$

La velocità di reazione si può allora esplicitare come

$$v = k([A]_0 - x) \quad (2.14)$$

La relazione assume una forma lineare. Se non si assume B in grande eccesso, per cui non valgono le condizioni di pseudo-primo ordine, la velocità di reazione è espressa dalla

$$v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.15)$$

e la forma della relazione è di tipo parabolico (fig. 2.1).

$$v = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} = k([A]_0 - x)^2 \quad (2.16)$$

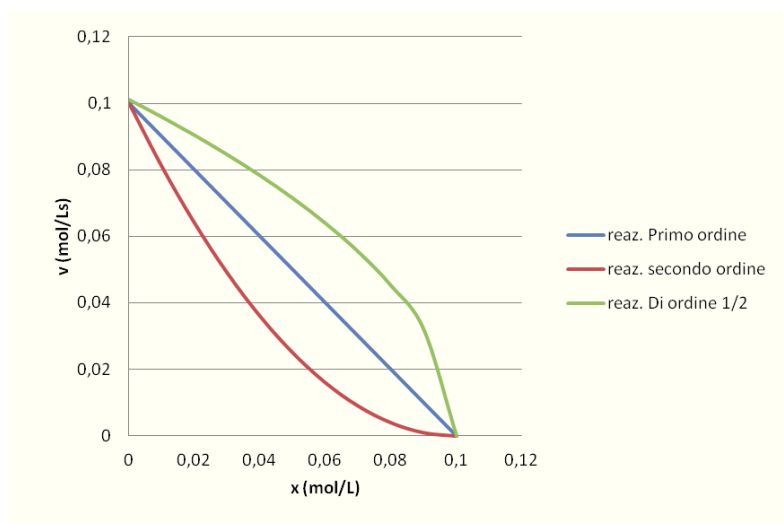


Figura 2.1: variazione della velocità di reazione in funzione di x

2.4 Autocatalisi

La nonlinearità da sola è di scarso interesse, ma diventa interessante quando la chimica di un processo permette la cosiddetta *retroazione*. Questo fenomeno si manifesta nel momento in cui i prodotti degli ultimi passi del meccanismo influenzano la velocità delle prime reazioni (e quindi la velocità della propria 'produzione'). Ciò

può avvenire sia nella forma di retroazione positiva (*autocatalisi*) che di retroazione negativa (*autoinibizione*). Numerosi esempi di retroazione sono noti in reazioni di vario genere: processi di combustione e di isomerizzazione, reazioni redox, processi di ossidazione parziale gas-liquido, catalisi eterogenea gas-solido, elettrodissoluzione e corrosione solido-liquido, processi biologici come reazioni enzimatiche, conduzione nervosa, etc. Le curve illustrate nella figura 2.1, mostrano un andamento decrescente di tipo monotono al crescere del parametro x . Questi sistemi presentano un massimo di velocità all'inizio della reazione e un decremento parallelo al consumo di reagenti, per cui vengono definite reazioni decelerate. Esistono reazioni dette reazioni accelerate o autoaccelerate, in cui pur presentando una cinetica di reazione non-lineare, si assiste ad un iniziale incremento della velocità di reazione, che raggiunge un massimo e una caduta a zero quando x tende a 1. Questo genere di reazioni chimiche prendono il nome di *reazioni autocatalitiche*; le più comuni sono:

- Autocatalisi quadratica $A + B \rightarrow 2B$ dove $v = K_q ab$
- Autocatalisi cubica $A + 2B \rightarrow 3B$ dove $v = K_c ab^2$

L'autocatalisi è un fenomeno abbastanza comune nei processi chimici e, di per sè, non conduce necessariamente a comportamenti oscillanti nelle reazioni chimiche. Affinchè un sistema chimico possa presentare un comportamento oscillante sono necessarie (ma non sufficienti) le seguenti condizioni:

- il sistema deve essere lontano dall'equilibrio.
- il sistema deve poter essere descritto attraverso equazioni non lineari.

In molti casi però l'autocatalisi è intimamente connessa alla non-linearità nelle oscillazioni chimiche; per poter illustrare in dettaglio la condizione, nota come *bistabilità* è necessario prima introdurre il concetto di *analisi di stabilità*.

2.5 Analisi di stabilità

Per analizzare il comportamento dinamico di un sistema chimico, è essenziale conoscerne il suo andamento asintotico o a lungo termine, in modo da essere in grado di caratterizzare la sua evoluzione nel tempo. Molti sistemi chimici arrivano ad uno stato in cui le concentrazioni delle specie non cambiano per un lungo periodo di tempo, altri sono in grado di mantenersi indefinitamente uno stato in cui le concentrazioni variano periodicamente altre ancora tendono ad uno stato in cui le concentrazioni variano aperiodicamente. La nostra attenzione si concentrerà su sistemi indipendenti dal tempo o *stati stazionari*, seppure gli stessi concetti potranno essere applicati a sistemi che variano nel tempo, in maniera periodica o aperiodica.

Per avere informazioni sugli stati stazionari di un sistema chimico, il primo passo consiste nel trovare le concentrazioni delle specie che fanno sì che si annullino le derivate temporali nelle equazioni di velocità (sezione 2.2). Per esempio, se il sistema in esame si trova in uno stato stazionario e viene sottoposto ad una piccola perturbazione, che potrebbe essere una piccola aggiunta o rimozione di uno dei reagenti, ci si può chiedere se il sistema ritornerà allo stato originale o evolverà verso un altro comportamento asintotico, cioè se il sistema è *stabile*.

Uno degli strumenti di base della dinamica non lineare applicata alla chimica è l'*analisi di stabilità*, ossia lo studio di come sistema risponde ad una perturbazione

infinitesimale, per una data soluzione alle equazioni di velocità che lo descrivono. Se il nostro sistema è *chiuso*, cioè non può scambiare né energia né materia con l'ambiente circostante, come ad esempio una reazione che avviene in un becker (in condizioni termostate), si può dimostrare che l'unico stato stabile è lo stato di equilibrio, stato che il sistema dovrà prima o poi raggiungere. A questo punto, perturbando leggermente il sistema, con l'aggiunta di piccole quantità di reagenti e/o prodotti, il sistema ritornerà all'equilibrio. In questo caso si dice che l'equilibrio chimico è *globalmente stabile*. Per ottenere un comportamento più interessante, è necessario lavorare in un *sistema aperto* cioè, un sistema che può scambiare materia e/o energia con l'ambiente circostante. Una via per far avvenire una reazione chimica in condizioni più vicine possibili ad un sistema aperto è tramite l'utilizzo di un reattore che sia in grado di pompare continuamente reagenti nel sistema e contemporaneamente eliminarne i prodotti, in modo da mantenere il volume costante. Tale apparato è noto come un *reattore a flusso e agitazione continua CSTR*, (*Continuous-flow Stirred Tank Reactor*) [21, 81]. Il CSTR ha svolto un ruolo importante nella chimica non lineare, poiché per mezzo del suo utilizzo è stato possibile studiare approfonditamente gli aspetti più vari e reconditi delle reazioni oscillanti; fortunatamente, per molte di queste reazioni come ad esempio la reazione , il raggiungimento dell'equilibrio è abbastanza lento in un ampio intervallo di concentrazione dei reagenti e quindi gli andamenti oscillanti possono persistere per molto tempo anche in un becker: cosicché anche un sistema chiuso può, per i nostri scopi, essere considerato alla stregua di un sistema aperto.

Nell'Appendice (A.2) è trattato il Principio della stabilità lineare in termini matematici, in modo da acquisire gli strumenti necessari da applicare alle equazioni cinetiche delle reazioni oscillanti; attraverso tali strumenti sarà possibile avere un specifico e differenziato dell'analisi di stabilità lineare su sistemi a diverse dimensionalità.

2.6 Bistabilità

Si consideri un sistema chimico costituito dalla reazione autocatalitica irreversibile



se la costante di velocità è pari a k_c , e $a = [A]$, $b = [B]$, in base alla 2.4

$$\frac{da}{dt} = k_c ab^2 \quad (2.18)$$

Si supponga che la reazione avvenga all'interno di un reattore CSTR, avente volume V , [ml]. Si assuma quindi di far fluire in ingresso una soluzione di concentrazione a_0 , con una velocità del flusso F espressa in [ml/s] e che la quantità q è pari al volume totale di fluido che entra e/o esce dal reattore, [ml · s⁻¹]. Si definisce tempo di residenza t_{res}

$$t_{res} = \frac{V}{q} \quad (2.19)$$

la quantità di tempo medio che una molecola trascorre nel reattore, espressa in [s] e tempo di residenza reciproco k_0 l'inverso del tempo di residenza $1/t_{res}$ [s⁻¹].

Per mantenere il volume del reattore costante è necessario rimuovere continuamente la soluzione. Pertanto, il flusso rimuoverà non solo il prodotto della reazione B , ma anche parte di A che non ha reagito. La variazione nella concentrazione del reagente A pertanto sarà determinata dalla velocità della reazione chimica, (2.18), e dalla differenza tra la velocità del flusso in ingresso e di quello in uscita. Le equazioni del bilancio di massa sono

$$\frac{dn_A}{dt} = qa_0 - qa - Vk_c ab^2, \quad \frac{dn_B}{dt} = qb_0 - qb + Vk_c ab^2 \quad (2.20)$$

Dividendo tutto per il volume V si ottiene la velocità del flusso netto delle specie a , b all'interno del reattore

$$\frac{da}{dt} = \frac{(a_0 - a)}{t_{res}} - k_c ab^2, \quad \frac{db}{dt} = \frac{(b_0 - b)}{t_{res}} + k_c ab^2 \quad (2.21)$$

Dalle equazioni per la conservazione della massa

$$a + b = a_0 + b_0 \quad (2.22)$$

e sostituendo nell'eq. 2.23 si ottiene

$$\frac{da}{dt} = \frac{(a_0 - a)}{t_{res}} - k_c a(a_0 + b_0 - a)^2 \quad (2.23)$$

poiché $k_0 = \frac{1}{t_{res}}$, l'eq. 2.23 si può riscrivere come:

$$\frac{da}{dt} = k_0(a_0 - a) - k_c a(a_0 + b_0 - a)^2 \quad (2.24)$$

Per trovare gli stati stazionari del sistema, è necessario uguagliare l'eq. (2.20) a 0:

$$k_0(a_0 - a_{ss}) - k_c a_{ss}(a_0 + b_0 - a_{ss})^2 = 0 \quad (2.25)$$

Così, gli stati stazionari a_{ss} corrispondono alle soluzioni dell'equazione cubica 2.25. Le quantità fisiche in gioco (concentrazione, flusso, velocità, etc.), indicano che il nostro interesse è volto esclusivamente a soluzioni reali positive.

Una maniera per studiare gli stati stazionari della (2.20) può essere quella di analizzare quest'ultima graficamente attraverso un diagramma, nel quale vengono rappresentati il flusso netto entrante nel reattore e la velocità della reazione chimica in funzione della concentrazione di a . Perciò possiamo suddividere l'equazione in due parti, chiamando $L = k_0(a_0 - a)$ (velocità del flusso), e $R = k_c a(a_0 + b_0 - a)^2$ (velocità di reazione). I risultati sono riportati in figura 2.2.

Analizzando le equazioni L e R , si nota che la pendenza di L varia al variare di k_0 e quindi dalla velocità del flusso, mentre R rimane invariata poiché k_c e a_0 rimangono costanti. Perciò, agendo sulla velocità del flusso si possono ottenere diverse situazioni (figura 2.3):

L e R si intersecano in un solo punto: il sistema ha un solo stato stazionario. Se L e R si intersecano in tre punti (le tre radici dell'equazione cubica), il sistema ha tre

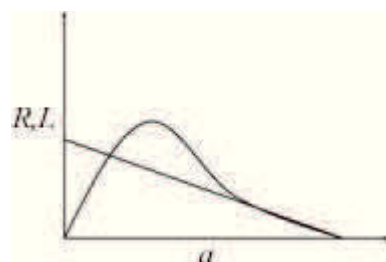


Figura 2.2: diagrammi di flusso per l'autocatalisi cubica

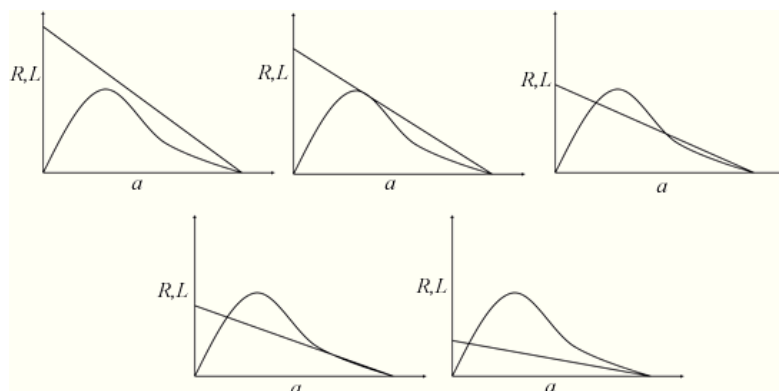


Figura 2.3: diagrammi di flusso per l'autocatalisi cubica

stati stazionari. La condizione di tangenza di L e R corrisponde a due stati stazionari, con due radici dell'eq. 2.23 coincidenti. Se L e R si incontrano solo in punto allora significa che la velocità del flusso è troppo bassa rispetto alla velocità della reazione e quindi l'unico stato stazionario possibile è quello in cui la specie a non ha reagito.

Se si riporta in un grafico la quantità a_{ss}/a_0 in funzione di K_0 , tenendo conto degli stati stazionari ricavati dalla figura 2.3, si ottiene il seguente andamento:

Il fenomeno descritto è noto come *bistabilità* [29]. Le linee continue in figura 2.4 indicano rami stabili, mentre la linea tratteggiata è un ramo instabile degli stati stazionari. Il ramo inferiore è chiamato *ramo termodinamico*: esso si estende dal punto di equilibrio termodinamico a quello con velocità del flusso nulla. *Il ramo superiore o del flusso* è invece accessibile solo con un'elevata velocità del flusso. Generalmente, la composizione delle specie allo stato stazionario sul ramo di equilibrio è simile a quello dei prodotti, mentre gli stati sul ramo del flusso sono più simili a quelle dei reagenti in entrata.

Da quanto osservato finora si intuisce che la bistabilità è correlata all'autocatalisi e intimamente connessa con gli andamenti oscillanti [22]. Facendo riferimento alla figura 2.4 si possono fare le seguenti considerazioni: quando il flusso di a nel reattore è basso, la produzione di b è contenuta e il sistema si trova nel ramo termodinamico; aumentando il flusso gradualmente, la produzione di b aumenterà anch'essa, ma lentamente. Quando il flusso di a raggiunge un valore critico, si ha un brusco aumento della produzione di b che causa una transizione netta al ramo del flusso. Un ulteriore aumento del flusso di a comporta ora un modesto aumento della produzione di b . Se ora la concentrazione di b diminuisce e contemporaneamente si raggiunge un secondo valore critico di a , il sistema salta repentinamente al ramo termodinamico. Va precisato che nessuno dei

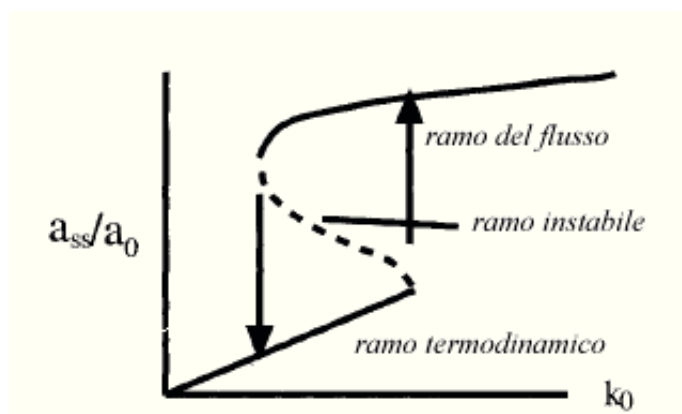


Figura 2.4: bistabilità: ramo termodinamico e ramo del flusso

due stati stazionari costituisce uno stato di equilibrio nel senso termodinamico ma ne sono ben lontani; inoltre, le concentrazioni di a e b sono la conseguenza del continuo afflusso di a e del deflusso di b dal reattore.

2.6.1 Analisi della stabilità per una reazione autocatalitica

In base a quanto illustrato nella sezione precedente, è possibile determinare se lo stato stazionario è stabile o meno, ossia se una piccola perturbazione, come per esempio l'aggiunta di una piccola quantità di reagente o di prodotto, farà sì che il sistema resti nello stesso stato o si muova verso un altro stato stazionario. In base a quanto formalizzato nella sezione precedente, ciò si può determinare calcolando lo *Jacobiano*, J :

$$J = \frac{\partial(da/dt)}{\partial a} \quad (2.26)$$

calcolato nello stato stazionario a_{ss} . Così, se J è negativo (da/dt diminuisce con l'aumentare di a), significa che una perturbazione infinitesima dello stato stazionario decadrà, cioè il sistema tende a rimanere nello stesso stato (il sistema è *stabile*); viceversa, se $J > 0$ (da/dt aumenta con l'aumentare di a) allora il sistema ha la tendenza ad allontanarsi dallo stato stazionario in cui si trova, ciò è indice di instabilità. Calcolando lo Jacobiano per l'equazione 2.25, si ottiene

$$J = k_0 - k_c(a_0 + b_0 - a)(a_0 + b_0 - 3a) \quad (2.27)$$

Nel caso che il sistema si trovi per esempio, in un opportuno intervallo di valori scelti, in cui si hanno tre stati stazionari e quindi tre punti fissi; sostituendo all'equazione sopra le soluzioni si trova, in base allo studio della stabilità, che il punto fisso compreso tra i due esterni è instabile ($J > 0$), mentre gli altri due punti fissi sono stabili ($J < 0$). Nella figura 2.5 i pallini neri rappresentano i punti fissi stabili, mentre il pallino vuoto quello instabile.

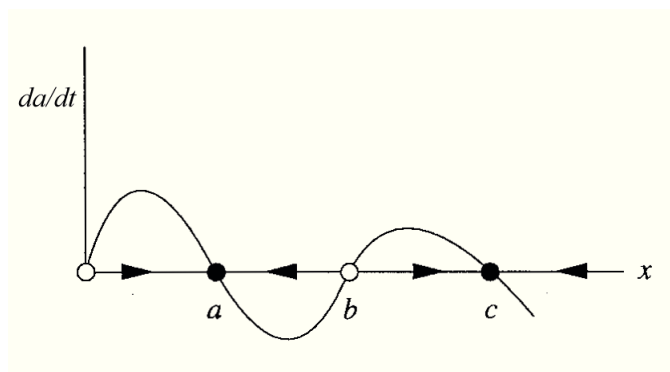


Figura 2.5: punti fissi per una reazione autocatalitica cubica

2.7 Nascita delle oscillazioni chimiche

Un sistema chimico bistabile come quello descritto in precedenza (eq. 2.17), può per l'appunto trovarsi in due condizioni di stabilità, ossia nel ramo termodinamico o in quello del flusso; tuttavia, essendo un sistema monodimensionale non può da solo dar luogo ad alcuna oscillazione chimica. Difatti, come ampiamente illustrato nelle sezioni precedenti, lo spazio delle fasi per tale sistema è monodimensionale, conseguentemente l'unico sottoinsieme invariante compatibile è un punto fisso, la cui dimensionalità è zero. Per poter avere sistemi che diano luogo ad oscillazioni è necessario che lo spazio delle fasi sia almeno bidimensionale. Per giustificare quest'ultima asserzione, si consideri la reazione autocatalitica 2.17 e si supponga di aggiungere al sistema una sostanza, che chiameremo c , in grado di reagire con la specie a ad una velocità relativamente lenta, cambiandone quindi la quantità disponibile. Si parla in questo caso di feedback positivo.

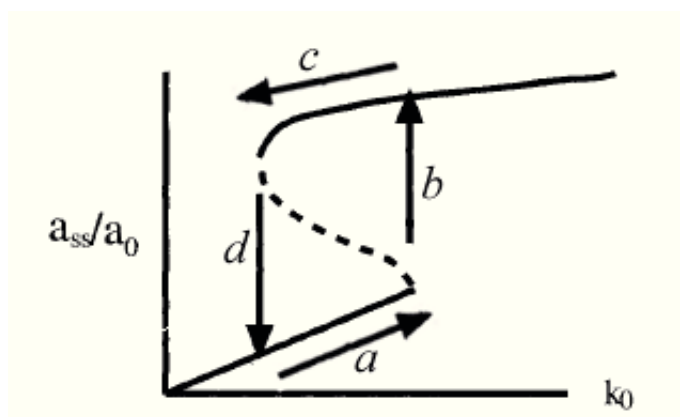


Figura 2.6: isteresi per un sistema chimico bistabile

Si immagini che il sistema sia mantenuto nello stato stazionario corrispondente al ramo del flusso, per mezzo di un flusso di a elevato (fig. 2.6-a). L'aggiunta di b abbassa la concentrazione di a fino a che questa non raggiunge il valore critico (fig. 2.6-b) e il sistema passa bruscamente nello stato stazionario che corrisponde al ramo termodinamico (fig. 2.6-c).

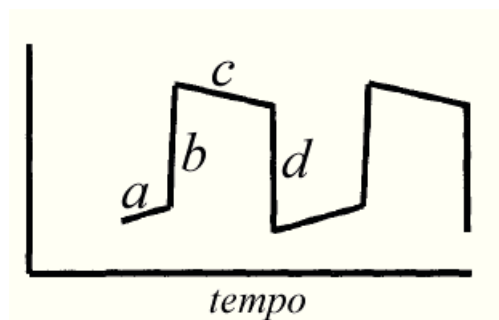


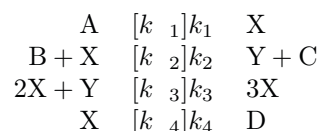
Figura 2.7: oscillazioni di un sistema chimico bistabile

Poiché la sostanza c rimuove meno a quando il sistema si trova in quest'ultimo stato stazionario, la concentrazione effettiva di a cresce fino a raggiungere il punto critico che fa saltare bruscamente il sistema nello stato stazionario superiore (fig. 2.6-d). Il sistema percorre un ciclo (isteresi) evidenziato dalle frecce nella figura 2.6. In pratica, c ha la stessa funzione di regolatore di flusso per la sostanza a . In figura 2.7 sono riportate le oscillazioni corrispondenti all'isteresi relativa al sistema in esame; tali variazioni sono dovute alle oscillazioni del sistema da uno stato stazionario all'altro.

