ISIS “Facchinetti” di Busto Arsizio – a.s. 2008/09

Equazioni differenziali

dispense per la classe V A Chimici

a cura del prof. Alberto Rossi

Indice generale

1 Introduzione alle equazioni differenziali ordinarie

1.1 Definizione e primi esempi

L'espressione "equazione differenziale" ha attualmente in Analisi un significato molto ampio. Anche restando nel campo dell'Analisi classica, non è molto facile darne una definizione precisa .... Grosso modo, si può dire che un'equazione differenziale è un'equazione in cui compare necessariamente almeno una derivata di una funzione incognita...
Ordine di una equazione differenziale è il massimo ordine delle derivate della funzione incognita che in essa compaiono ..."[1]
In particolare un'equazione che coinvolge la funzione y(x) e la sua derivata prima si dice equazione differenziale [ordinaria] del primo ordine.
Una funzione $y_p(x)$ è soluzione particolare dell'equazione differenziale data se, sostituita nell'equazione stessa, dà luogo a un'identità.
L'insieme di tutte le soluzioni è detta soluzione generale (o integrale generale) dell'equazione differenziale.

ESEMPIO 1
Sia *y*(*x*) una funzione reale di variabile reale *x*. Quali, tra le seguenti, è un'equazione differenziale? Stabilisci l'ordine di ciascuna equazione differenziale individuata.

a) $y''=2y'-xy$ b) $y^2=2xy-3$ c) $y'+2yx^2=0$ d) $y''=-x$

RISPOSTA
Solo la b) non è un'equazione differenziale, perchè non compare alcuna derivata della funzione incognita *y(x)*. La c) è del primo ordine (perchè compare solo la derivata prima), la a) e la d) sono del secondo ordine (compare la derivata seconda).

ESEMPIO 2
Verifica che la funzione $y(x)=x^2+1$ è soluzione dell'equazione differenziale
a) $xy'+2=2y$ ma non è soluzione dell'equazione differenziale b) $y'=2y-2$.

RISPOSTA
Da $y=x^2+1$ si ricava $y'=2x$. Sostituendo in a) si ottiene $x\cdot 2x+2=2(x^2+1)$ e quindi $2x^2+2=2x^2+2$, che è un'identità (uguaglianza vera per ogni *x* reale).
Sostituendo in b) si ottiene invece $2x=2(x^2+1)-2$ e quindi $2x=2x^2$, che non è un'identità.

1 Delfina Roux, *Lezioni di analisi matematica II*, 1985, Masson Editore s.p.a., Milano

1.2 Primo approccio alla risoluzione di equazioni differenziali

ESEMPIO 1: risolvere l'equazione differenziale $y'=2x$

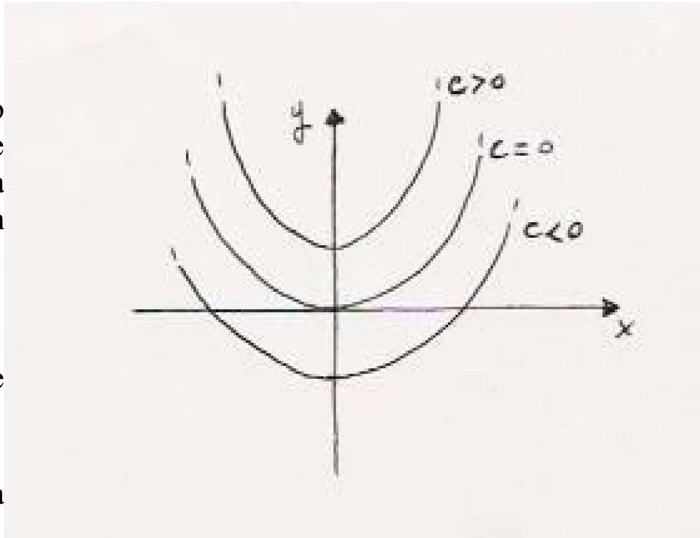
E' un'equazione differenziale del primo ordine. Chiaramente y soddisfa l'equazione se e solo se è una primitiva di $2x$. Perciò la soluzione generale si ottiene eseguendo un semplice integrale indefinito.

$$y(x) = \int 2x\,dx = x^2+c$$

L'integrale generale dell'equazione differenziale data è la famiglia di funzioni

$$y(x) = x^2+c \quad \text{con } c\in\mathbb{R}$$

E' semplice, in questo caso, fare una rappresentazione grafica di tale famiglia.