2.7.1 Il modello *Brusselator*

Il modello *Brusselator* (o modello trimolecolare) è stato il primo modello che ha mostrato oscillazioni chimiche; esso è stato proposto per la prima volta da Prigogine e Lefever [46] nel 1968. Il Brusselator è un modello perfettamente accettabile per lo studio dei processi cooperativi nella cinetica chimica; esso ha un po' lo stesso ruolo di modelli come l'oscillatore armonico, oppure il modello di Heisenberg per il ferromagnetismo, entrambi usati per spiegare le caratteristiche di base dei sistemi descritti dalla meccanica classica o quantistica.

Nel Brusselator, l'unica sorgente di non linearità è data dalla sintesi autocatalitica della specie X , secondo la sequenza di reazioni sotto condizioni di sistema aperto:



Trascurando le reazioni inverse e ponendo $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$:

$$\begin{aligned}
 \frac{dX}{dt} &= A - (B + 1)X + X^2Y \\
 \frac{dY}{dt} &= BX - X^2Y
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

dove possiamo porre

$$F_X = A - (B + 1)X + X^2Y$$

e

$$F_Y = BX - X^2Y$$

La soluzione stazionaria può essere facilmente valutata ponendo $d\mathbf{F}/dt = 0$. Nel nostro caso ponendo F_X e F_Y uguali a 0 e risolvendo il sistema si ottiene un singolo punto fisso $\mathbf{X}_s = (A, B/A)$. Scegliendo questo punto come riferimento si può calcolare direttamente il termine $\mathcal{L}(\omega)$ e $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu)$.

Applicando l'equazione (A.28) si ottiene

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} B-1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \frac{B}{A}x^2 + 2Axy + Ay^2 \\ -\frac{B}{A}x^2 - 2Axy - Ay^2 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

Per analizzare la stabilità si calcola quindi il determinante Jacobiano

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial(dX/dt)}{\partial X} & \frac{\partial(dX/dt)}{\partial Y} \\ \frac{\partial(dY/dt)}{\partial X} & \frac{\partial(dY/dt)}{\partial Y} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

si ottengono gli autovalori della matrice, i cui valori sono dati dalla matrice L :

$$\det \begin{vmatrix} B-1-\omega & A^2 \\ -B & -A^2-\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2.32)$$

da cui si ricava l'equazione caratteristica per i punti di equilibrio

$$\omega^2 + (A+1-B)\omega + A^2 = 0 \quad (2.33)$$

le cui soluzioni sono

$$\omega_{\pm} = 1/2\{B - A^2 - 1 \pm \sqrt{(B - A^2 - 1)^2 - 4A^2}\} \quad (2.34)$$

Si osserva dall'eq. 2.34 che, mentre la traccia

$$T(J) = -A^2 + B - 1$$

può essere sia positiva che negativa, il determinante

$$\Delta(J) = A^2$$

è sempre positivo; la stabilità degli stati stazionari dipenderà perciò solo dal segno della traccia. Al variare di a e/o b , quando la traccia attraverserà lo zero, il comportamento degli stati stazionari cambierà e si avrà una biforcazione. Se

$$B > A^2 + 1 \quad (2.35)$$

il solo stato stazionario possibile è instabile, così per il teorema di *Poincarè-Bendixson* il sistema può oscillare o esplodere. Essendo confinato in una regione finita nello spazio delle fasi $a-b$, il sistema può avvicinarsi asintoticamente allo stato stazionario o oscillare periodicamente.

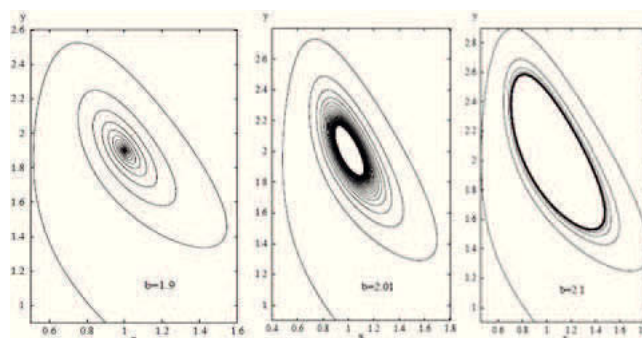


Figura 2.8: traiettoria del Brusselator nello spazio delle fasi per $a = 1$

2.8 Il modello termocinetico

Nelle sezioni precedenti si è discusso ampiamente delle reazioni oscillanti nei quali la *driving force* che rende le rende possibili è essenzialmente un feedback di tipo cinetico e/o chimico, in condizioni isoterme. Un altro tipo di sistema in grado di dar luogo ad oscillazioni è il *modello termocinetico*.

I primi studi sul modello termocinetico sono stati effettuati dal chimico russo Sal'nikov [86, 87] verso la fine degli anni '40; Egli condusse degli studi osservando il verificarsi del ciclico raffreddamento e riscaldamento della fiamma nell'ossidazione di alcuni idrocarburi. La corretta descrizione di questo fenomeno è stata sviluppata circa 20 anni più tardi da Gray e Yang [15, 32]. Modello Sal'nikov riveste tuttora un notevole interesse nel settore poichè fornisce un esempio di oscillazioni chimiche in condizioni non isoterme, piuttosto semplice da studiare ed analizzare in profondità.

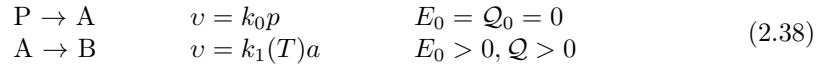
Lo schema cinetico [88, 89] della reazione consiste in due reazioni consecutive del primo ordine, in cui il Reagente iniziale P viene convertito nel prodotto finale B attraverso l'intermedio di reazione A ; il feedback è fornito dall'accoppiamento termico tra l'aumento della temperatura della miscela reagente che porta ad un aumento locale della costante di velocità della reazione. Lo schema è il seguente:



nel modello si assume che il secondo step sia esotermico ($\Delta H_1 < 0$), cosicchè la costante k_1 sia funzione della temperatura, secondo la legge di Arrhenius

$$k_1(T) = Ae^{(-E/RT)} \quad (2.37)$$

dove E è l'energia di attivazione e T è la temperatura locale. Per semplificare il modello, si assume inoltre che la il primo step sia termo-neutrale ($\Delta H_0 \approx 0$) e quindi k_0 sia indipendente dalla temperatura. Assumendo che $Q = -\Delta H_1$, il modello termocinetico può essere riscritto nella seguente forma:



in questo modo, la costante $k_1(T)$ è funzione della temperatura. Si immagini di avere una soluzione del reagente iniziale sotto agitazione, contenuta in un reattore con volume V e immerso in un bagno termico a temperatura T_a ; la temperatura all'interno del reattore è indicata con T e sarà maggiore di T_a a causa dell'esotermicità della reazione. Le equazioni del bilancio di massa e dell'energia del sistema sono:

$$\begin{array}{ll} \frac{dp}{dt} & = -k_0 p & (1) \\ \frac{da}{dt} & = k_0 p - k_1(T)a & (2) \\ (V\sigma c) \frac{dT}{dt} & = QV k_1(T)a - S\chi(T - T_a) & (3) \end{array} \quad (2.39)$$

In questo modello il feedback è rappresentato dall'accoppiamento termico nella forma $k_1(T)$. Un aumento della temperatura T fa aumentare il valore di k_1 e quindi la velocità della produzione del calore. La non-linearità è perciò introdotta nel modello dall'equazione 2.37.

Un esempio di modello termocinetico [73] è riportato di seguito: le condizioni iniziali per il modello sono:

$$\begin{array}{ll} p(t=0) = p_0, & a(t=0) = 0, \\ b(t=0) = 0, & T(t=0) = T_a \end{array} \quad (2.40)$$

L'integrazione dell'eq. 2.39-(1), ha come risultato:

$$p(t) = p_0 e^{-k_0 t} \quad (2.41)$$

cioè la concentrazione del reagente iniziale p decresce monotonicamente nel tempo. Per quanto riguarda il bilancio di massa, sostituendo l'eq. 2.41 nella 2.39-(2), si ottiene:

$$da/dt = k_0 p_0 e^{-k_0 t} - k_1(T)a \quad (2.42)$$

mentre il bilancio dell'energia è riportato di seguito secondo lo schema

$$(V\sigma c)\frac{dT}{dt} = QVk_1(T)a - S\chi\Delta T \quad (2.43)$$

velocità di scambio
generazione
perdita

le quantità fisiche utilizzate nel modello sono espresse in tabella 2.2:

σ	densità della miscela del reagente	$[kgm^{-3}]$
c	calore specifico	$[JK^{-1}kg^{-1}]$
S	superficie del reattore	$[m^2]$
χ	coefficiente di trasferimento del calore	$[Wm^{-2}K^{-1}]$
Q	esotermicità della reazione	$[kJmol^{-1}]$

Tabella 2.2: grandezze utilizzate nel modello termodinamico

Come esempio di modello, è utile riportare la decomposizione del del perossido di di-terzbutile $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$ in un becker di vetro, a bassa pressione; i valori delle grandezze fisiche utilizzare, sono in tabella 2.3, mentre le simulazioni della variazione dell'intermedio a e della temperatura T sono schematizzate nella figura 2.9.

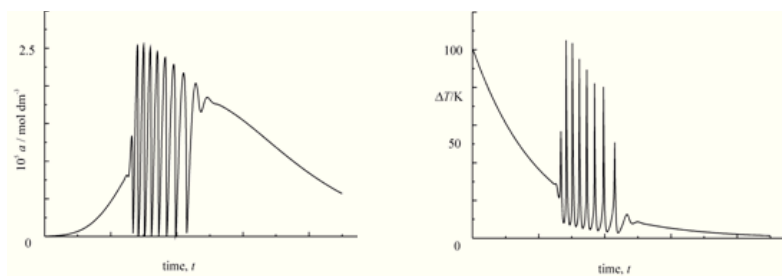


Figura 2.9: simulazione del modello termocinetico della decomposizione di $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$

V	volume	$1,0 dm^3$
S	superficie	$5,0 dm^2$
T_a	temperatura ambiente	$400 K$
E	energia di attivazione	$166 kJmol^{-1}$
$c\sigma$	capacità termica per unità di vol.	$150 JK^{-1}m^{-3}$
χ	coeff. trasferm. di calore per spuerficie	$30 Wm^{-2}K^{-1}$
Q	esotermicità della reazione	$400 kJmol^{-1}$
p_0	concentrazione iniziale	$3 \times 10^{-3} moldm^{-3}$
k_0	costante di velocità	$0,1 s^{-1}$
$k_1(T_a)$	costante di velocità	$0,5 s^{-1}$
t_n	tempo di raffreddamento newtoniano	$0,1 s$
c_{ref}	concentrazione di riferimento	$6 \times 10^{-5} moldm^{-3}$
ε	quantità adimensionale	10^{-2}
κ	quantità adimensionale	$0,005$
μ_0	quantità adimensionale	$0,5$
γ	quantità adimensionale	$1/50$

Tabella 2.3: grandezze utilizzate nel modello termocinetico per la decomposizione di $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$

Capitolo 3

Il vettore energetico Idrogeno

I problemi che affliggono l'attuale sistema energetico mondiale sono vari; tra i più importanti possiamo citare l'esaurimento dei combustibili fossili e le modifiche all'equilibrio ambientale del pianeta. Per questi motivi, il mercato dell'energia si sta spostando verso una composizione di combustibili caratterizzata dall'aumento della componente gassosa nel rapporto idrogeno/carbonio. seppur essendone ancora ben lontano, l'utilizzo di idrogeno puro nel sistema energetico è un obiettivo verso il quale le potenze mondiali stanno concentrando gran parte dei loro sforzi economici ed in termini di ricerca. L'opportunità che l'idrogeno offre per la soluzione di tali problemi permette di ottenere risultati ben maggiori rispetto al miglioramento dei rendimenti nei processi tradizionali. L'idrogeno infatti, se introdotto nel sistema basato sui combustibili fossili, consente di abbattere l'impatto ambientale locale dei combustibili e di ridurre quello globale, cosicché, qualora la produzione venisse effettuata a partire da fonti rinnovabili anche l'impatto globale ne trarrebbe enormi vantaggi.

3.1 L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico

L'idrogeno, insieme all'elio, è l'elemento più abbondante dell'Universo; sulla Terra, invece, si trova come gas solo in tracce (50 ppm in volume), a causa del valore relativamente basso della sua velocità di fuga dal nostro pianeta. L'idrogeno è attualmente considerato il miglior candidato come vettore energetico del prossimo futuro. Esso si propone come combustibile alternativo ai combustibili fossili, quindi punta a sostituirli nel loro utilizzo finale, ma non può sostituirli come fonte primaria di energia poiché non esiste in natura alcun giacimento di idrogeno. Per disporre di una qualsiasi quantità di idrogeno è necessario produrla a partire da altri composti spendendo energia (elettrica, termica, etc.) che deve quindi essere disponibile da una fonte a monte del processo di produzione. Una volta trasformata in idrogeno, l'energia può essere accumulata, trasportata e utilizzata con modalità vantaggiose o meno rispetto a quelle realizzabili con altri vettori energetici e proprio su tali vantaggi e svantaggi si misura la validità del vettore utilizzato. Attualmente l'idrogeno, a parità di energia risulta più costoso dei combustibili fossili e quindi non è utilizzato per scopi energetici; il suo utilizzo come combustibile alternativo non costituisce una soluzione diretta dei problemi di fabbisogno di energia, quale sarebbe ad esempio la scoperta di altri grandissimi giacimenti di petrolio o la realizzazione di centrali nucleari a fusione; tuttavia i benefici effettivi e potenziali che tale utilizzo può presentare sono molteplici e riguardano vari aspetti dell'ambito energetico ed ecologico. L'utilizzo di idrogeno puro, rispetto ai

combustibili convenzionali, ridurrebbe le emissioni di anidride carbonica, il cui effetto sull'ambiente appare come uno dei maggiori problemi ecologici del nostro secolo.

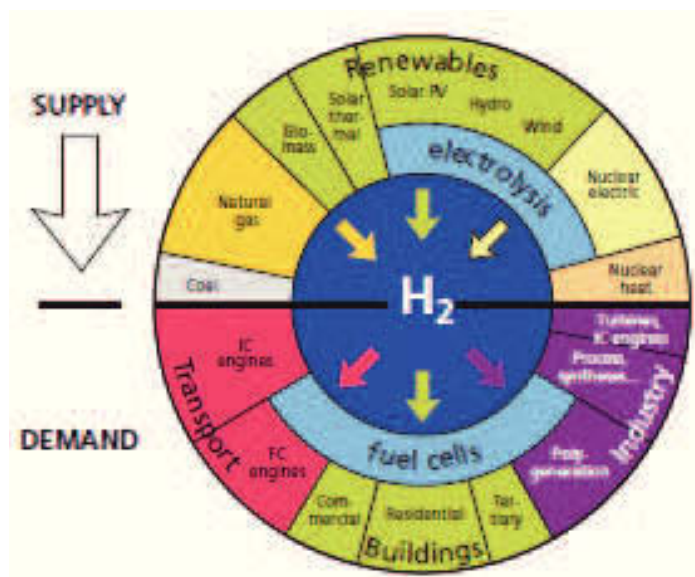


Figura 3.1: risorse ed applicazioni energetiche dell'idrogeno [16]

Il reale vantaggio dell'uso dell'idrogeno ci sarebbe solo nel caso in cui la sua produzione fosse priva di emissione di CO_2 , utilizzando sostanzialmente le varie forme in cui è convertita l'energia solare. La possibilità di immagazzinare mediante idrogeno l'energia proveniente da fonti primarie, quali l'eolico, il fotovoltaico l'idroelettrico e il solare termico, è connessa da un parte allo sviluppo di processi efficienti per la produzione dello stesso per via termica (termolisi e cicli termochimici) ed elettrochimica (elettrolisi) e dall'altra alla capacità di accumularlo. Parte da questo secondo punto la necessità di individuare un sistema di accumulo e trasporto dell'idrogeno che ne consenta una distribuzione semplice, economica, sicura e altamente capillare.

3.2 Generazione e immagazzinamento dell'idrogeno

Uno dei problemi più importanti nell'utilizzo dell'idrogeno come vettore di energia è legato al suo immagazzinamento, all'accumulo ed al trasporto, cercando quindi di minimizzare problemi di natura tecnico-economica. La sua produzione totale si aggira intorno a 500 miliardi di m^3/a ed è ottenuta per il 96% da fonti fossili (tabella 3.1). L'idrogeno può essere conservato e trasportato come gas ad alta pressione, come liquido a bassa temperatura e a pressione atmosferica o sotto forma di sostanze chimiche dove l'idrogeno è legato in modo stabile ma reversibile [2].

L'idrogeno si può immagazzinare ed accumulare in diversi modi ognuno dei quali ha i suoi vantaggi e svantaggi:

- gas compresso;
- gas liquefatto;
- in nanotubi di carbonio;

<i>PROVENIENZA</i>	$10^9 m^3/a$	%
Gas naturale	250	48
Petrolio	150	30
Carbone	90	18
Elettrolisi dell'acqua	20	4
<i>TOTALE</i>	500	100

Tabella 3.1: produzione mondiale di idrogeno

- in composti chimici.
- in idruri metallici;

Il metodo più semplice per immagazzinare l'idrogeno è la compressione in bombole, a temperatura ambiente ed a pressione compresa tra 150 e 200 bar. La densità minima raggiunta dai serbatoi in acciaio a 200 bar, è pari a 0,5 kWh/kg mentre la massima, pari a 2,15 kWh/kg, è raggiunta dai serbatoi in composito a 250 bar. La densità energetica dell'idrogeno gassoso si può incrementare aumentandone la pressione, ma in questo caso è necessario utilizzare serbatoi in materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio; inoltre i costi elevati e le problematiche relative alla sicurezza vanno fortemente a gravare su questo tipo di accumulo. Un altro modo per accumulare l'idrogeno è quello di renderlo liquefatto a -253 , ma la densità di energia risulta circa tre volte inferiore a quella della benzina (tabella 3.2). Inoltre, la progressiva perdita dell'idrogeno liquido per evaporazione (circa 1-2% al giorno) rende questo metodo piuttosto dispendioso (circa il 30% dell'energia contenuta nell'idrogeno liquefatto).

<i>COMBUSTIBILE</i>	Frazione pond. rispetto all' H_2	Stato in cond. amb.	Dens. di en. (kWh/Kg)	Dens. di en. (kWh/L)
Idrogeno	1	Gas	33,3	2,3-2,9
Metano	0,25	Gas	13,9	5,8
Etano	0,20	Gas	13,2	6,6
Propano	0,18	Gas(liquido)	12,9	6,3
Benzina	0,16	Liquido	12,3	8,6
Etanolo	0,13	Liquido	7,4	5,9
Metanolo	0,12	Liquido	5,5	4,4

Tabella 3.2: confronto tra idrogeno e combustibili convenzionali

Il metodo di accumulo in nanotubi di carbonio sembra consentire, a parità di peso, un maggior volume di idrogeno accumulato rispetto agli idruri metallici ed anche costi relativi inferiori. L' H_2 viene assorbito nei micropori di queste strutture, aventi diametro non superiore a 2 nm. I risultati ottenuti in termini di densità di energia volumetrica sono compresi nell'intervallo 4,2-6,0 kWh/L, con concentrazioni in peso di H_2 accumulato tra 70% e il 14%. La tecnologia appare promettente per le applicazioni mobili, anche se il meccanismo non è chiaro ed è difficilmente riproducibile. Al momento non esistono sistemi che possano essere sfruttati commercialmente. Se si pensa di immagazzinare l'idrogeno chimicamente, ovvero di trasportare un composto chimico che possa agevolmente essere trasformato in idrogeno a richiesta, si deve tenere conto di difficoltà oggettive, come le dimensioni degli impianti adatti al trasporto; inoltre, poiché qualsiasi combustibile fossile convenzionale (ad es. metano, benzina, metanolo)

può essere considerato come un vettore energetico, la produzione di CO_2 come prodotto secondario è un grave inconveniente. Perciò nell'ambito di questa analisi è utile far riferimento a composti chimici privi di ossigeno e carbonio quali l'idrazina NH_2-NH_2 , l'ammoniaca NH_3 , l'ammonio-borano NH_3-BH_3 e gli idruri. La produzione idrogeno da ammoniaca si effettua esponendo i suoi vapori alla presenza di un catalizzatore ad ossido di ferro a temperature superiori ai 700 . Il suo processo di produzione per contro, è molto costoso ed inoltre, il reforming necessita di temperature operative elevate. L'idrazina presenta, oltre i problemi già evidenziati per l'ammoniaca, anche problemi di tossicità. L'ammonio borano è un solido cristallino, stabile a temperatura ambiente, che inizia a rilasciare idrogeno se scaldato a 120-130 . La sua percentuale in peso di idrogeno, superiore al 19%, lo rende uno dei materiali con la più alta capacità teorica di immagazzinamento. Purtroppo, oltre il rilascio di idrogeno, il composto può subire altre reazioni di decomposizione dando origine ad ammoniaca, borani e borazine volatili. Sono in corso studi per cercare di sviluppare catalizzatori e condizioni di reazione che facilitino il rilascio controllato di idrogeno dal composto prevenendo la formazione di composti volatili e ceramici. Gli idruri metallici sono leghe capaci di assorbire idrogeno nello spazio interatomico. È possibile quindi, ponendo l'idruro metallico in polvere all'interno di contenitori, accumulare l'idrogeno allo stato solido. La produzione di idrogeno per mezzo di idruri, necessita di maggiori approfondimenti e viene perciò discussa nella sezione successiva [92].

3.3 Idrogeno da idruri metallici

Gli idruri che vengono utilizzati per produrre idrogeno sono essenzialmente di tre tipi: idruri alcalini (NaH , LiH , MgH_2 , CaH_2), boroidruri alcalini ($LiBH_4$ e $NaBH_4$) e alanati (AlH_3 , $LiAlH_4$, $NaAlH_4$). Nella figura 3.2 [108] vengono confrontati diversi tipi di idruri in relazione alla percentuale in peso di idrogeno immagazzinato dal composto o da miscele acqua/composto e al calore sviluppato durante l'idrolisi.

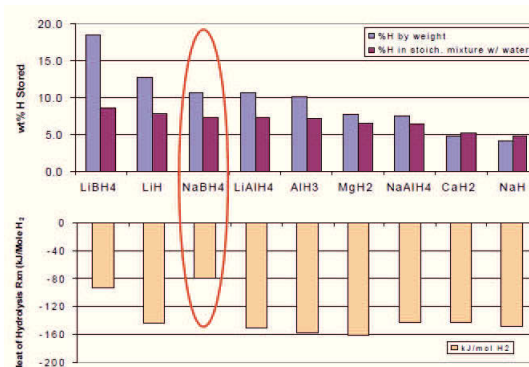
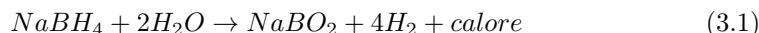


Figura 3.2: confronto tra diversi tipi di idruri

Come si evince dalla figura, il boroidruro di sodio è, rispetto agli altri idruri, molto interessante; difatti, questo sviluppa meno calore rispetto a tutti gli altri e possiede la termodinamica più favorevole, con una percentuale in peso di idrogeno di tutto rispetto e inferiore solo a LiH e al $LiBH_4$; Essendo questi due composti meno stabili e di conseguenza più difficili da manipolare, l' $NaBH_4$ si candida come idruro più utilizzato nell'immagazzinamento dell'idrogeno negli idruri metallici [3, 58, 116].

3.4 Proprietà del sodio-boroidruro

Il NaBH_4 è un sale bianco cristallino termicamente stabile ed igroscopico che si decompone per idrolisi secondo la reazione esotermica:



La velocità di decomposizione delle soluzioni acquose di boroidruro varia in funzione del pH e della temperatura: La 3.1 può quindi essere controllata variando l'acidità e/o la temperatura. La completa idrolisi di 1 grammo di boroidruro libera 2,374 litri di idrogeno in condizioni standard con una cinetica che in poco tempo rallenta per l'aumento del pH causato dalla formazione del sale basico metaborato.

L'utilizzo dei boroidruri alcalini non è recente: già dai primi anni '60 la NASA li aveva già adottati come additivi del combustibile per alimentare i razzi dello Shuttle pensando già da allora che il boroidruro di sodio avrebbe avuto possibilità di impiego come combustibile sia per usi militari che civili tra la fine del XX e l'inizio del XXI secolo.

Nel caso dei boroidruri alcalini l'idrogeno viene imprigionato nei legami chimici del boro e del metallo alcalino formando un sale. Una soluzione acquosa composta ad esempio al 50%p da boroidruro di sodio e 50%p da acqua fornirebbe, reagendo su un adatto catalizzatore, idrogeno con un rapporto energetico simile, in volume, alla benzina. Oltre l'idrogeno, l'altro prodotto della reazione suddetta è il borato di sodio NaBO_2 , un composto chimico naturale utilizzato comunemente nei detersivi e nelle colle che può essere ritrasformato nuovamente in boroidruro di sodio. Un altro vantaggio legato all'utilizzo del sodio-boroidruro è legato alla buona stabilità in ambiente basico di soluzioni di NaBH_4 e acqua; tale miscela risulta non infiammabile, non esplosiva ed inoltre non produce emissio-

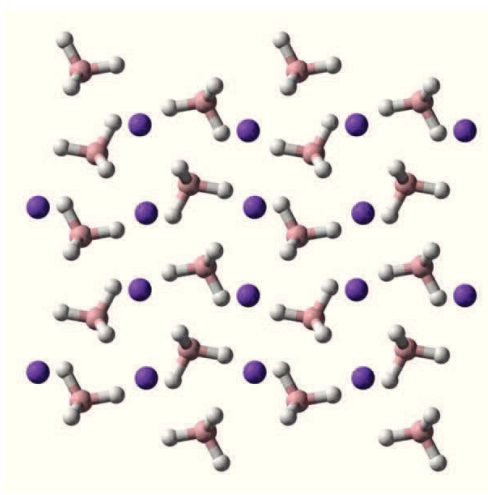
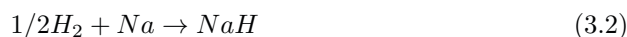
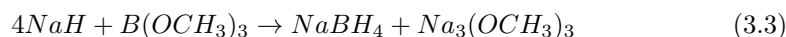


Figura 3.3: struttura dell' NaBH_4

ni inquinanti o sottoprodotti in grado di contribuire all'effetto serra. La sintesi del boroidruro si ottiene partendo da sodio metallico (il più economico dei metalli esistenti, 3,5 \$/kg) e idrogeno che reagiscono insieme per formare NaH secondo l'equazione



L'idruro di sodio reagisce a sua volta con il trimetilborato ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) per formare boroidruro e metanoato di sodio.



Sia il trimetilborato che il metanoato di sodio sono prodotti chimici a basso costo che possono tranquillamente essere riciclati nel corso del processo; dall'equazione 3.3 si osserva che per formare una mole di boroidruro di sodio sono necessarie 4 moli di NaH . Il costo commerciale attuale del boroidruro tuttavia non è pari a 4 volte quello

dell'idruro di sodio ma da sette a 11 volte maggiore, secondo il quantitativo (25-40 \$/Kg) [2]. Il costo del processo di produzione del NaH è sostanzialmente legato al costo dell'energia elettrica, poiché sia l'idrogeno che il sodio vengono prodotti per elettrolisi. L'accresciuto interesse nei confronti del boroidruro e dei processi di produzione ha già portato a risultati molto interessanti in rapporto alla riduzione del costo del sodio metallico. Recentemente, *Icelandic New Energy Ltd.*, *Millennium Cell (USA)* and *Technological Institute of Iceland* hanno collaborato con l'obiettivo di verificare un nuovo metodo per la produzione del sodio metallico, al fine di abbattere i costi netti per la produzione del sodio-boroidruro. In Italia, l'Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie *ENEA* è da tempo impegnata in un'attività esplorativa di ricerca volta ad affrontare il problema del controllo della cinetica di produzione dell'idrogeno dal $NaBH_4$ e della stabilità chimica di catalizzatori innovativi rispetto a quelli esistenti. Tali ricerche lasciano prevedere in un futuro prossimo la possibilità di produrre $NaBH_4$ con costi dell'ordine di 1\$/kg.

3.5 Il sodio-boroidruro come fonte di energia

Nella sezione precedente si è discusso ampiamente sul fatto che la crescente richiesta di energia dovrebbe essere soddisfatta da nuove fonti alternative, più sicure per l'ambiente. In questo contesto, l'idrogeno ha un grande potenziale come vettore di energia, in particolare come combustibile per numerose applicazioni [112] (fuel-cells, batterie, dispositivi elettronici, etc.)

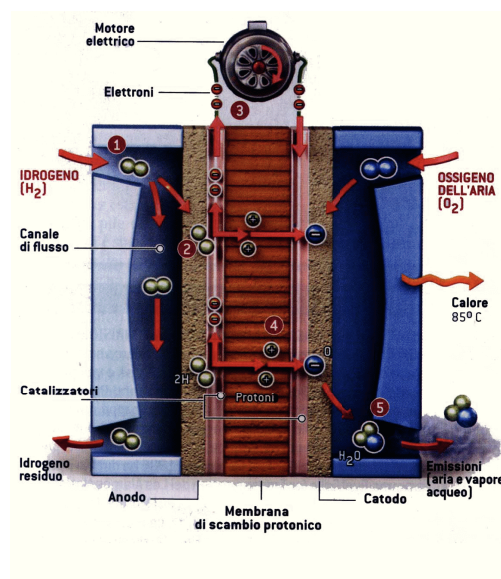


Figura 3.4: schema di una fuel-cell

temperatura di -253 . Un altro ostacolo, oltre quanto detto sulla sicurezza, è dato dal fatto che tali sistemi di stoccaggio aggiungono peso e volume molto maggiori rispetto alle tradizionali auto alimentate a petrolio; la sfida è quindi quella di realizzare energia stoccata in un sistema efficiente, sicuro e a basso costo. Una soluzione a ciò è quella di sostituire bombole di idrogeno liquido o gassoso con serbatoi di stoccaggio di

Attualmente, la ricerca sull'utilizzo dell'idrogeno in dispositivi meccanici ed elettronici ha assunto un ruolo dominante; basti pensare che tutte le principali case automobilistiche del mondo stanno sviluppando autovetture con motori a idrogeno. Queste, tramite particolari fuel-cells, sono in grado di combinare l'idrogeno ad elevato grado di purezza presente nel serbatoio con l'ossigeno presente nell'aria per produrre energia elettrica e vapore acqueo. Uno dei principali freni allo sviluppo di questa tecnologia, oltre al processo di produzione dell'idrogeno, oggi ancora economicamente dispendioso, è il fatto che l'idrogeno è facilmente infiammabile. Questo impone serbatoi con standard di sicurezza e progettuali molto più elevati rispetto a quelli tradizionali e quindi costi ancora proibitivi. Si pensi che nel caso dell'idrogeno liquido i serbatoi devono mantenere il carburante alla

sodio-boroidruro; l'idrogeno utilizzato dalle fuel-cell viene così reso disponibile tramite l'idrolisi controllata dell'idruro direttamente sul veicolo. Questa promettente tecnologia consente di ridurre drasticamente il volume dei sistemi di immagazzinamento dell'idrogeno, seppure siano presenti ancora numerosi problemi di natura tecnologica ed economica, legati appunto al peso ed al volume dei sistemi di stoccaggio; altri ostacoli da superare sono relativi all'efficienza energetica, alla durabilità, ma anche ai tempi e i sistemi di ricarica. Tuttavia, gli sforzi dei Paesi che stanno investendo sulle tecnologie ad *impatto zero*, lasciano pensare che nei prossimi 20 anni almeno il 25% dei veicoli sarà composto da auto ad idrogeno.

Nel settore delle micro-tecnologie, si stanno facendo altrettanti progressi [72, 77]; numerose Aziende hanno già messo in commercio pile ad idrogeno per dispositivi portatili (cellulari, computers, etc.). Per esempio, la *Horizon Fuel Cell Technologies* di Singapore [43] ha sviluppato una serie di batterie ricaricabili per applicazioni elettroniche attualmente in commercio, capaci di sostituire le classiche pile alcaline (fig. 3.5).



Figura 3.5: batteria ricaricabile *Hydrostik* della Azienda *Horizon Fuel Cell Technologies*

Da quanto illustrato e discusso in questo capitolo, si possono trarre alcune considerazioni: l'impiego dell'idrogeno come vettore può dare, in una prospettiva di medio-lungo termine, un contributo importante allo sviluppo di un sistema energetico sostenibile (riduzione delle emissioni, diversificazione delle fonti, etc.). Tuttavia, le barriere da superare, sia tecniche che non, sono numerose ed è necessario l'impegno di risorse ingenti e soggetti diversi, anche nel quadro di collaborazioni internazionali. Uno sforzo notevole è in atto nei maggiori Paesi industrializzati e collaborazioni sono in fase di avvio sia in ambito europeo che extraeuropeo per arrivare nei prossimi decenni ad abbattere drasticamente le emissioni di gas nocivi e sviluppare ulteriormente un'economia basata sulle energie alternative.

Parte II

Un nuovo oscillatore chimico: l'idrolisi del sodio-boroidruro

Capitolo 4

Siamo di fronte ad nuovo oscillatore chimico?

Il numero di oscillatori chimici noti è in rapida crescita, sia attraverso l'espansione di famiglie di oscillatori già noti, ma anche grazie alla scoperta di nuove famiglie. Per un lungo periodo di tempo, è risultato che solo gli ossi-alogeni hanno fornito una sufficiente varietà di stati di ossidazione accoppiata con la cinetica autocatalitica per generare oscillazioni chimiche; la reazione di Bray [11] e loro derivati sono gli unici sistemi siano stati caratterizzati fino fino agli anni '80. Con l'avvento delle procedure di ricerca sistematiche e il crescente interesse alle oscillazioni chimiche, furono scoperti nuovi oscillatori che avevano in comune elementi come zolfo, carbonio e metalli di transizione

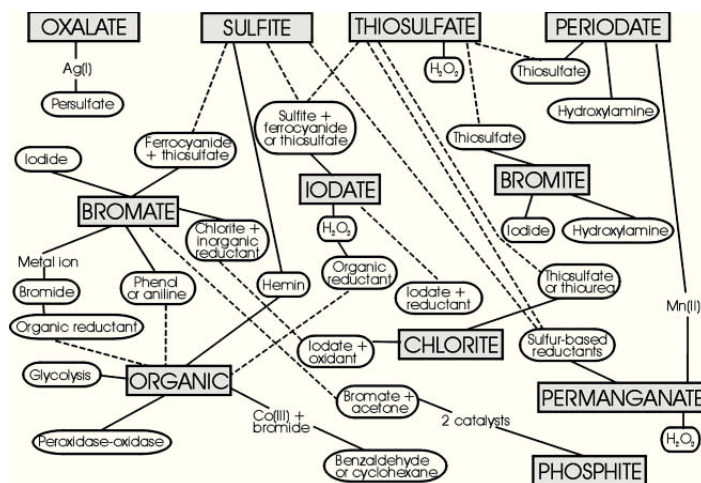


Figura 4.1: tassonomia degli oscillatori chimici

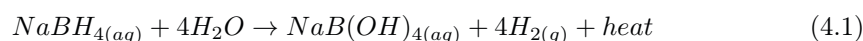
Nella figura sopra, è riassunto lo stato attuale di conoscenza degli oscillatori chimici, suddivisi schematicamente in famiglie e sottofamiglie [25, 47]; i riquadri rettangolari contengono le principali famiglie, mentre quelli ovali contengono esempi di oscillatori. Le specie al di fuori sono catalizzatori. Le linee continue collegano i membri di una

famiglia, quelle tratteggiate mostrano alcuni dei collegamenti tra le varie famiglie (elementi in comune).

4.1 L'idrolisi del sodio-boroidruro

I primi studi riguardanti l'idrolisi del sodio-boroidruro risalgono alla prima metà degli anni '50 [36, 38]; l'interesse iniziale nei confronti del NaBH_4 nasce grazie alle sue proprietà chimiche e fisiche di agente riducente nelle reazioni di sintesi in chimica organica. Le potenzialità del sodio-boroidruro come materiale capace di stoccare idrogeno furono intraviste in principio dall'Esercito degli Stati Uniti negli anni successivi, richiamando l'attenzione di numerosi scienziati. Tuttavia, dalla seconda metà degli anni '60 l'interesse verso tale idruro si affievolirono sensibilmente e gli studi a riguardo furono piuttosto limitati; verso la fine degli anni '90 quando, grazie al preponderante interesse verso le fonti di energia alternative si fece più forte, gli studi sul NaBH_4 ripresero con vigore [83, 84] e lo candidarono come materiale principale per lo stoccaggio e la produzione di idrogeno. Una breve crono-storia dell'utilizzo del NaBH_4 è riportata in recenti lavori da Wee et al. [49, 106] e da Demerici e Miele [97].

La reazione globale per l'idrolisi del NaBH_4 è:



La reazione mostrata nell'equazione 4.1 fa sì che vengano prodotte di 4 moli di idrogeno e 1 mole di metaborato di sodio per ogni mole di boroidruro di sodio. Tuttavia, per rispettare la stechiometria ideale è necessario un notevole eccesso di acqua. La reazione di idrolisi mostra alcuni aspetti interessanti: il primo è che l'idrolisi del NaBH_4 è una reazione spontanea ed esotermica (210 kJ mol^{-1}) [98, 99]; questa può essere ulteriormente accelerata per mezzo di opportuni catalizzatori metallici. In secondo luogo, l'idrogeno prodotto è estremamente puro e può essere prodotto anche a basse temperature (0 - 20 [50]). Per contro, sebbene questa reazione appaia semplice, essa nasconde un elevato contenuto di complessità ed ostacoli. Il primo di essi è legato al fatto che, sia la bassa solubilità del NaBH_4 , che la solvatazione del metaborato di sodio (NaBO_2) come sottoprodotto, implicano che sia necessaria una notevole quantità di acqua per portare a termine la reazione. Un secondo problema è legato alla lenta velocità di reazione. Spesso per motivi pratici (ad esempio stoccaggio), viene aggiunto NaOH alla soluzione di NaBH_4 per rallentare l'auto-idrolisi che si verifica quando viene aggiunta l'acqua al NaBH_4 . Pertanto, un catalizzatore efficace è necessario per ridurre l'energia di attivazione e per accelerare la velocità di generazione di idrogeno in condizioni controllate.

In questa tesi verranno discussi i fenomeni non lineari che sottendono il processo di idrolisi del NaBH_4 ; tali fenomeni non sono mai stati segnalati in letteratura.

Il gruppo di ricerca del Prof. Rustici ha messo in evidenza come l'idrolisi non catalizzata presenti oscillazioni chimiche, particolarmente evidenti nella generazione di idrogeno. Ciò è stato possibile attraverso l'analisi di alcuni recenti lavori (Prosini et al. [77] fig. 4.2) nei quali l'attenzione è focalizzata allo studio della produzione di idrogeno dal sodio-boroidruro.

Va precisato infatti, che seppur in letteratura sia presente un'enorme quantità di lavori volti allo studio dei metodi di produzione del NaBH_4 , al miglioramento delle tecniche, alla costruzione di nuovi reattori per l'idrolisi, etc., non vi è alcuna traccia di studi riguardanti la non-linearità di tali processi (questi, sotto certe condizioni); questo

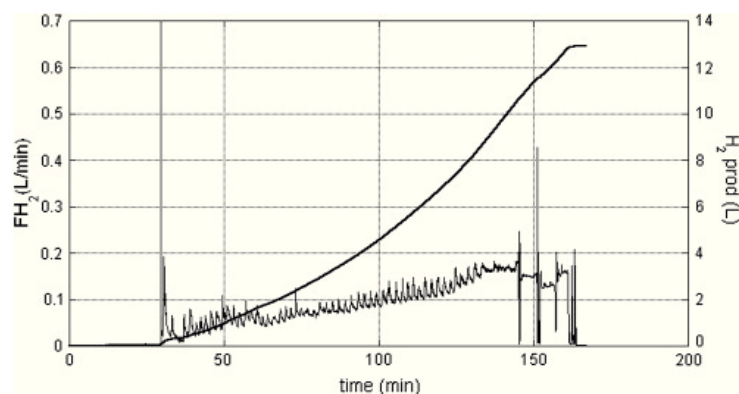


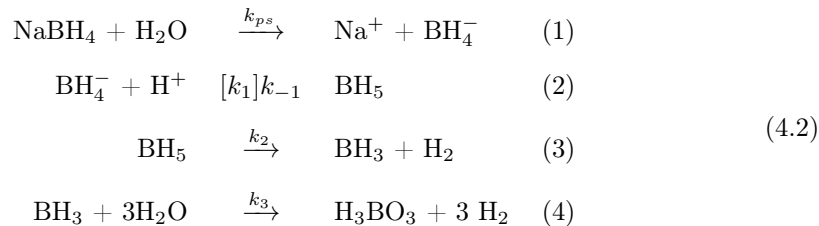
Figura 4.2: flusso di idrogeno generato dall'idrolisi del NaBH_4 solido

è spiegabile col fatto che, la letteratura a riguardo tende principalmente a mettere in evidenza la quantità integrale di idrogeno prodotta, ma non la dinamica, spesso di tipo non lineare che sta alla base delle cinetiche della reazione. La figura 4.2 è stata fonte di ispirazione per un primo approccio verso lo studio e la comprensione dei fenomeni oscillanti che stanno alla base della reazione 4.1. Quanto si evince dalla figura offre una prova importante riguardo il fatto che l'idrolisi del NaBH_4 sia un vero esempio di oscillatore chimico; ci si trova perciò di fronte ad una duplice prospettiva: da un lato vi è una grande novità per la comunità chimica che studia la dinamica non lineare, essendo l'idrolisi del NaBH_4 un nuovo ed interessante oscillatore. D'altra parte, la non costante evoluzione del vettore energetico può svolgere un ruolo di disturbo nella di generazione di energia (idrogeno). In questo contesto, la ricerca di base sulle oscillazioni chimiche può essere utile per una comprensione profonda del processo di generazione dell'idrogeno che porta a un controllo chimico completo del sistema, senza aggiunta di sostanze stabilizzanti.

Nelle prossime sezioni, verrà affrontato un approfondito studio dell'idrolisi del NaBH_4 per capire quale meccanismo soggiace alla base del processo oscillatorio, indagando sulla sua natura intrinseca, ossia se tali eventi siano o meno risultato di fenomeni chimici o di processi fisici.

4.2 Cinetica di reazione

I primi studi sulla cinetica e il meccanismo di idrolisi non catalizzata del NaBH_4 sono stati effettuati tra gli anni 1950 e 1960 [101]. Oggi l'interesse è spostato sul miglioramento del processo per finalità applicative con l'ausilio di complessi di metalli di transizione, e pochi sforzi sono dedicati ad una identificazione dettagliata del meccanismo reale coinvolto nella reazione non catalizzata. Dalla letteratura si riporta un meccanismo omogeneo, secondo lo schema:



Tuttavia questo modello cinetico non può spiegare il cambiamento spontaneo e periodico nel flusso di H_2 . Secondo le teorie di base delle dinamiche non lineari per le oscillazioni in fase omogenea (sez. 2.4), affinché una reazione presenti comportamenti oscillanti dev'esserci almeno uno step auto-catalitico associato ad meccanismo di ritorno che riporti la reazione al punto di partenza; in questo caso, il meccanismo di reazione mostra una serie di step del primo ordine. Da queste considerazioni, si è portati a credere perciò che il meccanismo cinetico presentato nell'eq. 4.2 non sia in grado di descrivere completamente il comportamento complesso che la reazione può esibire; lo scopo di questo lavoro è quello di ricostruire un modello capace di tenere conto delle oscillazioni del flusso di idrogeno osservate.

4.3 Apparato sperimentale

Il primo passo per affrontare in maniera sistematica e precisa lo studio della reazione di idrolisi del NaBH_4 è stato quello di mettere a punto un set-up sperimentale nei nostri laboratori; difatti, riprodurre i fenomeni oscillanti osservati in letteratura è fondamentale per uno studio corretto del sistema in esame. Uno schema dell'apparato sperimentale è riportato in figura 4.3.

L'idrolisi del NaBH_4 avviene in un reattore di quarzo a perfetta tenuta di pressione (figg. 4.4, 4.3-d) che viene caricato con polvere di NaBH_4 (Sigma-Aldrich). Questa operazione viene effettuata all'interno di un *glove-box* in atmosfera di argon, per minimizzare la quantità d'aria all'interno del reattore. Il NaBH_4 infatti, essendo un agente riducente potrebbe reagire con gli idrogeni debolmente acidi presenti nell'umidità dell'aria e modificare quindi la sua stechiometria.

Una volta caricato, il reattore viene incamiciato in un bagno di acqua (fig. 4.3-c), mantenuta ad una temperatura costante di 25 mediante un impianto di termostatazione (fig. 4.3-a) e posto sotto agitazione (fig. 4.3-b). All'interno del reattore è posizionata un termometro a resistenza *RTD* mod. Pt-100 (fig. 4.3-e) che, opportunamente collegata ad una scheda di acquisizione dati (fig. 4.3-h) registra la temperatura interna in funzione del tempo. Un'altra termo-resistenza uguale a quella interna al reattore è utilizzata per monitorare la temperatura dell'ambiente circostante l'apparato sperimentale.