Generalizzando l'esempio 1 possiamo affermare che, data un'equazione differenziale del tipo

$$y'(x)=h(x) \qquad (1.1)$$

con h(x) definita e continua in $A\subseteq\mathbb{R}$, il suo integrale generale è dato dalla relazione $y(x) = \int h(x)\,dx$. In altri termini possiamo dire che se H(x) è una primitiva di h(x), allora è anche una soluzione particolare dell'equazione differenziale (1.1), e il suo integrale generale può essere espresso attraverso la relazione y(x) = H(x) + c, con $c\in\mathbb{R}$.

ESEMPIO 2: risolvere l'equazione $y'=y$ (1.2)

E' un'equazione differenziale del primo ordine. Siamo chiaramente alla ricerca di funzioni la cui derivata coincide con la funzione stessa. E' facile rendersi conto che la funzione $y = e^x$ è un integrale particolare dell'equazione data. Più in generale una qualunque funzione del tipo

$$y = C\cdot e^x \qquad (1.3)$$

con $C\in\mathbb{R}$ è soluzione dell'equazione data (infatti $y' = C\cdot e^x$ perciò sostituendo y e y' nell'equazione data si ottiene l'identità $C\cdot e^x = C\cdot e^x$). E' possibile dimostrare che la (1.3) esprime la soluzione generale della (1.2) (cioè che TUTTE le soluzioni dell'equazione data sono espresse dalla (1.3)).

L'esempio 2 può essere generalizzato alle equazioni del tipo

$$y'=ky \qquad (1.4)$$

con k costante reale. Il problema consiste nel trovare le funzioni la cui derivata è proporzionale (mediante la costante k) alla funzione stessa. In questo caso la soluzione generale è data da

$$y = C\cdot e^{kx} \qquad (1.5)$$

ESEMPIO 3:
Risolvi l'equazione differenziale $y'=-y/2$

RISOLUZIONE
Si tratta di un'equazione differenziale del tipo sopra esaminato [$y'=ky$ con $k=-1/2$]. La soluzione generale è quindi $y = C\cdot e^{-x/2}$

2 Equazioni a variabili separabili

Un'equazione differenziale del primo ordine è detta a variabili separabili se può essere scritta nella forma[2]

$$\frac{dy}{dx} = f(x)g(y) \qquad (2.1)$$

Chiaramente ogni funzione del tipo $y = k$, con k soluzione dell'equazione (algebrica) $g(y)=0$, è soluzione dell'equazione data. Per trovare le altre soluzioni (nell'ipotesi $g(y)\neq 0$) separiamo le variabili

$$\frac{dy}{g(y)} = f(x)\,dx \qquad (2.2)$$

e integriamo entrambi i membri:

$$\int \frac{dy}{g(y)} = \int f(x)\,dx \qquad (2.3)$$

Nei casi concreti, quando possibile, si espliciterà y.

ESEMPIO 1: risolvere l'equazione differenziale $y' = 2 - y$

Cominciamo col riscrivere l'equazione utilizzando, per la derivata prima, la notazione di Leibniz:

$$\frac{dy}{dx} = 2 - y$$

e osserviamo che la funzione (costante) <u>y=2 è soluzione</u>. Nell'ipotesi $y\neq 2$ possiamo separare le variabili e integrare

$$\int \frac{dy}{2-y} = \int dx$$

Risolvendo abbiamo:

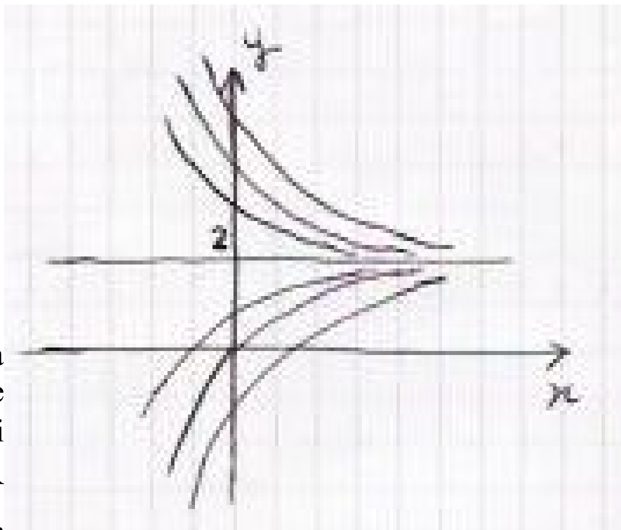
$$-\ln|2-y| = x + c_1 \quad \Rightarrow \quad \ln|2-y| = -x + c_2 \quad \Rightarrow \quad |2-y| = e^{-x+c_2} \quad \Rightarrow \quad 2-y = \pm e^{c_2} e^{-x}$$

$$\Rightarrow \quad y = 2 \mp e^{c_2} e^{-x} \quad \Rightarrow \quad y = 2 + k_1 e^{-x} \quad \text{con } k_1 \in \mathbb{R},\ k_1 \neq 0.$$

Osservando che la soluzione particolare y=2 si ottiene ponendo, nell'ultima equazione, $k_1=0$, si può concludere che l'integrale generale dell'equazione data è

$$y = 2 + k \cdot e^{-x} \quad \text{con } k \in \mathbb{R}$$

Nella figura a fianco viene fornita una rappresentazione grafica qualitativa dell'integrale generale.



OSS: nei passaggi sopra riportati si "cambia nome" alla costante arbitraria; prima si pone $c_2=-c_1$ (e poichè $c_1 \in \mathbb{R}$ lo stesso vale per c_2); poi si pone $k_1 = \mp e^{c_2}$; poichè al variare di c_2 in R e^{c_2} assume tutti i valori positivi (e solo questi), k_1 assumerà tutti i valori reali diversi da zero.

2 N.B: per la derivata è conveniente, in questa situazione, utilizzare la notazione di Leibniz, secondo la quale la derivata della funzione y(x) rispetto alla variabile indipendente x viene indicata con dy/dx (rapporto tra i differenziali).

ESEMPIO 2: Risolvere l'equazione differenziale $y' + xy = 4x$

L'equazione può essere riscritta nella forma $y' = -xy + 4x$. Raccogliendo al secondo membro e riscrivendo la derivata con la notazione di Leibniz si ottiene:

$$\frac{dy}{dx} = x(4-y)$$

Osserviamo che la funzione costante y=4 è soluzione. Nell'ipotesi $y \neq 4$ possiamo separare le variabili e integrare.

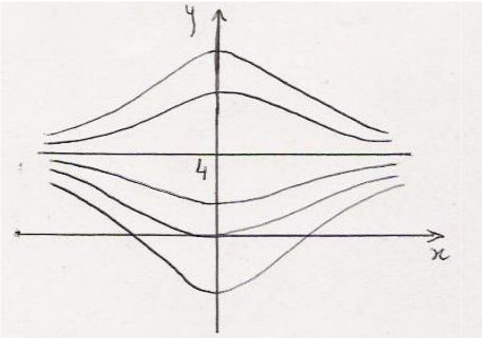
$$\int \frac{dy}{4-y} = \int x\,dx$$

Risolvendo abbiamo:

$-\ln|4-y| = x^2/2 + c_1 \quad \Rightarrow \quad \ln|4-y| = -x^2/2 + c_2 \quad \Rightarrow \quad |4-y| = e^{-x^2/2+c_2} \quad \Rightarrow$

$4-y = \pm e^{c_2} e^{-x^2/2} \quad \Rightarrow \quad y = 4 \mp e^{c_2} e^{-x^2/2} \quad \Rightarrow$

$y = 4 + k_1 e^{-x^2/2}$ con $k_1 \in \mathbb{R}$, $k_1 \neq 0$.