L'acqua distillata viene fatta fluire all'interno del reattore attraverso un rubinetto (fig. 4.3-g) mentre un'uscita, collegata direttamente ad un *flow-meter* mod. *EL-FLOW Bronkhorst* (fig. 4.3-f), consente di misurare la quantità di H_2 generato per idrolisi. il flow-meter è anch'esso interfacciato con la scheda di acquisizione, così da poter leggere in tempo reale la quantità di idrogeno sviluppato dalla reazione. La scheda è infine connessa ad un pc (fig. 4.3-i) che elabora i dati e permette di interpretarli attraverso grafici.

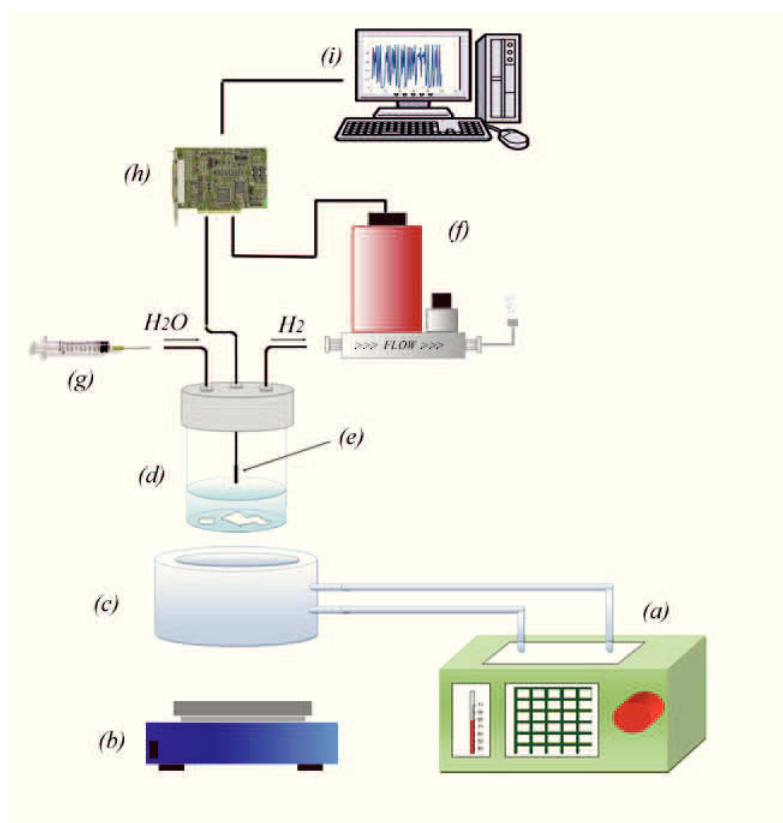


Figura 4.3: apparato sperimentale per l'idrolisi del NaBH_4

Il set-up sperimentale permette di così di indagare riguardo la natura delle oscillazioni di flusso di H_2 . Ciò che si ottiene è un diagramma nel quale viene riportato il flusso di idrogeno sviluppato dall'idrolisi in funzione del tempo, come riportato in figura 4.5.

Il grafico è ottenuto in seguito all'idrolisi di 1 g di NaBH_4 in 6 ml di acqua distillata; durante il periodo in cui si verificano le oscillazioni di flusso di idrogeno, la frequenza di tali oscillazioni è stata stimata circa 80 s. La reazione è monitorata per circa 24 ore, ossia fino a che il flow-meter non indicasse più alcuna produzione di H_2 . La quantità integrale di idrogeno sviluppata, ottenuta calcolando l'area sottesa dalla curva in figura è molto prossima al valore teorico ottenuto dalla stechiometria della reazione riportata nell' eq. 4.1; in base a questa considerazione si può sostenere con una certa sicurezza la conferma di un buon accordo tra i dati teorici e quelli sperimentali.



Figura 4.4: reattore in quarzo

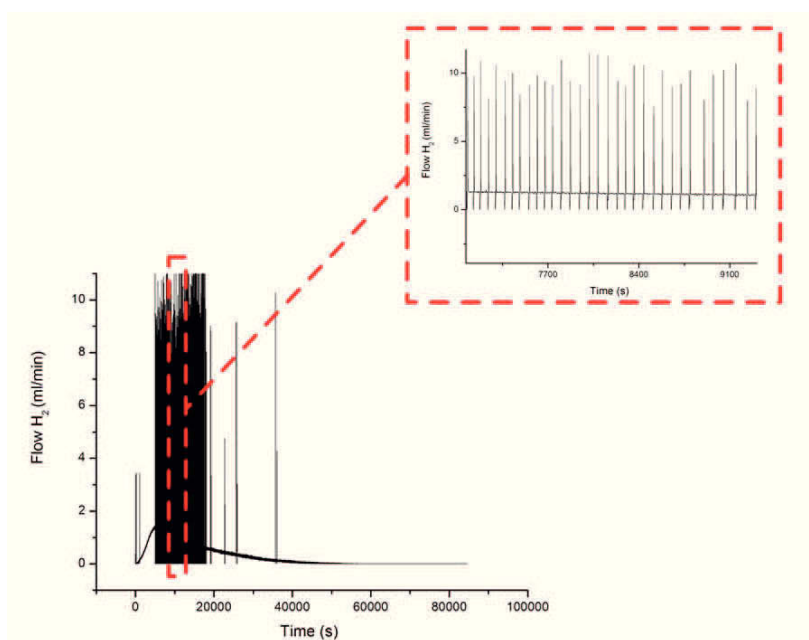


Figura 4.5: flusso di H_2 sviluppato dall'idrolisi del $NaBH_4$ in funzione del tempo

Capitolo 5

Modello termocinetico e interazioni multifase

Per giustificare l'insorgere delle oscillazioni di flusso, verranno considerate e studiate diverse possibilità:

1. il sistema obbedisce al *modello termocinetico*;
2. La cinetica di reazione non è completamente descritta dal meccanismo nella fase omogenea; interazioni multifase possono verificarsi a causa della bassa solubilità del NaBH_4 e del metaborato;
3. il sistema è un oscillatore chimico.

Di seguito verranno esplorate nel dettaglio queste diverse possibilità e saranno discussi ampiamente i risultati ottenuti.

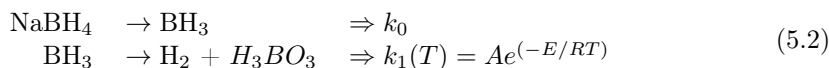
5.1 Modello termocinetico applicato alla reazione di idrolisi

Per esplorare l'ipotesi che il sistema obbedisca alle leggi del modello termocinetico sono state eseguite una serie di esperimenti in cui si è valutato il fatto che la temperatura costituisca in realtà un osservabile oscillante. Sono state effettuate diverse prove, in cui il reattore è stato termostato a diverse temperature comprese tra 20 e 50 e, mediante la termocoppia posta all'interno del reattore, è stata registrata la temperatura in funzione del tempo della miscela reagente.

Gli steps di reazione nella sezione 4.2 insieme alla natura esotermica del processo suggeriscono di applicare il modello termocinetico all'idrolisi del NaBH_4 . Secondo il modello presentato nella sezione 2.8 lo schema di reazione è il seguente:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -k_0p & (1) \\ \frac{da}{dt} &= k_0p - k_1(T)a & (2) \\ (V\sigma c)\frac{dT}{dt} &= QV k_1(T)a - S\chi(T - T_a) & (3) \end{aligned} \tag{5.1}$$

dove si assume che la esotermicità del processo globale, quindi il feedback autocatalitico, è determinato dal secondo step. Se si pone $\text{NaBH}_4 = p$, $\text{BH}_3 = a$ e $T = \text{temperatura della soluzione}$, lo schema può essere riformulato come:



5.2 Adimensionalizzazione del modello termocinetico

Per studiare più facilmente il sistema in esame, è opportuno *adimensionalizzare* il modello termocinetico. L'adimensionalizzazione è un'operazione estremamente utile e comune nella dinamica non lineare, particolarmente utilizzata nello studio e nella simulazione dei modelli, poiché trasforma un set di equazioni (variabili del problema) in un suo analogo in una forma semplificata, ossia in grandezze prive di dimensione, dividendole per opportuni fattori di scala [109]. Questa operazione, nella maggior parte dei casi conduce a relazioni più semplici, con un minor numero di parametri, con una compattazione degli ordini di grandezza. Inoltre, le variabili adimensionalizzate (velocità, pressione, temperatura) hanno valori dell'ordine dell'unità; ciò porta a notevoli vantaggi in termini di calcolo numerico.

In base a quanto riportato in letteratura [33, 55], nel modello termocinetico, è opportuno stabilire tre scale: una per la concentrazione, una per la temperatura e una per il tempo. Per quanto riguarda le concentrazioni, si ricava inizialmente il valore della concentrazione di riferimento, c_{ref}

$$c_{ref} = \frac{\chi S R T_a^2}{E Q V k_1(T_a)} \quad (5.3)$$

tale scelta, seppur arbitraria è dettata in parte dall'esperienza sugli studi condotti nel campo delle teorie sulle esplosioni termiche, ed in parte dal desiderio di ridurre le equazioni del modello nella forma più semplice possibile. In base ai dati riportati nella tabella 2.3, un tipico valore per c_{ref} è $6 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A questo punto si possono definire le variabili adimensionali

$$\alpha = a/c_{ref} \quad \text{e} \quad \pi = p/c_{ref} \quad (5.4)$$

La temperatura viene adimensionalizzata come

$$\theta = E(T - T_a)/RT_a^2 \quad (5.5)$$

ponendo la quantità $RT_a^2/E = 8K$ e l'aumento della temperatura è di circa 6 gradi, si ricava il valore $\theta = 0,75$.

La dipendenza della costante di velocità k_1 dalla temperatura $k_1(\Delta T)$ può essere espressa come il prodotto di due termini: il valore di k_1 a T_a e un fattore adimensionale che mette in relazione l'aumento di temperatura:

$$k_1(T) = k_1(T_a)f(\theta) \quad (5.6)$$

dove

$$k_1(T_a) = Ae^{-E/RT_a} \quad (5.7)$$

la funzione $f(\theta)$ esprime con buona approssimazione della legge di Arrhenius

$$f(\theta) = e^{\theta/(1+\gamma\theta)} \quad (5.8)$$

il parametro γ è uguale a

$$\gamma = RT_a/E \quad (5.9)$$

Il tempo t , nella sua forma adimensionalizzata è espresso come

$$\tau = t/t_N \quad (5.10)$$

dove

$$t_N = \frac{c\sigma V}{\chi S} \quad (5.11)$$

e corrisponde al tempo necessario affinché una perturbazione faccia decadere di $1/e$ la temperatura di una miscela chimica inerte con le stesse proprietà fisiche della soluzione reagente in esame. Per gas con pressione prossima a quella atmosferica i valori di t_N sono dell'ordine di 0,1-0,5 s. Due costanti di velocità caratterizzano il sistema: una è relativa al tempo di decadimento dei reagenti ed è indicata come ε :

$$\varepsilon = k_0 t_N \quad (5.12)$$

ed ha un valore $\varepsilon = 10^{-2}$. L'altra costante di velocità, κ corrisponde al valore di k_1 calcolato alla temperatura ambiente:

$$\kappa = k_1(T_a)t_N \quad (5.13)$$

un valore accettabile, dalla tabella 2.3 è uguale a $\kappa = 0.005$.

Le equazioni del modello, in seguito alla sostituzione con i parametri adimensionali diventano:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{d\tau} &= \varepsilon\pi_0 e^{-\varepsilon\tau} - \kappa\alpha f(\theta) \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha f(\theta) - \theta\end{aligned}\quad (5.14)$$

Se si introduce il parametro μ_0 :

$$\mu_0 = \varepsilon\pi_0 = k_0 t_N p_0 / c_{ref} \quad (5.15)$$

che, in base ai dati della tabella 2.3 assume un valore pari a 0.5, il modello diventa:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{d\tau} &= \mu_0 e^{-\varepsilon\tau} - \kappa\alpha f(\theta) \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha f(\theta) - \theta\end{aligned}\quad (5.16)$$

Il modello termocinetico riportato nell'eq. 5.16 è a questo punto utilizzato come schema per la reazione di idrolisi; riadattando il sistema dell'eq. 5.2 il modello diventa:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{d\tau} &= \mu_0 e^{-\varepsilon\tau} - \kappa\alpha f(\theta) \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha f(\theta) - \theta \\ \frac{dh}{d\tau} &= \mu_0 e^{-\varepsilon\tau} + \kappa\alpha f(\theta)\end{aligned}\quad (5.17)$$

dove la variabile h indica la concentrazione adimensionalizzata di H_2 .

Come si evince dal modello termocinetico proposto, le oscillazioni di H_2 non dipendono da alcuna legge cinetica, tuttavia poiché si osserva sperimentalmente una variazione della velocità di flusso di idrogeno è più opportuno riportare non la quantità di H_2 prodotto ma bensì la sua derivata $\dot{h} = \frac{dh}{d\tau}$. Il modello assume la forma:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{d\tau} &= \mu_0 e^{-\varepsilon\tau} - \kappa\alpha f(\theta) \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha f(\theta) - \theta \\ \frac{dh}{d\tau} &= -\mu_0 e^{-\varepsilon\tau} + \kappa\left(\frac{d\alpha}{d\tau} e^\theta + \alpha \frac{d\theta}{d\tau} e^\theta\right)\end{aligned}\quad (5.18)$$

5.3 Risultati

I primi risultati ottenuti sembravano incoraggiare questa linea di indagine; gli esperimenti, effettuati mantenendo la temperatura del bagno a 25 sotto vigorosa agitazione per assicurare l'omogeneità del sistema, hanno mostrato oscillazioni di quasi 1, dopo un periodo transitorio di circa 1 ora. Durante il periodo di induzione, l'esotermicità della reazione ha innalzato la temperatura del sistema di circa 6-8 rispetto al bagno esterno.

Nel grafico in figura 5.1 è riportata la temperatura della miscela di reazione all'interno del reattore (linea rossa) e la temperatura del bagno esterno (linea nera).

In figura 5.2 viene riportata la simulazione della variazione della velocità del flusso di H_2 prodotto, secondo il modello riportato sopra, mentre la simulazione della variazione della temperatura è rappresentata in figura 5.3

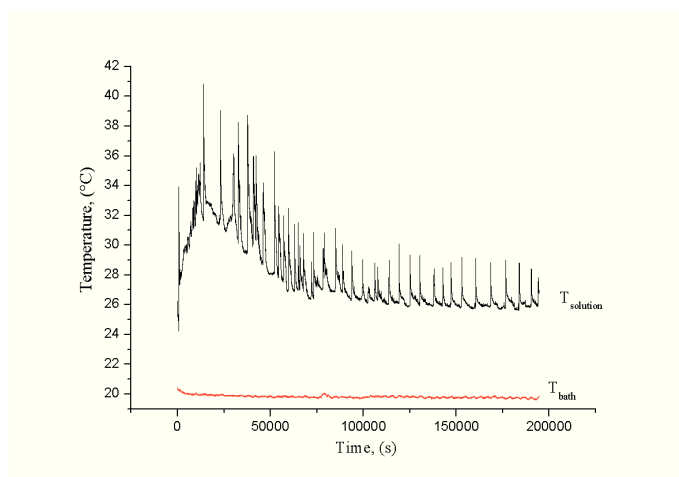


Figura 5.1: acquisizione della temperatura nell'idrolisi del NaBH_4

Tuttavia, la non riproducibilità di questi risultati suggeriscono che le oscillazioni di temperatura potrebbero non essere spiegate attraverso il modello termocinetico, ma più verosimilmente derivare da problemi strumentali. Infatti, anche se la temperatura non ha immediatamente un comportamento oscillante rispetto alla dinamica del flusso di idrogeno e sebbene questo possa essere attribuito all'effetto dell'aumento della temperatura, al momento attuale l'ipotesi del modello termocinetico sembra essere inaffidabile e incompatibile con questo sistema, soprattutto se si considera che le oscillazioni di conducibilità trovate nel corso della reazione non possono essere spiegate semplicemente sulla base di variazioni della temperatura.

5.4 Interazioni multifase

La bassa solubilità del NaBH_4 e del metaborato con evidenti sospensioni colloidali nella miscela di reazione, ha portato la linea di ricerca ad ipotizzare la presenza di interazioni multifase alla base della dinamiche oscillanti. In particolare, l'interesse maggiore si è focalizzato sulla possibilità dell'esistenza di interazioni gas-solido, in cui la cinetica di reazione possa seguire steps non lineari come ad esempio isoterme di adsorbimento di *Langmuir* [51, 59].

Si definisce con θ il grado di adsorbimento

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} \quad (5.19)$$

con V = numero di siti occupati per adsorbimento, e
 V_∞ = numero di siti disponibili all'adsorbimento

dove la velocità di adsorbimento è data dal rapporto $d\theta/dt$.

L'isoterma di assorbimento rappresenta la variazione di θ con la pressione, ad una temperatura prescelta. La fase gassosa e quella adsorbita del gas si trovano in equilibrio dinamico, e la frazione di ricoprimento della superficie dipende dalla pressione del gas sovrastante. Nel caso dell'isoterma di Langmuir, ci si basa su tre assunti: l'adsorbimento

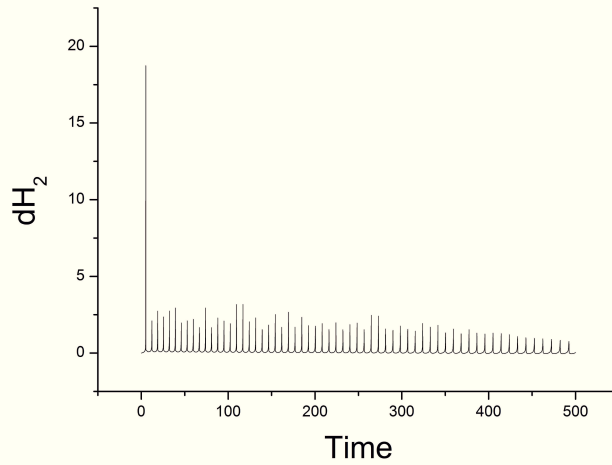
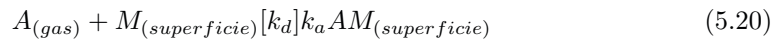


Figura 5.2: simulazione della velocità del flusso nell'idrolisi del NaBH_4

non può procedere oltre il ricoprimento costituito da un monostrato; in questo caso si assume che i siti si equivalgano tutti, che la superficie sia uniforme e che tra le molecole adsorbite non sussistano interazioni.

Per una generica reazione di adsorbimento, tra un gas A e una superficie M si raggiunge l'equilibrio:



Il tasso di variazione del ricoprimento della superficie dovuto all'adsorbimento è dato dalla:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (5.21)$$

mentre quello per il desorbimento:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (5.22)$$

ricordando che p = pressione parziale di A , e N = numero totale dei siti.

All'equilibrio non si registra alcuna variazione netta; la somma delle velocità è nulla. Se si definisce $K = k_a/k_d$:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (5.23)$$

Un tipico andamento dell'isoterma di Langmuir è riportato in figura

L'eq. 5.23 è un'equazione non-lineare in p ; l'idea è quella di accoppiare questa funzione con le equazioni cinetiche relative all'idrolisi del NaBH_4 ; in questo caso si può, almeno in teoria, costruire un modello in cui si possono verificare oscillazioni del flusso di idrogeno in funzione del tempo.

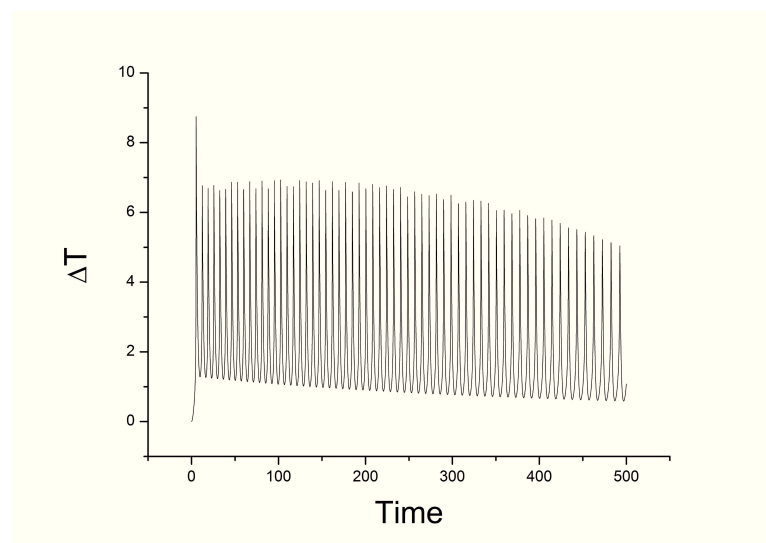


Figura 5.3: simulazione delle oscillazioni di temperatura nell'idrolisi del NaBH_4

5.5 Risultati

Per verificare se le leggi non lineari che soggiacciono alla produzione di idrogeno durante l'idrolisi sono imputabili ad interazioni tra fasi diverse, si è proceduto nel seguente modo: all'interno del reattore, si sono versati 0,5 g di NaBH_4 ed a questo si sono aggiunti 5 ml di NaOH 5 M; l'idrossido di sodio infatti essendo estremamente basico consente di bloccare l'idrolisi che, in tali condizioni di pH non dà luogo ad alcuna reazione. La miscela è stata posta sotto energica agitazione per 30 minuti. In seguito, la soluzione è stata centrifugata per 10 minuti e filtrata con una pompa da vuoto. Una volta separata da residui solidi, alla soluzione sono stati aggiunti 2 ml di CH_3COOH 1 M per ri-acidificare e quindi riavviare il processo di idrolisi. La soluzione infine, viene riversata nel reattore per poter monitorare il trend di eventuali emissioni di idrogeno.

La figura 5.5 mostra come siano ancora presenti oscillazioni del flusso di idrogeno. Si noti come la frequenza di tali oscillazioni sia inferiore rispetto a quelle ottenute in condizioni standard; questo è probabilmente attribuibile al fatto che la concentrazione del NaBH_4 , in seguito a filtrazione è diminuita. Tuttavia, la presenza di oscillazioni del flusso danno precise informazioni riguardo lo scopo dell'esperienza, ossia inducono fortemente ad escludere che cinetiche attribuibili ad interazioni gas-solido e/o di adsorbimento siano la fonte dei comportamenti complessi osservati.