Osservando che la soluzione particolare y=4 si ottiene ponendo, nell'ultima equazione, $k_1=0$, si può concludere che l'integrale generale dell'equazione data è

$$y = 4 + C e^{-\frac{x^2}{2}} \quad \text{con} \quad k \in \mathbb{R}$$

ESEMPIO 3: Risolvere l'equazione differenziale $y' = 4xy^2$

Osserviamo che y=0 è soluzione. Supposto $y \neq 0$ separiamo le variabili: $\frac{dy}{y^2} = 4x$. Integriamo entrambi i membri: $-\frac{1}{y} = 4\frac{x^2}{2} + c$. Esplicitando y ricaviamo $y = -\frac{1}{2x^2+c}$. Riprendiamo il caso precedentemente escluso, che questa volta non rientra (se non per c che tende a infinito) nella famiglia di funzioni trovata. Perciò le soluzioni dell'equazione data sono:

$$y = -\frac{1}{2x^2+c} \quad \vee \quad y = 0$$

ESEMPIO 4: Risolvere l'equazione differenziale $y' = y - xy$

Raccogliamo y al secondo membro e osserviamo che y=0 è soluzione. Supposto $y \neq 0$ separiamo le variabili e integriamo: $\ln|y| = x - x^2/2 + c$. Esplicitiamo y e poniamo $k = \pm e^c$ (e quindi k reale diverso da zero): $y = k e^{x - \frac{x^2}{2}}$. Osserviamo che per k=0 si ritrova la soluzione precedentemente esclusa. Perciò l'integrale generale dell'equazione data è:

$$y = k e^{x-\frac{x^2}{2}} \quad \text{con } k \in \mathbb{R}$$

ESEMPIO 5: Risolvere l'equazione differenziale $x y' + 2y = 0$

Notiamo che $y=0$ è soluzione. Posto $y\neq 0$, $x\neq 0$, separando le variabili e integrando si ottiene $\ln|y| = -2\ln|x|+c$. Ora, per esplicitare y, possiamo procedere in due modi:

a) poniamo $c=\ln k$ con k reale positivo e applichiamo le proprietà dei logaritmi: $\ln|y| = \ln\left(k|x|^{-2}\right)$ e quindi $y = \pm\frac{k}{x^2}$. Posto $C=\pm k$ abbiamo infine $y = \frac{C}{x^2} \vee y=0$

b) $|y| = e^{-2\ln|x|+c} = e^{\ln|x|^{-2}+c} = e^c e^{\ln|x|^{-2}} = e^c x^{-2}$ da cui $y = \pm\frac{e^c}{x^2}$ da cui si ricava ancora $y = \frac{C}{x^2} \vee y=0$

ESERCIZI

Risolvi le seguenti equazioni differenziali

a) $2yy' = x+3$ b) $y' = -\frac{y^2}{2}$ c) $yx - x = 2y'$

RISULTATI

a) $y = \pm\sqrt{\frac{x^2+6x+c}{2}}$ b) $y(x) = \frac{2}{x+c} \;\vee\; y=0$ c) $y = 1+ce^{\frac{x^2}{4}}$

3 Le equazioni differenziali lineari del primo ordine

Un'equazione differenziale che può essere scritta nella forma

$$y' = p(x)y + q(x) \qquad (3.1)$$

dove *p(x)* e *q(x)* sono funzioni continue in un opportuno intervallo è detta equazione differenziale lineare[3] del primo ordine.

In particolare, un'equazione differenziale del tipo illustrato con q(x) = 0, cioè del tipo

$$y' = p(x)y \qquad (3.2)$$

è detta omogenea.

Osserviamo che un'equazione lineare del primo ordine omogenea può essere sempre risolta con il metodo della separazione delle variabili. Infatti, posto che y=0 è soluzione, abbiamo:

$$\int \frac{dy}{y} = \int p(x)dx \quad \Rightarrow \quad \ln|y| = P(x)+c_1 \quad \text{[dove } P(x) \text{ è una primitiva di } p(x)\text{]} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad |y| = e^{P(x)+c_1} \quad \Rightarrow \quad y = \pm e^{c_1} e^{P(x)} \quad \Rightarrow \quad y = k_1 e^{P(x)} \quad \text{con } k_1\in\mathbb{R},\ k_1\neq 0.$$

Poichè che per $k_1=0$ si ottiene la soluzione particolare $y=0$, si può concludere che l'integrale generale della 3.2 è:

$$y = k\cdot e^{P(x)} \quad \text{con } k\in\mathbb{R} \qquad (3.3)$$

dove $P(x)$ è una primitiva di *p(x)*.