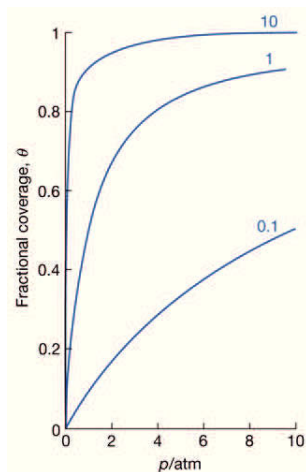


Figura 5.4: isoterma di Langmuir

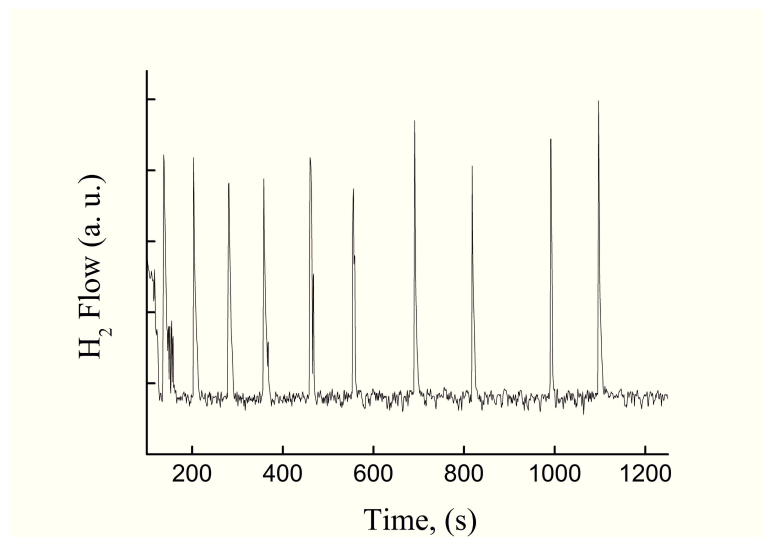


Figura 5.5: flusso di idrogeno in seguito a filtrazione della miscela di reazione ri-acidificata

Capitolo 6

Oscillazioni chimiche: evidenze sperimentali

La natura oscillante del flusso di idrogeno sotto definite condizioni sperimentali, viene sottoposta qui ad indagini mirate per comprendere se tali evidenze siano il risultato macroscopico di fenomeni di natura chimica, ossia se la variazione periodica della concentrazione di specie o intermedi di reazione sia la reale causa delle oscillazioni osservate.

6.1 Misure di pH

Gli *oscillatori di pH* [22, 82] consistono di una dozzina di reazioni in cui vi è una grande variazione periodica del pH, e tale variazione è la *driving force*, piuttosto che la conseguenza delle oscillazioni stesse. Luo ed Epstein [19, 63] hanno individuato un certo numero di caratteristiche comuni negli oscillatori di pH catturando gli elementi essenziali di questi sistemi.

Il primo passo per verificare ciò è stato quello di monitorare la concentrazione degli ioni H^+ (e/o OH^-) durante il decorso dell'idrolisi, in modo da indagare se tali specie ioniche variassero ciclicamente la loro quantità nel tempo per dare quindi un contributo diretto alle oscillazioni, essendo l' H^+ una specie presente nel modello di reazione riportato in letteratura (eq. 4.2).

Operativamente, si è proceduto nella seguente maniera: 0,5 g di $NaBH_4$ sono stati disciolti in 5 ml di H_2O e posti sotto agitazione all'interno del reattore. Una volta che le oscillazioni del flusso di idrogeno hanno iniziato a verificarsi, una porzione della soluzione è stata prelevata e versata in una provetta; attraverso un piaccametro digitale si è registrata la variazione di pH nel tempo, semplicemente immergendo l'elettrodo del piaccametro stesso all'interno della provetta. Il risultato è mostrato nel grafico in fig. 6.1.

L'analisi del grafico esclude la possibilità che lo ione H^+ (quindi anche OH^-) possa essere coinvolto nel meccanismo di reazione che porta ad oscillazioni chimiche. Come si può notare infatti, la concentrazione idrogenionica diminuisce in maniera esponenziale; ciò sta a significare che la specie H^* viene lentamente, ma costantemente consumata dalla specie BH_4^- . Per queste considerazioni si esclude che l'idrolisi del $NaBH_4$ possa essere ricondotta ad un oscillatore di pH.

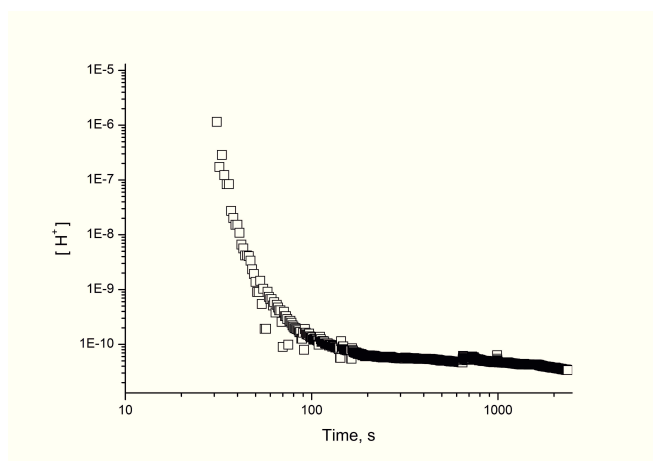


Figura 6.1: evoluzione della concentrazione di H^+ durante l'idrolisi del $NaBH_4$

Riguardo le misure di pH, nel grafico in figura 6.2 è evidenziata in giallo la regione all'interno della quale le oscillazioni di flusso hanno luogo; si nota che per valori di pH superiori a 10.25 fenomeni non lineari iniziano a manifestarsi. Questo convalida l'ipotesi che il sistema in esame sia un oscillatore chimico.

6.2 Misure di conducibilità

Gli studi conduttimetrici effettuati sulla reazione di idrolisi danno un'indicazione piuttosto chiara sul fatto che i meccanismi chimici sono alla base della dinamica oscillatoria nell'idrolisi del $NaBH_4$. Per le analisi è stato utilizzato un conduttimetro *mod. 120 Microprocessor Conductivity Meter - Analytical Control*, con una costante di cella di 1.04 cm^{-1} .

La metodologia di analisi utilizzata è simile a quella adoperata per gli studi sul pH: sono stati eseguiti mescolando 0,5 g di $NaBH_4$ in 5 ml di soluzione acquosa. La miscela di reazione è stata chiusa nel reattore e posta sotto agitazione; successivamente, in seguito al verificarsi delle oscillazioni di flusso, una parte di essa è stata estratta e riversata in una provetta in vetro, all'interno della quale è stata immersa la cella conduttimetrica. Il conduttimetro, interfacciato opportunamente ad un sistema di acquisizione ha registrato il valore di conducibilità in funzione del tempo. Nella Figura 6.3 si riporta una registrazione conduttimetrica tipica, che mostra in modo inequivocabile un'evoluzione oscillante della conducibilità della soluzione. Questo fenomeno sottolinea la presenza di specie chimiche cariche che stanno cambiando la loro concentrazione nel tempo.

Si noti come la frequenza e l'ampiezza delle oscillazioni conduttimetriche cambiano nel tempo; da un periodo di circa 62 secondi ed un'ampiezza di oscillazione di circa 200 mS ad un periodo di 84 secondi ed ampiezza di 90-100 mS dopo un tempo di 24 ore. Questa si presume dipenda dalla diminuzione della concentrazione di specie cariche che, col decorrere della reazione si consumano lentamente. È importante precisare che, mentre le acquisizioni del flusso di gas vengono effettuate in atmosfera di argon, quelle conduttimetriche, per ragioni logistiche sono condotte in presenza di aria. Dal punto di vista sperimentale, risulta assai complicato far sì che la cella conduttimetrica possa essere inserita nel reattore e mantenere all'interno di quest'ultimo la tenuta di

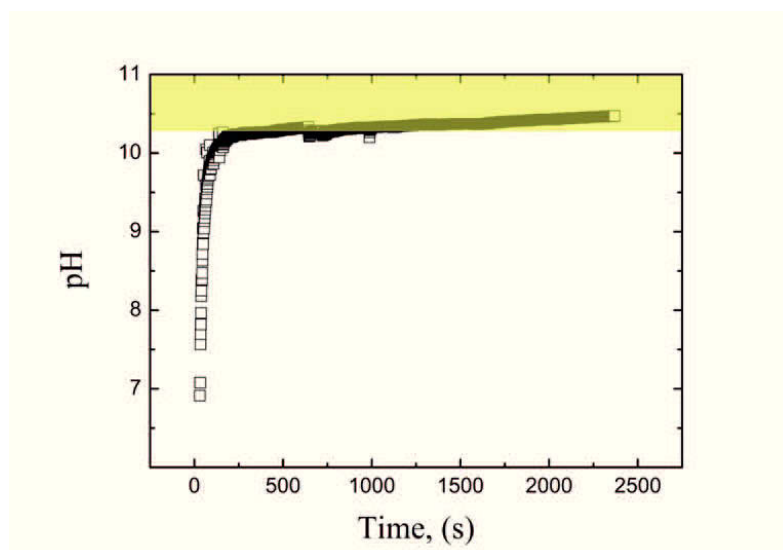


Figura 6.2: regione in cui si manifestano oscillazioni di pH

argon. Questa variazione nelle condizioni sperimentali qualitativamente non influenza la dinamica del sistema, ma comporta discrepanze quantitative nei dati risultanti, come la frequenza delle oscillazioni.

Data la loro elevata mobilità, i primi candidati per giustificare le oscillazioni di conducibilità erano inizialmente gli ioni H^+ e OH^- ; questo avrebbe dovuto far includere l'idrolisi del $NaBH_4$ tra gli oscillatori di pH, ma ciò, come già discusso nella sezione precedente, viene escluso con certezza in seguito alle analisi effettuate riguardo l'acidità della soluzione.

Nell'analizzare le acquisizioni conduttimetriche è stata rilevata una leggera discrepanza tra la frequenza delle oscillazioni del flusso e quella delle oscillazioni della conducibilità. Questo fenomeno può essere spiegato, come già accennato, considerando le diverse condizioni sperimentali nei due test (la prima in atmosfera di argon e la seconda in aria). Riguardo la discrepanza tra le due frequenze, è importante fare una considerazione: le oscillazioni di conducibilità in figura 6.3 si suppone siano dovute alla somma dinamica in cui è coinvolta più di una specie carica, mentre le oscillazioni di flusso sono legate solo all'idrogeno. Questo potrebbe spiegare e giustificare la non perfetta sincronia tra le due frequenze di oscillazione.

Una prova evidente che le oscillazioni osservate siano riconducibili ad un oscillatore chimico è data dal grafico in figura 6.4; sono infatti state eseguite varie misure conduttimetriche, in condizioni sperimentali identiche a quelle già descritte, ma a diverse concentrazioni di $NaBH_4$. Si nota come, con l'aumentare della diluizione dell'idruro disciolto, sia la frequenza che l'intensità delle oscillazioni diminuiscono sensibilmente. Nel grafico vengono riportati quattro diversi test, a concentrazioni di idruro decrescenti, dei quali vengono monitorati circa 1000 secondi, dopo un periodo di induzione di 30 minuti; sia l'aumento del periodo (da $\lambda=150$ s a $\lambda=330$ s), che la diminuzione dell'intensità delle oscillazioni sono imputabili perciò a fenomeni di natura chimica, poiché è evidente che la diversa diluizione del $NaBH_4$ influenza inequivocabilmente la cinetica della reazione.

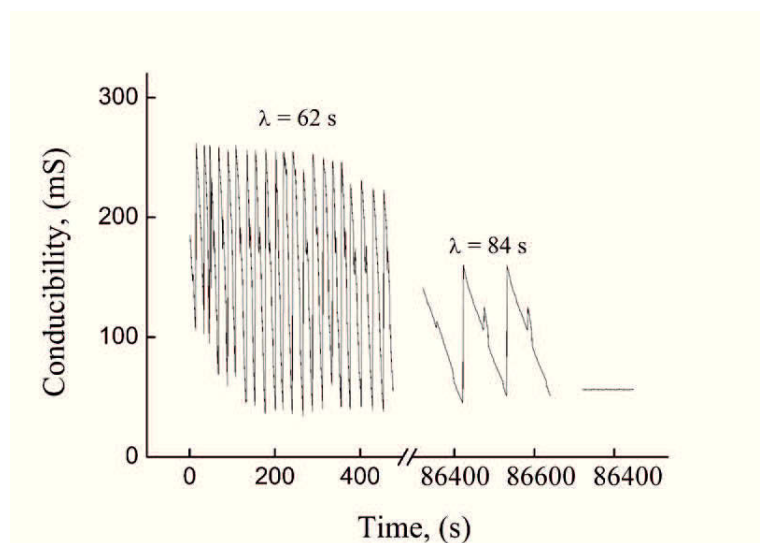


Figura 6.3: studi conduttimetrici nella dinamica dell'idrolisi del NaBH_4

6.3 Analisi NMR

Per cercare di chiarire quali specie o intermedi coinvolti nelle cinetiche di reazione oscillino nel tempo ci si sono effettuate analisi NMR su campioni a concentrazione nota di NaBH_4 in acqua distillata. Come ci si aspettava, la specie BH_4^- sembra non oscillare, dal momento che è il reagente di partenza e normalmente le oscillazioni nei sistemi chimici si verificano nelle specie intermedie. Dall'analisi NMR risulta che la specie BH_3OH^- possa essere uno dei candidati come intermedio oscillante; questo inoltre, in base a quanto riportato in letteratura [48] è uno degli intermedi del processo di idrolisi. Nella Figura 6.5, si mostra lo spettro NMR ^{11}B del sistema NaBH_4 col protone accoppiato e disaccoppiato, riportato da J. Andrieux et al. [48], eseguito quando la conversione della reazione raggiunge circa il 25%. I segnali principali a 5,1 e -38,5 ppm corrispondono rispettivamente al $\text{B}(\text{OH})_4^-$ e al BH_4^- . Lo spostamento chimico relativo al BH_3OH^- è a -9,9 ppm e nessun altro idrossiborato può essere rilevato.

6.4 dipendenza del flusso di H_2 dal pH iniziale

Un'ulteriore prova che delle oscillazioni nel sistema in esame siano di natura chimica è data dalla stretta dipendenza del periodo di induzione che precede l'inizio delle oscillazioni con il pH iniziale della soluzione. Questo fatto è stato dimostrato effettuando una serie di esperimenti in cui vengono mescolati 0,5 g di NaBH_4 con 5 ml di soluzione tampone a differenti pH, rispettivamente: 4,00, 7,00, 9,20. L'evoluzione del flusso di idrogeno è stato registrato come descritto nella sezione 4.3. In Figura 6.6 si osserva una forte correlazione tra l'aumento del pH della soluzione tampone e il periodo di induzione delle oscillazioni, in particolare, si nota come il tempo di induzione aumenti con l'aumento del pH iniziale della soluzione tampone. Il sistema tende esponenzialmente ad un pH basico in conseguenza dell'esaurirsi degli ioni H^+ (che fungono da catalizzatore forte) e inizia ad oscillare quando il pH è compreso nell'intervallo di $\text{pH } 10,20 \div 11,50$. In questo range, la velocità di variazione del pH è

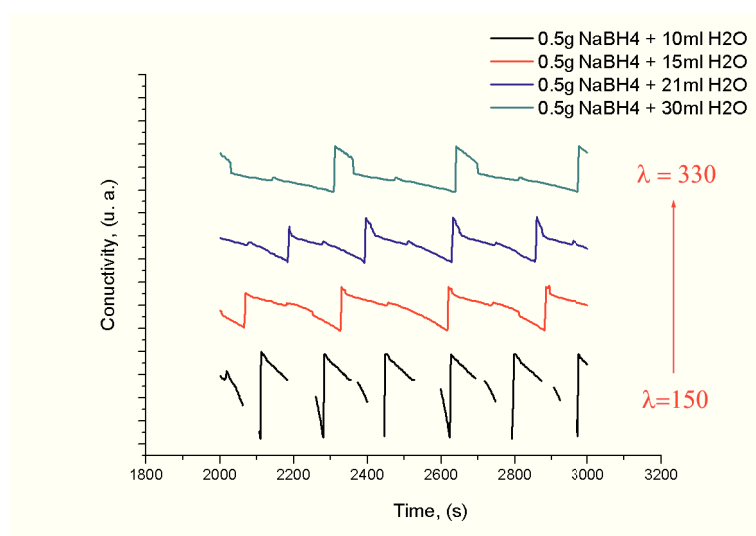


Figura 6.4: dipendenza della conducibilità dalla concentrazione di NaBH_4

più lenta. Questo fenomeno potrebbe contribuire a spiegare che, dal momento che il potere tamponante è massimo all'interno di ± 1 unità di pH, soluzioni tampone a pH più basso (pH = 4,00 e 7,00) agiscono per un periodo più breve rispetto al valore di una soluzione tampone con pH di 9,21. Di conseguenza anche il tempo di induzione che precede le oscillazioni è più breve quando si utilizzano soluzioni tampone a basso pH.

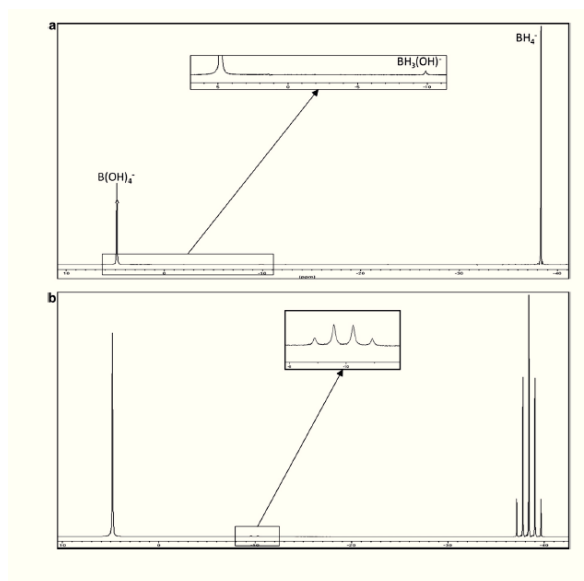


Figura 6.5: Analisi NMR della miscela di reazione (a) protone accoppiato (b) protone disaccoppiato.

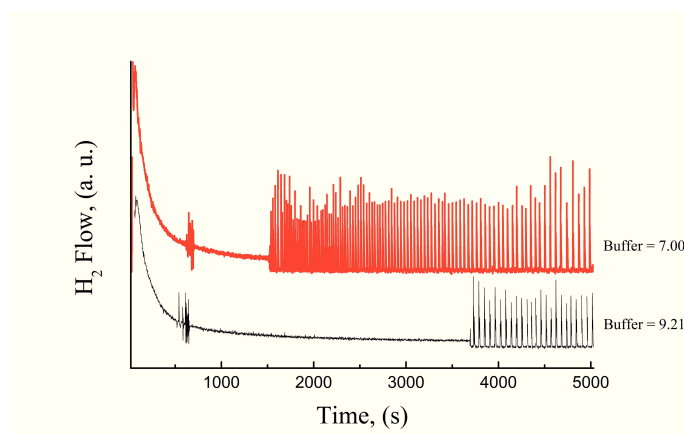


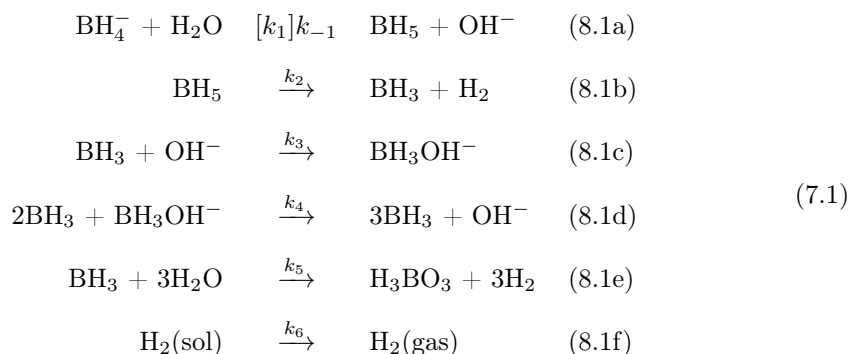
Figura 6.6: dipendenza delle oscillazioni di flusso di H_2 dal pH iniziale della soluzione

Capitolo 7

Il modello

In questo capitolo verrà proposto un modello cinetico minimo per l'idrolisi del NaBH_4 , diverso da quello riportato in letteratura (vedi sez. 4.2); come già accennato nelle sezioni 2.7.1 e 2.8, è importante capire che l'obiettivo primario nello studio di un modello è quello di trovare i tipi di comportamento qualitativi compatibili con alcuni dei principi fondamentali come quelli della termodinamica e della cinetica chimica; nel nostro caso, il nuovo modello deve giustificare l'insorgenza di oscillazioni chimiche complesse.

Il modello proposto è il seguente:



Alcune precisazioni sono d'obbligo per spiegare il modello riportato, come ad esempio la presenza di uno step trimolecolare presente nell'eq. (8.1d).

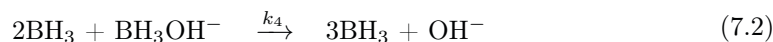
7.1 Step trimolecolare

Si consideri un sistema chimico che comporta due intermedi variabili insieme ad una quantità di prodotti iniziali e finali le cui concentrazioni siano controllate durante il processo della reazione; un teorema, dimostrato per la prima volta da *Hanusse* nel 1972 afferma che:

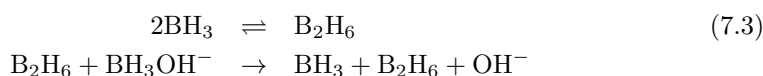
È impossibile avere un ciclo limite che circonda un nodo instabile o un fuoco in una sequenza di reazioni che comportano due intermedi variabili se le i passi di reazione sono solo uni- e bimolecolari [39, 40].

È perciò necessario per l'inizio di un comportamento oscillante nel tempo uno step trimolecolare o di ordine superiore (per la dimostrazione di questo teorema si rimanda alla letteratura [30, 44]).

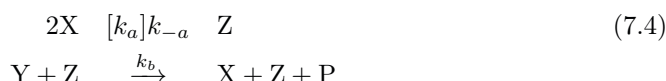
Allo scopo di destabilizzare il ramo termodinamico è necessario introdurre nel modello una nonlinearità cubica nelle equazioni di velocità:



l'introduzione dello step trimolecolare nel modello potrebbe far storcere il naso agli studiosi di cinetica chimica; è noto infatti che una reazione che avviene in seguito all'urto fra tre atomi o molecole contemporaneamente risulta improbabile. Per questa ragione, si considera la reazione 7.2 come la somma delle due reazioni



supponendo che la specie BH_3 evolva con una scala di tempo significativamente differente rispetto al BH_3OH^- e B_2H_6 , possiamo applicare l'approssimazione dell'eliminazione adiabatica. Per far ciò è utile riscrivere l'eq. 7.3 nella forma seguente:



dalle quali si ricava la velocità di reazione per Z

$$\frac{dZ}{dt} = k_a X^2 - k_{-a} Z \quad (7.5)$$

perciò, secondo l'approssimazione adiabatica, dove $\frac{dZ}{dt} = 0$, si ottiene che:

$$k_a X^2 - k_{-a} Z = 0 \quad (7.6)$$

da cui

$$Z = \frac{k_a}{k_{-a}} X^2 \quad (7.7)$$

A questo punto, sempre dalle eq. 7.4, è opportuno determinare l'equazione cinetica per la specie X:

$$\frac{dX}{dt} = -k_a X^2 + k_{-a} Z + k_b YZ = -k_a X^2 + Z(k_{-a} + k_b Y) \quad (7.8)$$

sostituendovi l'eq. 7.7:

$$\frac{dX}{dt} = -k_a X^2 + \frac{k_a}{k_{-a}} X^2 (k_{-a} + k_b Y) = \quad (7.9)$$

$$= \frac{k_a k_b}{k_{-a}} X^2 Y = \quad (7.10)$$

$$= k_c X^2 Y \quad \left(k_c = \frac{k_a k_b}{k_{-a}} \right) \quad (7.11)$$

quest'ultima equazione è equivalente a quella che si sarebbe potuta ricavare considerando direttamente lo step trimolecolare, ossia sommando le due equazioni nell'eq. 7.4:



7.2 Transizione di fase dell'idrogeno

Per giustificare la formazione di idrogeno gassoso a partire dalla miscela di reazione è stato introdotto nel modello uno step irreversibile



il quale consideriamo sia, in prima approssimazione, un processo lineare. Sostituendo le specie chimiche nel modello cinetico, secondo lo schema riportato di seguito

A	=	[BH ₄ ⁻]
X	=	[BH ₃]
Y	=	[BH ₃ OH ⁻]
Z	=	[H ₂ (sol)]
W	=	[H ₂ (gas)]

e può essere riscritto per semplicità, nella seguente forma:



nel quale, lo step riguardante la formazione della specie BH₅ è stato incluso nello step (8.14).

Le equazioni cinetiche associate sono le seguenti:

$$\frac{dX}{dt} = k_1A - (k_2 + k_4)X + k_3X^2Y \quad (7.19)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2X - k_3X^2Y \quad (7.20)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_1A + 3k_4X - k_5Z \quad (7.21)$$

7.3 Adimensionalizzazione

È conveniente trasformare ora le equazioni in forma adimensionale in cui cioè tutti i termini non hanno dimensione [109]. Questa operazione ha molti vantaggi; per esempio, le unità usate nell'analisi non hanno più importanza e gli aggettivi 'piccolo' e 'grande' hanno un significato definito. Inoltre, si riduce il numero dei parametri impostati per l'analisi dei gruppi adimensionali che governano la dinamica.

Il principio su cui si basa il processo di adimensionalizzazione è che i valori presenti nelle equazioni sono formati da una quantità che porta l'informazione sulla dimensione fisica. Se, per esempio, la variabile P rappresenta il peso, il suo valore sarà uguale ad una quantità scalare p , la cui dimensione è \bar{P} . Possiamo quindi esprimere tutte le variabili di un'equazione come prodotto delle due quantità che la identificano, ad esempio $P = p \times \bar{P}$, e trovare quindi le equazioni per i valori scalari p .

Nel nostro modello, la trasformazione porta a definire nuove variabili x, y, z e τ che sostituiscono rispettivamente X, Y, Z e t :

quantità misurata	=	multiplo scalare	×	unità di misura
X	=	x	×	\bar{X}
Y	=	y	×	\bar{Y}
Z	=	z	×	\bar{Z}
t	=	τ	×	\bar{t}

dove:

$$\bar{t} = \frac{1}{k_5} \quad (7.22)$$

e

$$\bar{X} = \bar{Y} = \bar{Z} = \left(\frac{k_3}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.23)$$

Le quantità $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ e \bar{t} sono indipendenti dal tempo. In seguito all'adimensionalizzazione, il modello assume la forma seguente:

$$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2y - (c + b)x \quad (7.24)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = bx - x^2y \quad (7.25)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = a + 3cx - z \quad (7.26)$$

in cui i parametri a, b e c per comodità vengono definiti come

$$a = \frac{k_1}{k_5} \left(\frac{k_3}{k_5} \right)^{1/2}, \quad b = \frac{k_2}{k_5} \quad \text{e} \quad c = \frac{k_4}{k_5}.$$

Il sistema di ODE così ottenuto descrive un sistema dinamico esattamente identico al precedente, ma la cui evoluzione avviene in uno spazio delle fasi nel quale le variabili rappresentano entità fisiche adimensionali.

La terza equazione (8.26) è disaccoppiata dalle prime due, così le equazioni (8.24) e (8.25) possono essere studiate separatamente come un sistema indipendente nell'analisi della stabilità lineare. Perciò si cercano le soluzioni delle equazioni

$$\begin{cases} x_{ss} = a + x_{ss}^2 y_{ss} - (c + b)x_{ss} = 0 \\ y_{ss} = bx_{ss} - x_{ss}^2 y_{ss} = 0 \end{cases} \quad (7.27)$$

e risolvendo il sistema si trovano x_{ss} e y_{ss} :

$$x_{ss} = \frac{a}{c} \quad y_{ss} = \frac{b \cdot c}{a}$$

In base a quanto visto sulle teorie sull'analisi di stabilità, la condizione necessaria affinché si manifesti un'instabilità di Hopf si ha per

$$b > c + \frac{a^2}{c^2}$$

Quando questa relazione è soddisfatta le variabili x e y oscilleranno, fornendo la *driving force* per le oscillazioni della specie z . Una simulazione di ciò è riportata nel grafico in figura:

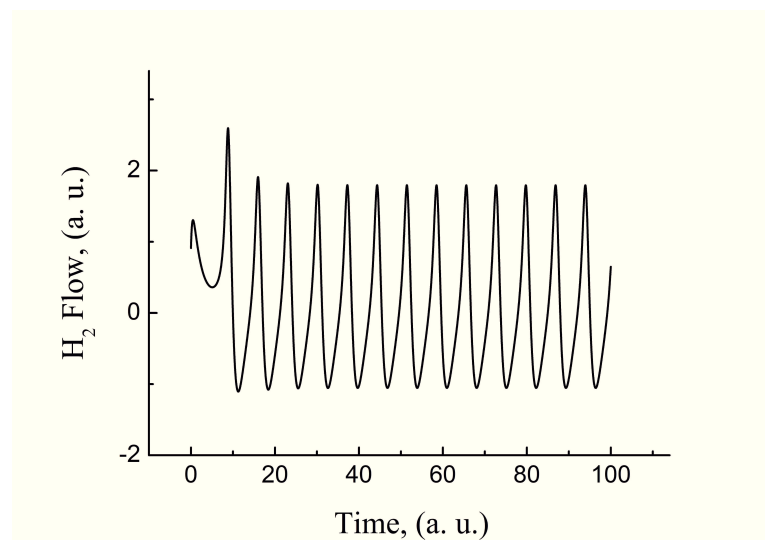


Figura 7.1: primo risultato della simulazione numerica dell'idrolisi del NaBH_4

Parte III
Conclusioni

Capitolo 8

Prospettive future

L'idrolisi NaBH_4 è un sistema promettente per la generazione di idrogeno come vettore energetico in una visione più ampia legata all'energia *pulita* (green chemistry). Questo lavoro di tesi dimostra che fino ad oggi un sistema cinematicamente incompleto è stato sviluppato per descrivere questo sistema; esso non è in grado di catturare alcuni dei comportamenti non lineari che questa reazione apparentemente semplice esibisce. Come mostrato nei capitoli precedenti, oscillazioni di flusso e conducibilità sono infatti riscontrati al procedere della reazione. Questi fenomeni non sono imputabili a errori di natura strumentale, ma possono essere compresi nell'ambito della scienza non lineare. In questa tesi ho presentato i principali risultati dei lavori in corso che in modo inequivocabile dimostrano che l'idrolisi del NaBH_4 è un esempio di nuovo oscillatore chimico.

Al fine di capire l'origine di questo comportamento complesso sono stati effettuati diversi esperimenti *ad hoc*, che hanno consentito di escludere la presenza di feedback termocinetici o inter-fase e ci ha portato a proporre un nuovo modello cinetico per il processo. Questo schema cinetico rappresenta un nucleo minimo di reazioni che possono descrivere lo sviluppo di oscillazioni di flusso e conducibilità, introducendo nella cinetica tradizionale in fase omogenea uno step autocatalitico che coinvolge l'intermedio BH_3OH^- . Forti evidenze sperimentali, tra i quali gli studi NMR, supportano tale meccanismo; tuttavia il lavoro è in corso per ulteriori conferme, poiché la comprensione del meccanismo intimo che induce il sistema ad oscillare è fondamentale in vista di un completo controllo chimico e l'ottimizzazione del processo per finalità applicative.

Parte IV
Appendice

Appendice A

Analisi non lineare

A.1 Flusso nello spazio delle fasi

Definiamo il nostro sistema dinamico per mezzo di un sistema di equazioni differenziali [69, 94]:

$$\dot{x}_i = F_i(x_1(t), \dots, x_n(t), t, \lambda) \quad (\text{A.1})$$

con λ parametro di controllo. Il determinismo è implicito nel fatto che la soluzione dipende dalle condizioni iniziali, da t e da λ .

$$x_i(t) = \Psi_i(x_1(t_0), \dots, x_n(t_0), t, \lambda) \quad (\text{A.2})$$

Restringiamo le nostre considerazioni a sistemi autonomi, vale a dire sistemi per i quali la parte destra dell'equazione (A.1) non dipenda esplicitamente dal tempo, cioè sistemi descritti dal sistema di equazioni

$$x_i(t) = \Psi_i(x_1(t_0), \dots, x_n(t_0), \lambda) \quad (\text{A.3})$$

L'equazione (A.3) può essere considerata come una generica trasformazione a valori vettoriali che conduce i valori dell'insieme $x_1(t_0), \dots, x_n(t_0)$ verso l'insieme $x_1(t), \dots, x_n(t)$. Per chiarire meglio ricordiamo la formula per un sistema bidimensionale che trasforma un integrale della forma

$$\iint_S f(x, y) dx dy$$

esteso ad una regione S del piano xy in un altro integrale doppio

$$\iint_T F(u, v) du dv$$

esteso ad una nuova regione T del piano uv . Consideriamo un sistema a due variabili del tipo

$$\begin{aligned}x &= X(u, v) \\y &= Y(u, v)\end{aligned}\tag{A.4}$$

queste equazioni definiscono un'applicazione che manda un punto u, v del piano uv in un punto immagine (x, y) nel piano xy . Un insieme T di punti nel piano uv corrisponde ad un altro insieme S del piano xy . Allora la formula di trasformazione per gli integrali doppi è la seguente

$$\iint_S f(x, y) dx dy = \iint_T f[X(u, v), Y(u, v)] J(u, v) \{ \} du dv\tag{A.5}$$

Il fattore $J(u, v)$, che compare nella funzione integranda al secondo membro, è il *determinante Jacobiano* della trasformazione (A.5). Dall'analisi ricordiamo inoltre che

$$\iint_S dx dy = \iint_T J(u, v) du dv\tag{A.6}$$

Questa equazione ha una semplice interpretazione geometrica, il determinante jacobiano può essere interpretato con un *fattore di ingrandimento* per le aree. Ci dice come l'area nel piano xy viene trasformata nel piano uv . Applicando questo ragionamento alla trasformazione (A.3) possiamo scrivere se con $J(t)$ indichiamo il determinante di Jacobi della trasformazione (A.3) che

$$\delta\Gamma(t) = J(t)\delta\Gamma(0)\tag{A.7}$$

dove abbiamo posto $t_0 = 0$ e $J(t)$ è il relativo Jacobiano.

Noi siamo interessati a capire come evolve nel tempo il flusso. In particolare vogliamo comprendere se il flusso rimane costante o il suo volume varia nel tempo. Per rispondere a questo problema possiamo studiare come varia nel tempo il determinante Jacobiano, è ovvio che se la sua derivata è nulla allora vorrà dire che non c'è variazione del volume del flusso nello spazio delle fase allo scorrere del tempo. Per far ciò possiamo studiare la derivata di J rispetto al tempo ovviamente nel caso in cui $\dot{J} = 0$ questo indicherà che il volume si conserverà. Consideriamo il caso più semplice relativo ad un sistema a due variabili. L'equazione (A.3) sarà in questo caso

$$x_1 = f(x_1^0, x_2^0); \quad x_2 = g(x_1^0, x_2^0)\tag{A.8}$$

Il determinante Jacobiano sarà allora

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix}\tag{A.9}$$

derivando rispetto al tempo otteniamo che

$$j = \begin{vmatrix} \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Tenendo presente che possiamo scrivere la seguente espressione

$$\frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1^0} = \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} \quad (\text{A.11})$$

e le espressioni analoghe, allora la (A.10) si trasforma in

$$j = \begin{vmatrix} \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Sviluppando il determinante otteniamo

$$j = \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} - \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} + \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} - \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \quad (\text{A.13})$$

possiamo riarrangiare l'ultima equazione

$$j = \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} + \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} \end{vmatrix} \quad (\text{A.14})$$

in altre parole sulla base dell'equazione (A.9) la (A.10) si riduce alla relazione

$$\left(\frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} \right) J \quad (\text{A.15})$$

In generale la derivata del determinante di Jacobi assumerà la forma

$$\frac{dJ}{dt} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \right) J \quad (\text{A.16})$$

il termine tra parentesi non è altro che la divergenza del flusso \mathbf{F} . Otteniamo così un'equazione differenziale del primo ordine

$$\frac{dJ}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{F} J \quad (\text{A.17})$$

Il volume del flusso rimarrà costante se la divergenza del flusso sarà nulla $\nabla \cdot \mathbf{F} = 0$. L'insieme delle traiettorie nello spazio delle fasi possono essere assimilate ad un liquido con una densità di massa $\rho(x_1, x_2 \dots x_n)$. Per tale motivo possiamo pensare di descrivere il sistema attraverso l'equazione della conservazione della massa (legge di continuità) o meglio in questo caso della conservazione della probabilità. La conservazione locale della massa (o conservazione della probabilità) corrisponde all'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{F} = 0 \quad (\text{A.18})$$

per la proprietà della divergenza possiamo scrivere che

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{F} + \mathbf{F} \cdot \nabla \rho = 0 \quad (\text{A.19})$$

Nel caso in cui $\nabla \cdot \mathbf{F} = 0$ allora l'equazione precedente assumerà la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{F} \cdot \nabla \rho = 0 \quad (\text{A.20})$$

se sviluppiamo il prodotto scalare otteniamo allora che

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.21})$$

Ma questo non è altro che la $d\rho/dt$ cioè possiamo scrivere che quando la divergenza del flusso è nulla allora

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{F} \cdot \nabla \rho = 0 \quad (\text{A.22})$$

che è esattamente $d\rho/dt = 0$, o $\rho = \text{costante}$ nel tempo lungo le linee di flusso. Questo significa che il flusso è incomprimibile. In un sistema Hamiltoniano la forma canonica di un insieme di equazioni differenziali conservative, è, quando essa esiste, della forma

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (\text{A.23})$$

che può essere riguardata come una generalizzazione di uno spazio a $2f$ dimensioni dell'idea di una funzione flusso in uno spazio bidimensionale idrodinamico di un fluido ideale. Ne segue che per un sistema Hamiltoniano

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) = 0 \quad (\text{A.24})$$

Inoltre classifichiamo un sistema Hamiltoniano *conservativo* se H non dipende esplicitamente dal tempo.

È tipico dei sistemi non conservativi che $\nabla \cdot \mathbf{F}$ possa cambiare di segno in una differente regione dello spazio delle fasi, ma questo non è sempre vero perché esistono situazioni in cui $\nabla \cdot \mathbf{F}$ non cambia mai di segno. Un sistema è strettamente dissipativo se $\nabla \cdot \mathbf{F} < 0$ così che il volume $\delta\Gamma(t)$ si contrae sempre durante il flusso. Da ciò segue che le traiettorie di un sistema dissipativo emananti da un certo volume dello spazio delle fasi tenderanno ad un sottoinsieme la cui dimensione sarà strettamente minore della dimensione dello spazio.

A.2 Analisi di stabilità lineare

Si consideri un sistema dissipativo o conservativo la cui evoluzione sia descritta dal set di equazioni condensato nella forma (1.15), in cui μ costituisce un insieme di parametri che chiameremo *parametri di controllo*. Si può immaginare che dopo un certo periodo di tempo il sistema raggiunga uno stato di “riferimento” \mathbf{X}_S sull’insieme compatto. In principio ci si può aspettare che il sistema rimanga su quello stato per un tempo infinito, ma poiché nei sistemi reali le fluttuazioni modificano sempre uno stato \mathbf{X}_S , ci si può chiedere quanto tale stato sia stabile rispetto alle fluttuazioni.

Se definiamo $\mathbf{x}(t)$ la perturbazione, lo stato istantaneo sarà definito come

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}_S + \mathbf{x}(t) \quad (\text{A.25})$$

Si dirà che il sistema è stabile nel senso di Lyapounov se per ogni $\epsilon > 0$, esiste un $\delta(\epsilon) > 0$ tale che per ogni $\mathbf{X}(0)$ con $|\mathbf{X}(0) - \mathbf{X}_S| < \delta$, allora $|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}_S| < \epsilon$ per ogni $t > 0$. Si parla di stabilità asintotica quando $|\mathbf{X}(0) - \mathbf{X}_S| \rightarrow 0$ per $t \rightarrow \infty$.

In quest’ultimo caso \mathbf{X}_S sarà un attrattore nel sistema dinamico. Chiaramente la stabilità asintotica sarà possibile solo per i sistemi dissipativi.

La soluzione perturbata sarà una soluzione dell’equazione (1.15), e in particolare si ha che

$$\frac{d(\mathbf{X}_S + \mathbf{x}(t))}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{X}_S + \mathbf{x}, \mu) \quad (\text{A.26})$$

quindi

$$\frac{d\mathbf{X}_S}{dt} + \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{X}_S + \mathbf{x}, \mu) \quad (\text{A.27})$$

Inoltre, sulla base del fatto che lo stato di riferimento \mathbf{X}_S è una soluzione particolare dell’equazione (1.15) si può scrivere che

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{X}_S + \mathbf{x}, \mu) - \mathbf{F}(\mathbf{X}_S, \mu) \quad (\text{A.28})$$

Assumendo che la funzione \mathbf{F} sia espandibile in serie di Taylor, come serie di potenze della fluttuazione \mathbf{x} intorno a \mathbf{X}_S , allora

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}_S + \mathbf{x}, \mu) = \mathbf{F}(\mathbf{X}_S, \mu) + \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X}}\right)_{\mathbf{X}_S} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X} \partial \mathbf{X}}\right)_{\mathbf{X}_S} \cdot \mathbf{x}\mathbf{x} \quad (\text{A.29})$$

sostituendo questo risultato nella (A.28), posti

$$\mathcal{L}(\mu) = \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X}}\right)_{\mathbf{X}_S} \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X} \partial \mathbf{X}}\right)_{\mathbf{X}_S} \cdot \mathbf{x}\mathbf{x} \quad (\text{A.30})$$

si arriva alla relazione

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathcal{L}(\mu) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu) \quad (\text{A.31})$$

L'operatore lineare $\mathcal{L}(\mu)$ è semplicemente la matrice Jacobiana di \mathbf{F} valutata nello stato di riferimento, mentre $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu)$ contiene dei contributi non lineari in \mathbf{x} . Confrontando la (A.31) con la (1.15), si nota che la prima è una versione equivalente dell'ultima nella quale l'origine delle coordinate nello spazio delle fasi è stato piazzato su \mathbf{X}_s . Nei sistemi dinamici coinvolgenti un grande numero di gradi di libertà $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu)$ è un vettore nello spazio delle fasi, mentre $\mathcal{L}(\mu)$ è una matrice $n \times n$ i cui elementi sono $\mathcal{L}_{ij} = (\partial \mathbf{F}_i / \partial X_j)_{X_{j,s}}$, ($i, j = 1, \dots, n$).

L'equazione (A.31) costituisce ancora un problema altamente non lineare e risulta pertanto intrattabile come l'equazione di partenza (1.15). Per fare un passo avanti si deve introdurre una forzatura e ridurre il problema in termini lineari, omettendo nell'equazione (A.31) il termine non lineare:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathcal{L}(\mu) \cdot \mathbf{x} \quad (\text{A.32})$$

Nel fare questa operazione siamo confortati dall'esistenza di un teorema noto come *Principio della stabilità lineare*, il quale afferma che:

Se la soluzione triviale $\mathbf{x} = 0$ del problema linearizzato (A.32) è asintoticamente stabile, allora $\mathbf{x} = 0$ (o equivalentemente $\mathbf{X} = \mathbf{X}_s$) è una soluzione asintoticamente stabile del problema non-linearizzato. Se la soluzione triviale $\mathbf{x} = 0$ del problema linearizzato è instabile allora $\mathbf{x} = 0$ (o equivalentemente $\mathbf{X} = \mathbf{X}_s$) è una soluzione instabile del problema non linearizzato.

In sostanza non potendo facilmente accedere alla complessità del problema non lineare, lo approssimiamo ad un problema lineare, più facile da trattare, che può fungere in una certa misura da finestra sul complesso mondo non lineare, condividendone uno spazio di informazione.

A.3 Analisi di Stabilità Lineare: formulazione generale

L'obiettivo di questa sezione è quello di stabilire un criterio quantitativo per la stabilità dei punti fissi dei sistemi dinamici, facendo leva sul principio della stabilità lineare che abbiamo discusso nella sezione precedente, che rende l'analisi sempre possibile.

Si parte dall'equazione (A.32), che costituisce un insieme di equazioni differenziali ordinarie lineari e come tale ammette una soluzione dipendente esponenzialmente dal tempo.

$$\mathbf{x} = \mathbf{u}e^{\omega t} \quad (\text{A.33})$$

Sostituendo questa soluzione nell'equazione (A.32) si ottiene

$$\frac{d\mathbf{u}e^{\omega t}}{dt} = \mathcal{L}(\mu)\mathbf{u}e^{\omega t} \quad (\text{A.34})$$

dunque

$$\mathcal{L}(\mu) \cdot \mathbf{u} = \omega \mathbf{u} \quad (\text{A.35})$$

In altre parole \mathbf{u} ed ω sono rispettivamente l'autovettore e l'autovalore dell'operatore $\mathcal{L}(\mu)$ ed il problema della stabilità si riconduce a un problema ad autovalori. È importante osservare che la stabilità è indipendente dall'autovettore \mathbf{u} e quindi il problema consiste nel valutare gli autovalori. Separando ω in una parte reale ed immaginaria si può scrivere

$$|\mathbf{x}| \approx e^{(\text{Re}\omega)t} e^{i(\text{Im}\omega)t} \quad (\text{A.36})$$

da qui segue che

- se $\text{Re } \omega < 0$, \mathbf{x} è esponenzialmente decrescente e quindi lo stato di riferimento \mathbf{X}_S è *asintoticamente stabile*
- se $\text{Re } \omega > 0$ la perturbazione cresce esponenzialmente e quindi lo stato di riferimento è *instabile*.

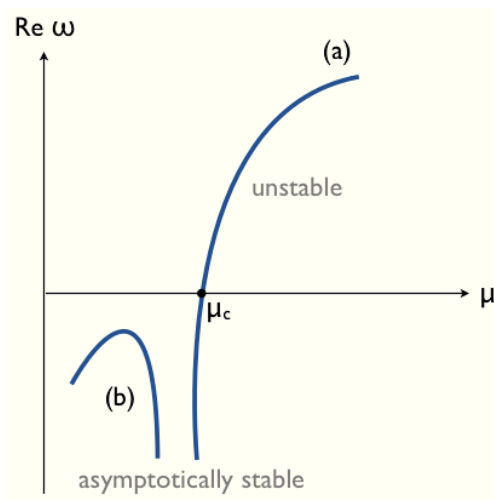


Figura A.1: parte reale degli autovalori ω vs. μ

(figura A.1, (a)). Al contrario, in (b) la parte reale di autovalore ω resta negativo per tutti i valori di μ : il punto fisso è sempre asintoticamente stabile e nessun nuovo regime dovrebbe sorgere spontaneamente dall'azione delle perturbazioni. È allora chiaro che il problema centrale nella teoria della stabilità sarà quella di valutare gli autovalori dell'operatore $\mathcal{L}(\mu)$. L'equazione (A.35) può essere riscritta nella forma

La condizione con $\text{Re } \omega = 0$ prende il nome di *stabilità marginale*. Notiamo che l'instabilità e la stabilità marginale sono compatibili con sistemi dissipativi e conservativi. In contrasto la stabilità asintotica implica necessariamente una contrazione dello spazio delle fasi e quindi si verifica solo nei sistemi dissipativi. Il problema agli autovalori della (A.35) permette di capire meglio l'importanza dei parametri di controllo μ . Una variazione di μ implica necessariamente una variazione di \mathcal{L} e conseguentemente una variazione degli autovalori ω . È possibile allora immaginare situazioni per le quali la variazione di μ non conduca a nessuna variazione nel segno dell'autovalore ω , ma si può anche immaginare viceversa, delle situazioni per le quali ω possa cambiare di segno, passando ad esempio da negativo a positivo e cioè da stabile ad instabile

$$\begin{array}{cccccccc}
l_{11}u_1 & + & l_{12}u_2 & + & \dots & + & l_{1n}u_n & = & \omega u_1 \\
l_{21}u_1 & + & l_{22}u_2 & + & \dots & + & l_{2n}u_n & = & \omega u_2 \\
\vdots & & \vdots & & \ddots & & \vdots & & \vdots \\
l_{n1}u_1 & + & l_{n2}u_2 & + & \dots & + & l_{nn}u_n & = & \omega u_n
\end{array} \tag{A.37}$$

dove una generica riga ha la forma

$$\sum_{j=1}^n \mathcal{L}_{ij}(\mu)u_j = \omega u_i \tag{A.38}$$

o in una forma più suggestiva

$$\sum_{j=1}^n (\mathcal{L}_{ij}(\mu) - \omega \delta_{ij})u_j = 0, \quad i = 1, \dots, n \tag{A.39}$$

La (A.39) costituisce un insieme di equazioni algebriche omogenee che ammette una soluzione non triviale quando il determinante dei coefficienti $\{u_j\}$ si annulla. Questo conduce all'*equazione caratteristica*.

$$\det|(\mathcal{L}_{ij}(\mu) - \omega_m(\mu)\delta_{ij})| = 0 \tag{A.40}$$

dove abbiamo introdotto un indice m per tenere conto del fatto che l'equazione (A.40) è un'equazione algebrica per ω_m e in generale ammetterà molte soluzioni. A meno che la matrice $\mathcal{L}(\mu)$ non possenga delle particolari proprietà di simmetria è lecito aspettarsi che gli autovalori ω_m siano tutti distinti.

A.3.1 Sistemi ad una variabile

Per un sistema ad una sola variabile l'equazione (1.15) come abbiamo visto assume la forma linearizzata

$$\frac{dx}{dt} \approx \mathcal{L}(\mu)x \tag{A.41}$$

L'operatore linearizzato $\mathcal{L}(\mu)$ si riduce semplicemente ad un numero, che sarà identico all'esponente caratteristico ω ,

$$\omega(\mu) = \mathcal{L}(\mu) = (\partial F / \partial X)_{X_s} \tag{A.42}$$

Questo numero sarà necessariamente un numero reale. L'inverso di questo numero è chiamato *tempo di scala caratteristico* e determina il tempo richiesto per X per variare significativamente nell'intorno della soluzione stazionaria X_s . Se ω è negativo lo stato stazionario sarà stabile, viceversa se è positivo lo stato stazionario sarà instabile, cioè le traiettorie divergeranno da X_s . Poiché l'esplosione in un sistema fisico non è ammessa

le traiettorie presumibilmente tenderanno verso un nuovo attrattore, che in uno spazio monodimensionale può essere solo un altro punto fisso. I due casi saranno separati dal caso della stabilità marginale

$$\omega(\mu) = L(\mu_c) = 0 \quad (\text{A.43})$$

A.3.2 Sistemi a due variabili

Per un sistema bidimensionale le equazioni linearizzate (A.40) assumono la forma

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= L_{11}x_1 + L_{12}x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} &= L_{21}x_1 + L_{22}x_2 \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Ricordando la (A.39) possiamo scrivere che

$$\begin{aligned} (L_{11} - \omega_m)u_{m1} + L_{12}u_{m2} &= 0 \\ L_{21}u_{m1} + (L_{22} - \omega_m)u_{m2} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Imponiamo l'annullamento del determinante dei coefficienti

$$\det \begin{vmatrix} (L_{11} - \omega_m) & L_{12} \\ L_{21} & (L_{22} - \omega_m) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.46})$$

Risolvendo il determinante ed ponendo con T e Δ rispettivamente la traccia e il determinante della matrice $\{L_{ij}\}$

$$\begin{aligned} T &= L_{11} + L_{22} \\ \Delta &= L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

otteniamo l'equazione caratteristica

$$\omega_m^2 - T\omega_m + \Delta = 0 \quad (\text{A.48})$$

le cui soluzioni sono

$$\omega_{1,2} = \frac{T \pm (T^2 - 4\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{T \pm D^{1/2}}{2} \quad (\text{A.49})$$

dove D è il discriminante. La natura delle radici dipende da T , Δ e D . Possiamo allora distinguere i seguenti casi:

- $D > 0$: **due autovalori reali**

- (a) $\Delta > 0$ le radici hanno lo stesso segno. (1) negative per $T < 0$ e (2) positive per $T > 0$.

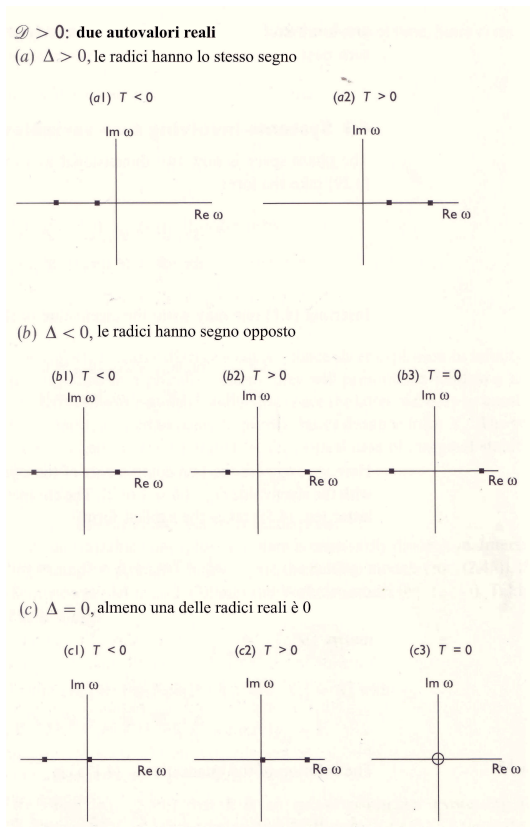


Figura A.2: Configurazioni delle soluzioni possibili per sistemi a due variabili ($D > 0$).

- (b) $\Delta < 0$ le radici hanno segno opposto per (1) $T < 0$, per (2) $T > 0$ e quando (3) $T = 0$ hanno segno opposto ma sono in valore assoluto identiche.
- (c) $\Delta = 0$ Almeno una delle due radici è nulla. Se (1) $T < 0$ una soluzione è negativa, se (2) $T > 0$ una soluzione è positiva, se (3) $T = 0$ entrambe le soluzioni sono nulle.

- **$D < 0$: due autovalori coniugati complessi**

- (d) Se (1) $T < 0$ allora le parti reali sono negative, (2) se $T > 0$ le parti reali sono positive, infine se (3) $T = 0$ le parti reali sono nulle.

- **$D = 0$ autovalori coincidenti**

- (e) Se (1) $T < 0$ gli autovalori saranno negativi se (2) $T > 0$ gli autovalori saranno positivi

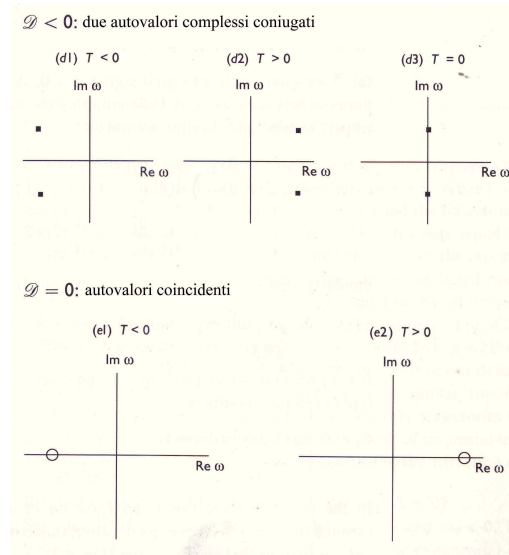


Figura A.3: Configurazioni delle soluzioni possibili per sistemi a due variabili ($D < 0$, $D = 0$).

I casi (b3), (c3), e (d3) sono i soli che possono essere realizzati in un sistema conservativo. In questi casi, infatti $\nabla \cdot \mathbf{F} = 0$ ma $\nabla \cdot \mathbf{F} = T = \sum (\partial F_i / \partial X_i)_{X_s}$. Nei sistemi dissipativi questi tre casi insieme ai casi (c1)-(c2) e (e1)-(e2) sono nongenerici nel senso che richiedono condizioni molto restrittive per la loro realizzazione, si verificano cioè solo per valori specifici del parametro di controllo μ . Essi sono comunque importanti per il fatto che rappresentano casi di confine. In particolare i casi (c1) e (c3) rappresentano casi di confine tra stabilità asintotica e instabilità. Consideriamo allora i casi generici (a1)-(a2), (b1)-(b2) e (d1)-(d2), il nostro scopo sarà quello di determinare per questi casi la forma del “phase portrait” intorno al punto di riferimento. La forma esplicita della soluzione della (A.41) può essere rappresentata come

$$\begin{aligned} x_1(t) &= C_1 u_{11} e^{\omega_1 t} + C_2 u_{12} e^{\omega_2 t} \\ x_2(t) &= C_1 u_{21} e^{\omega_1 t} + C_2 u_{22} e^{\omega_2 t} \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

(a) **due radici reali con lo stesso segno** ($D > 0, \Delta > 0$)

In questo caso il punto fisso al quale ci riferiamo prende il nome di *nodo* e se risulta asintoticamente stabile sarà un *attrattore* del sistema dinamico se viceversa sarà instabile sarà un *repulsore*. Le traiettorie convergeranno o divergeranno in modo esponenziale.

(b) **due radici reali di segno opposto** ($D > 0, \Delta < 0$)

In questo caso il punto fisso sarà un *punto sella*. Questo punto combina una azione stabilizzante in un direzione e una destabilizzante nell'altra. Il punto sella è chiaramente un *repulsore*.

(c) **due radici complesse coniugate con parte reale non nulla** ($D < 0, T \neq 0$)

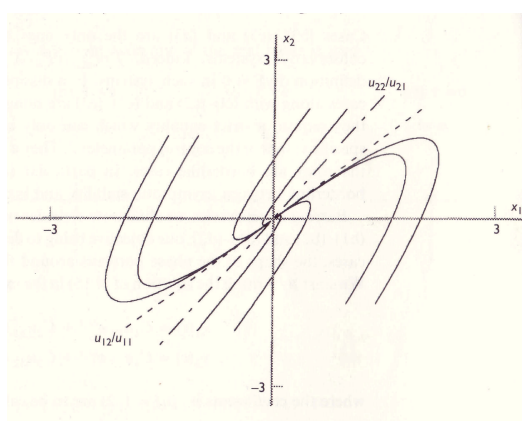


Figura A.4: Nodo stabile.

In questo caso le traiettorie saranno delle spirali che divergeranno dal punto fisso se questo è instabile o convergeranno su esso se è stabile. In entrambi i casi ci riferiamo a tale punto come ad un *fuoco*. I domini di stabilità asintotica e di instabilità sono separati dalle condizioni critiche $T = 0$. In questo caso la famiglia delle curve si riduce a cerchi circolari sull'origine, ci riferiamo a questo come ad un *centro*. Quest'ultimo è compatibile con i sistemi conservativi. Nei sistemi dissipativi il centro è nongenerico nel senso che corrisponde ad una situazione eccezionale.

A.3.3 Tre variabili ed oltre

In un sistema coinvolgente tre variabili, l'equazione caratteristica attorno ad un punto fisso sarà un'equazione algebrica di terzo grado con coefficienti reali, che potrà avere o tre radici reali o una reale e due complesse coniugate. Molti di questi casi sono del tutto analoghi a quelli che abbiamo osservato nel caso bidimensionale, in altre parole non sono altro che una generalizzazione del nodo e della sella.

Tuttavia si possono presentare in questo contesto dei nuovi casi piuttosto interessanti. I casi in cui si hanno due autovalori complessi coniugati accoppiati con un autovalore reale sono nuovi e corrispondono a delle combinazioni di un nodo e di un fuoco.

Scrivendo la soluzione nella forma

$$\mathbf{x} = C_1 \mathbf{u}_1 e^{\omega_1 t} + C_2 \mathbf{u}_2 e^{\omega_2 t} + C_3 \mathbf{u}_3 e^{\omega_3 t} \quad (\text{A.51})$$

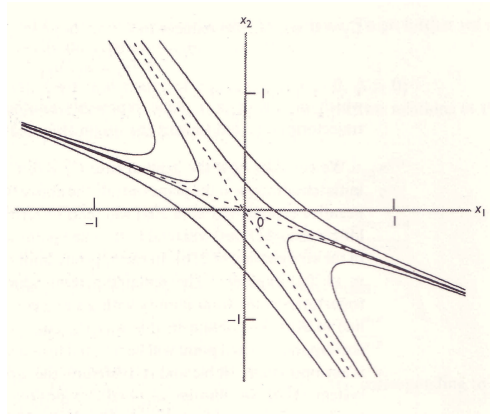


Figura A.5: Punto sella.

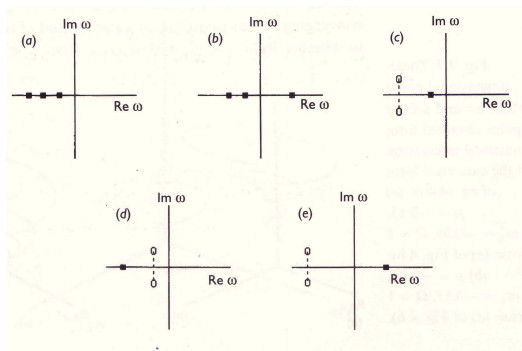


Figura A.6: Le cinque possibili configurazioni non degeneri per le soluzioni del caso tridimensionale.

quest'ultima ricordiamo costituisce la soluzione dell'equazione (A.35) nel caso tridimensionale.

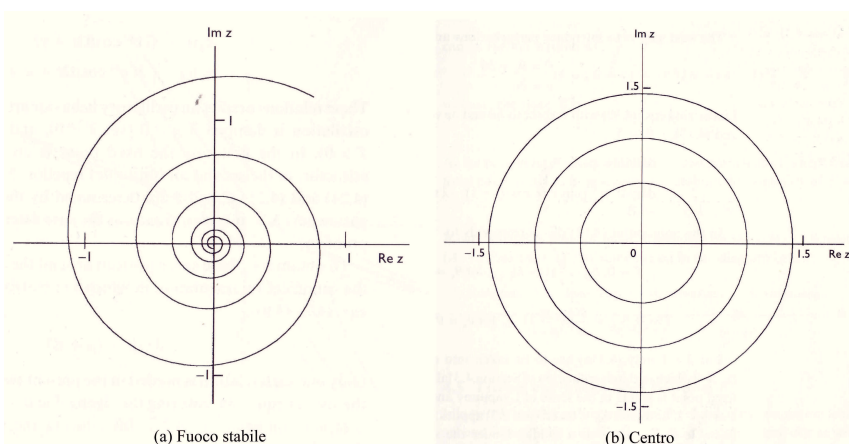


Figura A.7: Fuoco stabile e centro.

Dall'algebra lineare è noto che \mathbb{L} può essere diagonalizzato attraverso una trasformazione di similarità coinvolgente una matrice non singolare \mathbb{T} ,

$$\mathbb{D} = \mathbb{T}^{-1} \cdot \mathbb{L} \cdot \mathbb{T} \quad (\text{A.52})$$

Dove \mathbb{D} è una matrice diagonale e le colonne della matrice \mathbb{T} sono date dagli autovettori della matrice \mathbb{L} . Operando in questo su entrambi i lati dell'equazione (A.35) tramite l'operatore \mathbb{T}^{-1} possiamo trasformare il sistema di equazioni (A.35) in

$$\mathbb{T}^{-1} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbb{T}^{-1} \mathbb{L} \mathbb{T} \mathbb{T}^{-1} \mathbf{x} \quad (\text{A.53})$$

ponendo inoltre la nuova variabile

$$\mathbf{z} = \mathbb{T}^{-1} \mathbf{x} \quad (\text{A.54})$$

otteniamo

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbb{T}^{-1} \mathbf{x} \quad (\text{A.55})$$

ed infine

$$\frac{dz_i}{dt} = \omega_i z_i \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{A.56})$$

Nel nostro caso avendo a che fare con una coppia di autovalori complessi ω_1 e ω_2 e da un autovalore reale corrispondente ad ω_3 possiamo scrivere

$$\frac{dz}{dt} = (\mu + i\Omega) \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \omega_3 \zeta \quad (\text{A.58})$$

dove abbiamo posto $\omega_{1,2} = \mu \pm i\Omega$.

Tutto questo implica che il punto fisso si comporta come un fuoco stabile nel sottospazio generato dagli autovettori \mathbf{u}_1 e \mathbf{u}_2 mentre lungo la terza direzione \mathbf{u}_3 il flusso si avvicina ad esso monotonicamente ad una velocità ω_3 . Le traiettorie convergeranno pertanto verso il punto fisso attraverso un paraboloide di rivoluzione o attraverso un flusso a forma di imbuto a seconda che $\text{Re}\omega_{1,2} < \omega_3 < 0$ o $\omega_3 < \text{Re}\omega_{1,2} < 0$.

Dobbiamo inoltre considerare il caso per il quale il punto fisso si comporta come un fuoco stabile nel sottospazio generato dagli autovettori \mathbf{u}_1 e \mathbf{u}_2 , mentre lungo la terza direzione \mathbf{u}_3 la traiettoria si allontana da esso. Nello spazio delle fasi tridimensionale la traiettoria evolve seguendo un flusso a forma di imbuto invertito.

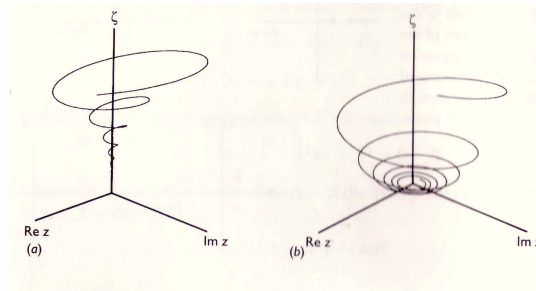


Figura A.8: Punto fisso tridimensionale.

Questa situazione che è reminescente di una sella e di un fuoco viene riferita come *sella-fuoco*. In questo caso il corrispondente punto fisso possiede una *varietà bidimensionale stabile* ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$) e una *varietà monodimensionale instabile* (\mathbf{u}_3).

L'importanza della sella-fuoco in un sistema dinamico deriva dal fatto che esso combina in una singola dinamica un percorso stabilizzante con a destabilizzante, permettendo allo stesso tempo una dinamica oscillatoria. Nel caso linearizzato le traiettorie tenderanno inevitabilmente all'infinito, ma nel problema non lineare originale l'impossibilità di sfuggire all'infinito forzerà le varietà stabili e instabili e conseguentemente le traiettorie ripiegheranno per rimanere confinate. In assenza di un attrattore come un punto fisso o un ciclo limite questo può portare ad un moto molto intricato consistente con una successione aperiodica di stati instabili che rimuovono la traiettoria dal punto fisso seguiti da una *reiniezione* nelle vicinanze del punto fisso.

Il teorema di Shil'nikov mostra che questo è effettivamente il caso quando l'insieme dei parametri è tale che il sistema opera vicino ad una situazione in cui le varietà stabili e instabile si sovrappongono. Questa possibilità implica l'esistenza di *traiettorie omocline*. Tali traiettorie sono strutturalmente instabili poiché le condizioni di sovrapposizione richiedono che certe uguaglianze tra i parametri siano soddisfatte. È

tuttavia importante osservare che se alcune disuguaglianze dipendenti dagli autovalori della sella-fuoco conosciute come *condizione di Shil'nicov* sono soddisfatte, la distruzione della traiettoria omoclina condurrà ad una ricca struttura nello spazio delle fasi permettendo il caos deterministico. Un elegante modello che mostra il ruolo della omoclinicità nella nascita del caos è stato introdotto da Roössler.

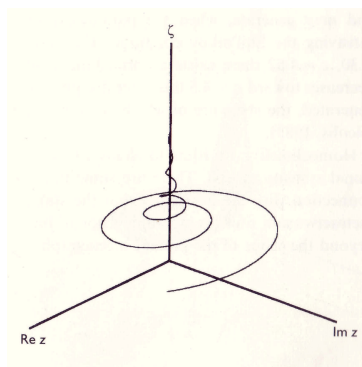


Figura A.9: Fuoco-sella.

Tale modello consiste di tre equazioni accoppiate con una singola nonlinearietà quadratica

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -y - z \\ \frac{dy}{dt} &= x + ay \\ \frac{dz}{dt} &= b - cz + xz\end{aligned}\tag{A.59}$$

Appendice B

Teoria delle biforcazioni

Attraverso l'analisi della stabilità lineare (sezione 2.5), si è riusciti ad individuare come in prossimità di un *punto critico* μ_c , relativo ad un parametro di controllo descrivente lo stato del sistema, μ , una determinata soluzione stazionaria perda la propria stabilità, con conseguente variazione del comportamento dinamico. Questo evento è definito in dinamica non lineare come **Punto di biforcazione** (vd. sezione 1.3). Una serie consecutiva di questi eventi è all'origine dello sviluppo di particolari evoluzioni di un sistema lontano dall'equilibrio e della potenziale diversificazione del suo comportamento in condizioni di partenza simili. Le differenti evoluzioni sono associate ad altrettanti attrattori nello spazio delle fasi.

Quando ci si addentra all'interno del dominio della instabilità, le equazioni linearizzate diventano inadeguate dato che mandano il sistema all'infinito. Allo scopo di analizzare le nuove soluzioni che emergono al di là della soglia di instabilità sarà necessario analizzare il problema non lineare. Si è osservato che la perturbazione \mathbf{x} varia nel tempo secondo la relazione

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathcal{L}(\mu) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mu) \quad (\text{B.1})$$

Supponiamo che l'analisi della stabilità lineare abbia stabilito l'esistenza di un punto critico μ_c tale che l'operatore linearizzato $\mathcal{L}(\mu_c)$ ammetta un autovalore con parte reale nulla, $\text{Re } \omega_c = \text{Re } \omega(\mu_c) = 0$. La versione linearizzata della (B.1)

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathcal{L}(\mu) \cdot \mathbf{x} \quad (\text{B.2})$$

allora ammette nel punto $\mu = \mu_c$ una soluzione della forma

$$\mathbf{x} = \mathbf{u}e^{i(\text{Im}\omega_c)t} = \mathbf{u}e^{i\Omega_c t} \quad (\text{B.3})$$

Sostituendo quest'ultimo risultato nella (B.2) e ponendo con \mathbb{I} la matrice identità, si può scrivere

$$[i\Omega_c\mathbb{I} - \mathcal{L}(\mu_c)] \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{B.4})$$

in altre parole l'operatore

$$\mathbf{J}_c = i\Omega_c \mathbb{I} - \mathcal{L}(\mu_c) \quad (\text{B.5})$$

ammette almeno un autovettore \mathbf{u} corrispondente ad un autovalore nullo. Si esprime questa proprietà con il fatto che questo operatore ammette uno *spazio nullo non triviale*. A questo punto ci si orienta nella conoscenza di cosa accada nell'intorno del parametro di controllo μ_c . I seguenti teoremi possono fornirci una risposta:

- Teorema 1
Se $\mathbf{x} = 0$ si mantiene una soluzione della (2.17) in un intorno di μ_c , e ω_c è un semplice autovalore della matrice $\mathcal{L}(\mu)$ o più semplicemente una soluzione dell'equazione caratteristica allora $\mu = \mu_c$ è un *punto di biforcazione*, nel senso che al minimo esiste un nuovo ramo di soluzioni uscenti dal $\mathbf{x}(0, \mu_c)$. Questo ramo si estenderà all'infinito o incontrerà un altro punto di biforcazione.
- Teorema 2
Se ω_c è un semplice autovalore ed è soddisfatta la *condizione di trasversalità*

$$\left[\frac{d}{d\lambda} \text{Re}\omega(\mu) \right]_{\mu=\mu_c} \neq 0 \quad (\text{B.6})$$

garantendo così che la $\text{Re } \omega$ in funzione di μ attraversi l'asse μ nel punto $\mu = \mu_c$, allora:

- le soluzioni biforcanti saranno stazionarie se $\Omega_c = 0$
- le soluzioni biforcanti saranno periodiche se $\Omega_c \neq 0$ (*biforcazione di Hopf*);

In entrambi i casi avremo dei rami *supercritici* (quando il ramo biforcante si estende nella regione in cui lo stato di riferimento ha perduto la sua stabilità) stabili e *subcritici* instabili. La figura B.1 riassume le varie possibilità: le linee continue e tratteggiate rappresentano rispettivamente i rami delle soluzioni asintoticamente stabili (S) e instabili (U). Nei tratti (a) e (b) viene riportata l'ampiezza della soluzione in funzione del parametro di controllo; nel tratto (c) sono rappresentate schematicamente le soluzioni corrispondenti ai diversi valori della fase del moto oscillatorio.

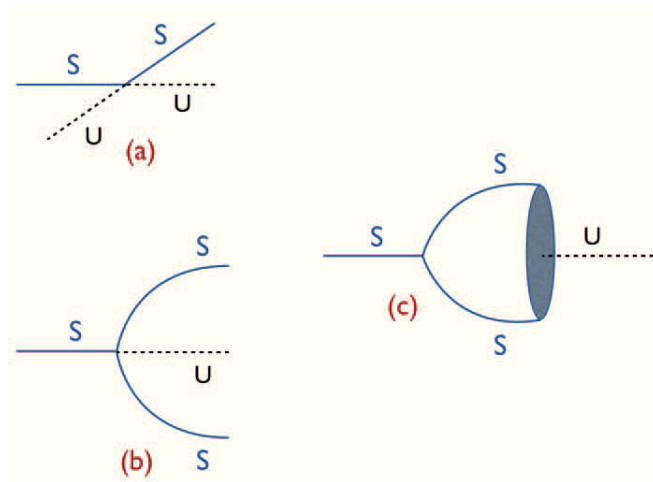


Figura B.1: (a) transcritical; (b) pitchfork; (c) biforcazione di Hopf

Bibliografia

- [1] C. Khaikin A. Andronov A. Vitt. *Theory of oscillators*. A cura di Oxford Pergamon. 1966 (cit. a p. 11).
- [2] G. Monteleone R. Oronzio S. Galli A. Pozio M. De Francesco. “Immagazzinamento e generazione di idrogeno da boroidruri alcalini”. In: *Energia, ambiente e innovazione* 1 (2007) (cit. alle pp. 36, 40).
- [3] S. I. Orimo A. Zuttel A. Borgschulte. In: *Scr. Mater.* 56.823 (2007) (cit. a p. 38).
- [4] A. P. Altshuller. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77.5455 (), p. 1955.
- [5] P. W. Atkins. *Physical Chemistry, 5th edition*. Oxford: Oxford University Press, 1994 (cit. a p. 20).
- [6] J.A. Barth. *L. Boltzmann, Vorlesungen uber Gastheorie*. Leipzig, 1896 (cit. a p. 9).
- [7] B. P. Belousov. In: *Sb. Ref. Radiats Med.za* 1 (1959), pp. 145–146 (cit. a p. 19).
- [8] H. Bénard. “Les Tourbillons Cellulaires Dans Une Nappe Liquide”. Tesi di dott. University of Paris, 1900 (cit. a p. 8).
- [9] I. Bendixson. “Sur les courbes définies par des équations différentielles”. In: *Acta Mathematica* 24.1 (1901), pp. 1–88 (cit. a p. 14).
- [10] G. Biosa, S. Bastianoni e M. Rustici. In: *Chemistry-A Eur. J.* 12.13 (2006), p. 3430.
- [11] W. C. Bray. “A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis”. In: *J. Amer. Chem.* 43 (1921), pp. 1262–1267 (cit. alle pp. 19, 45).
- [12] G. Cantor. *Contributions to the Founding of the Theory of Transfinite Numbers*. 1. dover Publications, 1955 (cit. a p. 17).
- [13] P.B. Nai C.Audouze. “Galerkin reduced-order modeling scheme for time-dependent randomly parametrized linear partial differential equations”. In: 92.4 (2012), pp. 370–398 (cit. a p. 4).
- [14] Rinaldo Cervellati. *Le reazioni chimiche oscillanti*. Heuresis. 8., Sez. di scienza chimiche, 1995.
- [15] B.F. Gray C.H. Yang. “Unified theory of explosions, cool flames and two-stage ignitions, part 2”. In: *Trans. Faraday Soc* 65 (1969), pp. 1614–1622 (cit. a p. 32).
- [16] European Communities. *Hydrogen Energie and Fuel Cells - A vision of future*. 2003 (cit. a p. 36).
- [17] J. M. Davidenko et al. In: *Nature* 355 (1992), pp. 349–351.
- [18] J. P. Eckmann. In: *Rev. Mod. Phys.* 643.53 (1981), pp. 740–749.

-
- [19] E.C. Edblom et al. "Systematic design of chemical oscillators. 45. Kinetics and mechanism of the oscillatory bromate-sulfite-ferrocyanide reaction". In: *The Journal of Physical Chemistry* 93.7 (1989), pp. 2722–2727 (cit. a p. 59).
- [20] I. R. Epstein e J. A. Pojman. *An introduction to nonlinear chemical dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [21] I.R. Epstein. "The role of flow systems in far-from-equilibrium dynamics". In: *Journal of Chemical Education* 66.3 (1989), p. 191 (cit. a p. 25).
- [22] I.R. Epstein et al. "Oscillating chemical reactions". In: *Scientific American* 248 (1983), pp. 112–123 (cit. alle pp. 27, 59).
- [23] G. Ertle. In: *Science* 254 (1991), p. 1750.
- [24] J. H. Espenson. *Chemical kinetics and reaction mechanism*. New York: McGraw-Hill, 1981 (cit. a p. 21).
- [25] I.R. Epstein F Sagués. "Nonlinear chemical dynamics". In: *Dalton Trans.* (2003), pp. 1201–1217 (cit. a p. 45).
- [26] G.T. Fechner. *Repertorium der Experimentalphysik: enthaltend eine vollständige Zusammenstellung der neuern Fortschritte dieser Wissenschaft: als Supplement zu neuern Lehr-und Wörterbüchern der Physik*. Vol. 1. 1832 (cit. a p. 19).
- [27] M. J. Feigenbaum. In: *J. Stat. Phys.* 69.21 (1979), pp. 740–749 (cit. a p. 16).
- [28] R.J. Field e M. Burger. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*. New York: Wiley, 1985.
- [29] R.J. Field e FW Schneider. "Oscillating chemical reactions and nonlinear dynamics". In: *Journal of Chemical Education* 66.3 (1989), p. 195 (cit. a p. 27).
- [30] J. Portnow G. Nicolis. "Chemical Oscillations". In: *Chemical review* 73.4 (1973), pp. 365–384 (cit. a p. 66).
- [31] N. Ganapathisubramanian e R. M. Noyes. In: *J. Phys. Chem.* 86.26 (1982).
- [32] B.F. Gray. "Unified theory of explosions, cool flames and two-stage ignitions, part 1". In: *Trans. Faraday Soc* 65 (1969), pp. 1603–1613 (cit. a p. 32).
- [33] P. Gray, SR Kay e SK Scott. "Oscillations of an exothermic reaction in a closed system I. Approximate (exponential) representation of Arrhenius temperature-dependence". In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 416.1851 (1988), pp. 321–341 (cit. a p. 52).
- [34] L. Györgyi, T. Turanyi e R. J. Field. In: *J. Phys. Chem.* 94.7162 (1990).
- [35] K. Ichitakawa H. C. Brown. In: *J. Am. Chem. Soc.* 83.4372 (1961).
- [36] A. E. Finholt J. R. Gilbreath H. R. Hoekstra E. K. Hyde H. I. Schlesinger H. C. Brown. In: *J. Am. Chem. Soc.* 75.215 (1953) (cit. a p. 46).
- [37] N. C. Hallett H. L. Johnston. In: *J. Am. Chem. Soc.* 75.1467 (1953).
- [38] C. Brown et. al. H. Schlesinger. "New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides". In: *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1952), pp. 186–190 (cit. a p. 46).
- [39] P. Hanusse. In: *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 274 (1972), p. 1245 (cit. a p. 65).
- [40] P. Hanusse. In: *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 277 (1973), p. 263 (cit. a p. 65).
- [41] L. Hegedus et al. In: *J. Phys. Chem. A* 110.47 (2006).

-
- [42] R. H. Hilborn. *Chaos and nonlinear dynamics*. New York-Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [43] <http://www.horizonfuelcell.com> (cit. a p. 41).
- [44] G. Nicolis I. Prigogine. *Le strutture dissipative*. A cura di Sansoni. 1982 (cit. alle pp. 5, 66).
- [45] I. Stengers I. Prigogine. *La nuova alleanza, metamorfosi della scienza*. A cura di Torino Einaudi (cit. a p. 3).
- [46] R. Lefever I. Prigogine. "Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems". In: *Journal of Chemical Physics* 48.4 (1968), p. 1695 (cit. a p. 30).
- [47] K. Showalter I.R. Epstein. "Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos". In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), pp. 13132–13147 (cit. a p. 45).
- [48] J. Hannauer C. Gervais C. Goutaudier P. Miele J. Andrieux U. B. Demirci. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 3.224 (2011) (cit. a p. 62).
- [49] S. H. Kim J. H. Wee K. Y. Lee. In: *Fuel Proc. Technol.* 811.87 (2006) (cit. a p. 46).
- [50] J. P. Gore D. Hazra P. V. Ramachandran J. Zhang T. S. Fisher. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 31.2292 (2006) (cit. a p. 46).
- [51] W.J. Thomas J.M. Thomas. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. A cura di VHC Publishers Inc. 1996 (cit. a p. 55).
- [52] B. R. Johnson, S. K. Scott e B. W. Thompson. In: *J. Nonlinear Sci.* 2.350 (1997).
- [53] P.G. Bowers K. W. Smith R.M. Noyes. In: *J. Phys. Chem.* 87 (1983), pp. 1514–1519.
- [54] R. Kapral e K. Showalter. *Chemical waves and patterns*. Dordrecht, Boston e London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [55] SR Kay e SK Scott. "Oscillations of simple exothermic reactions in a closed system. II. Exact Arrhenius kinetics". In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 416.1851 (1988), pp. 343–359 (cit. a p. 52).
- [56] S. Keki et al. In: *J. Phys. Chem.* 96.4 (1992).
- [57] P. De Kepper, J. Boissonade e I. R. Epstein. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), pp. 6525–6536.
- [58] A. Zuttel L. Schlapbach. In: *Nature* 414.353 (2001) (cit. a p. 38).
- [59] I. Langmuir. "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS." In: *Journal of the American Chemical Society* 38.11 (1916), pp. 2221–2295 (cit. a p. 55).
- [60] E.M. Lifshitz L.D. Landau. "Statistical Physics". In: *Pergamon Oxford* (1957) (cit. a p. 9).
- [61] C. C. Lin e F. H. Shu. In: *Astrophys.J.* 140 (1964), pp. 646–655.
- [62] E. Lorenz. In: *J. Atmos. Sci.* 20 (1963), pp. 130–141 (cit. a p. 5).
- [63] Epstein I. R. Luo Y. "A General Model for pH Oscillators". In: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), pp. 1518–1522 (cit. a p. 59).

-
- [64] H. Pollard M. Tenebaum. *Ordinary Differential Equations*. A cura di Dover Books on Mathematics. 1985 (cit. a p. 4).
- [65] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. San Francisco: W. H. Freeman, 1982 (cit. a p. 16).
- [66] J. Monod. *il caso e la necessità*. A cura di Mondadori. 1970 (cit. a p. 7).
- [67] J. S. Morgan. In: *J. Chem. Soc.* 109 (1916), pp. 274–283.
- [68] J. Murray. *Mathematical Biology*. Berlin, Heidelberg e New York: Springer, 1993.
- [69] G. Nicolis. *Introduction to nonlinear science*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995 (cit. alle pp. 4, 8, 12, 77).
- [70] G. Nicolis e I. Prigogine. *Self-organization in nonequilibrium systems*. New York: Wiley, 1977 (cit. a p. 8).
- [71] R. M. Noyes. “Mechanisms of Some Chemical Oscillators”. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), pp. 4404–4412.
- [72] P.P. Prosini P. Gislou G. Monteleone. “Hydrogen production from solid sodium borohydride”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), pp. 929–937 (cit. a p. 41).
- [73] S. K. Scott P. Gray. *Chemical Oscillations and Instabilities*. Oxford: Oxford University Press, 1990 (cit. a p. 33).
- [74] D. W. Peaceman e H. H. Rachford. “The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations”. In: *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 3 (1955), pp. 28–41.
- [75] J. A. Pojman e I. Epstein. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), pp. 740–749.
- [76] E. Poros et al. “Generation of pH-Oscillations in Closed Chemical Systems: Method and Applications”. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.18 (2011), p. 7174.
- [77] P. Gislou P.P. Prosini. “A hydrogen refill for cellular phone”. In: *Journal of Power Sources* 161 (2006), pp. 290–293 (cit. alle pp. 41, 46).
- [78] W. H. Press et al. *Numerical recipes in Fortran: the art of scientific computing*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [79] I. Prigogine. *Etude thermodynamique des processus irréversibles*. Liège: Desoer, 1947 (cit. a p. 10).
- [80] I. Prigogine. “Introduction to thermodynamics of irreversible processes”. In: *New York: Interscience, 1967, 3rd ed.* 1 (1967) (cit. a p. 19).
- [81] I. Prigogine e E.N. Hiebert. “From being to becoming: Time and complexity in the physical sciences”. In: *Physics Today* 35 (1982), p. 69 (cit. a p. 25).
- [82] M. Epstein I.R. Rabai G. Orban. “Design of pH-Regulated Oscillators”. In: *Acc. Chem. Res.* 23 (1990), pp. 258–263 (cit. a p. 59).
- [83] M. S. Janjua M. T. Kelly P. J. Petillo M. Binder S. C. Amendola S. L. Sharp-Goldman. In: *J. Power Sources* 186.85 (2000) (cit. a p. 46).
- [84] M. S. Janjua N. C. Spencer M. T. Kelly P. J. Petillo M. Binder S. C. Amendola S. L. Sharp-Goldman. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 25.969 (2000) (cit. a p. 46).
- [85] L. G. Green S. R. Gunn. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77.6197 (1955).

-
- [86] I. Ye Sal'nikov. "A thermokinetic model of homogeneous periodic reactions". In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 60.3 (1948), pp. 405–408 (cit. a p. 32).
- [87] I. Ye Sal'nikov. "Contribution to the theory of the periodic homogenous chemical reactions: II A thermokinetic self-excited oscillating model". In: *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 23.3 (1949), pp. 258–272 (cit. a p. 32).
- [88] S. K. Scott. *Chemical Chaos*. Oxford: Clarendon Press - Oxford, 1991 (cit. a p. 32).
- [89] S. K. Scott. *Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics*. Oxford: Oxford University Press, 1994 (cit. alle pp. 20, 32).
- [90] G. D. Smith. *Numerical solution of partial differential equations*. London: Oxford University Press, 1965 (cit. a p. 4).
- [91] M. Smoes. In: *J. Phys. Chem.* 71.11 (1979).
- [92] Gruppo di Lavoro sull'idrogeno promosso dalla Società Chimica Italiana. "Economia dell'idrogeno, un futuro possibile". In: 1 () (cit. a p. 38).
- [93] P. E. Strizhak e A. L. Kawczynski. In: *J. Phys. Chem.* 99.27 (1995).
- [94] S. H. Strogatz. *Nonlinear dynamics and chaos*. Cambridge: Addison-Wesley, 1994 (cit. alle pp. 12, 77).
- [95] A. F. Taylor. In: *Prog. React. Kinet. Mech.* 27.4 (2002).
- [96] M. Thompson. *Instabilities and catastrophes in science and engineering*. A cura di Chichester Wiley. 1982 (cit. a p. 11).
- [97] P. Miele U. B. Demirci. "Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen carrier, its history". In: *C. R. Chim.* 12.943 (2009) (cit. a p. 46).
- [98] V. I. Kalinin V. V. Martynenko A. L. Smirnova V. G. Minkina S. I. Shabunya. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 33.5629 (2008) (cit. a p. 46).
- [99] V. I. Kalinin V. V. Martynenko Russ. V. G. Minkina S. I. Shabunya. In: *J. Appl. Chem.* 81.380 (2008) (cit. a p. 46).
- [100] D.A. Vasquez, J.W. Wilder e B.F. Edwards. In: *J. Chem. Phys.* 98.3 (1993), p. 2138.
- [101] G. Stegeman W. D. Davis L. S. Mason. In: *J. Am. Chem. Soc.* 71.2775 (1949) (cit. a p. 47).
- [102] C. C. Stephenson W. H. Stockmayer D. W. Rice. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77.1980 (1995).
- [103] J. Wang, P. G. Soerensen e F. Hynne. In: *J. Phys. Chem.* 98.3 (1994).
- [104] J. Wang, P. G. Soerensen e F. Hynne. In: *J. Phys. Chem.* 192.63 (1995).
- [105] J. Wang et al. In: *J. Phys. Chem. A* 109.7 (2005).
- [106] J. H. Wee. In: *J. Power Sources* 155.329 (2006) (cit. a p. 46).
- [107] J.W. Wilder, B.F. Edwards e D.A. Vasquez. In: *Phys. Rev. A* 45.2320 (1992).
- [108] Ying Wu. "Hydrogen Storage via Sodium Borohydride". In: *Millennium Cell Inc., New Jersey - USA* (2003) (cit. a p. 38).
- [109] W.G. Xu e Q.S. Li. "The dimensionlessness of chemical kinetic equation". In: *Journal of mathematical chemistry* 31.3 (2002), pp. 237–250 (cit. alle pp. 52, 68).

-
- [110] H. Hagemann Y. Filinchuk. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3127 (2008).
- [111] M. Matsuo K. Miwa S. Towata S. Orimo Y. Nakamori H. W. Li. In: *J. Phys. Chem. Solids* 69.2292 (2008).
- [112] Richard M. Mohring Ying Wu. “Sodium Borohydride for Hydrogen storage”. In: *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 48(2) (2003), p. 940 (cit. a p. 40).
- [113] A.N. Zaikin e A.M. Zhabotinsky. In: *Nature (London)* 225.535 (1970) (cit. a p. 19).
- [114] A. M. Zhabotinsky. In: *Proc. Acad. Sci. USSR* 157.392 (1964) (cit. a p. 19).
- [115] R. Zott. “Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932)”. In: *Angewandte Chemie* 115.34 (2003), pp. 4120–4126 (cit. a p. 19).
- [116] A. Zuttel. “Mitig Adapt Strat Glob Change”. In: 12.343 (2007) (cit. a p. 38).

Declaration

This doctoral thesis is a presentation of my original research work. Wherever contributions of others are involved, every effort is made to indicate this clearly, with due reference to the literature, and acknowledgement of collaborative research and discussions. The work was done under the guidance of my Doctoral Advisor, Professor Mauro Rustici, at the Physical Chemistry Department, University of Sassari, within the Doctoral School of Chemical Sciences, Director Professor G. B. Suffritti.

30 November 2012

Emiliano Biosa