Per risolvere un'equazione lineare non omogenea

3 L'aggettivo lineare richiama il fatto che l'equazione è di primo grado rispetto a y e y'.

$$y' = p(x)y + q(x) \qquad (3.1)$$

si procede nel seguente modo:

a) Si risolve l'equazione omogenea associata $y' = p(x)y$, ottenuta dalla non omogenea ponendo *q(x)=0.* In questo modo, con il metodo della separazione delle variabili si ottiene la 3.3.

b) Si ricerca una soluzione della 3.1 con il metodo della variazione della costante arbitraria; in sostanza si ipotizza che l'integrale generale della 3.1 abbia la forma

$$y = k(x) \cdot e^{P(x)} \qquad (3.4)$$

ottenuta a partire dalla 3.3 sostituendo alla costante arbitraria *k* una funzione di *x*.
Affinchè la 3.4 sia soluzione dell'equazione differenziale è necessario (e sufficiente) che la soddisfi; perciò sostituendo la 3.4 nell'equazione differenziale 3.1 si dovrà pervenire a un'identità.
Calcoliamo dunque la derivata della 3.4 applicando la formula per la derivazione del prodotto di due funzioni e osservando che, poichè *P(x)* è una primitiva di *p(x)*, si ha $P'(x) = p(x)$.

$$y' = k'(x) \cdot e^{P(x)} + k(x) p(x) \cdot e^{P(x)} \qquad (3.5)$$

Ora sostituiamo la 3.4 e la 3.5 nella 3.1: $k'(x) \cdot e^{P(x)} + k(x) p(x) \cdot e^{P(x)} = p(x) k(x) \cdot e^{P(x)} + q(x)$

$\Rightarrow \quad k'(x) \cdot e^{P(x)} = q(x) \quad \Rightarrow \quad k'(x) = q(x) \cdot e^{-P(x)} \quad \Rightarrow \quad k'(x) = q(x) \cdot e^{-P(x)}$

Integrando l'ultima equazione si ottiene

$$k(x) = \int q(x) \cdot e^{-P(x)} dx \qquad (3.6)$$

Sostituendo la 3.6 nella 3.4 si ottiene l'integrale generale della 3.1

$$y = e^{P(x)} \left(\int q(x) \cdot e^{-P(x)} dx \right) \qquad \text{con } P(x) \text{ primitiva di } p(x) \qquad (3.7)$$

ESEMPIO 1
Risolvere l'equazione differenziale $y' = -y + x$

L'equazione è lineare del primo ordine, in quanto rispetta la struttura della 3.1 con $p(x) = -1$ e $q(x) = x$. Scelta $P(x) = -x$ come primitiva di *p(x)* possiamo determinare l'integrale generale mediante la 3.7. In questo modo abbiamo $y = e^{-x} \left(\int x e^{x} dx \right)$.
Integrando per parti otteniamo e facendo i conti otteniamo
$y = e^{-x} \left(e^{x}(x-1) + c \right) \quad \Rightarrow \quad y = x - 1 + c e^{-x}$

In alternativa, se non si ricorda la formula ma si sa l'idea su cui si basa il metodo utilizzato per ricavarla (risoluzione omogenea associata + variazione costante arbitraria), si può cominciare col risolvere l'equazione omogenea associata $y' = -y$; in questo modo si ottiene $y = K e^{-x}$.
La soluzione dell'equazione data ($y' = -y + x$) avrà la forma $y = K(x) e^{-x}$ (*). Sostituendo tale funzione e la sua derivata ($y' = K'(x) e^{-x} - K(x) e^{-x}$) nell'equazione differenziale si ottiene
$K'(x) e^{-x} - K(x) e^{-x} = -K(x) e^{-x} + x \quad \Rightarrow \quad K'(x) = x e^{x} \quad \Rightarrow \quad K(x) = \int x e^{x} dx$.
Integrando, come sopra, per parti otteniamo $K(x) = e^{x}(x-1) + c$. Sostituendo tale espressione in (*) si ottiene l'integrale generale cercato: $y = \left(e^{x}(x-1) + c \right) e^{-x} \quad \Rightarrow \quad y = x - 1 + c e^{-x}$.

ESEMPIO 2

Risolvere l'equazione differenziale $y' = -\frac{y}{x} + x$ con $x>0$

L'equazione è lineare del primo ordine, in quanto rispetta la struttura della 3.1 con $p(x) = -1/x$ e $q(x) = x$. Scelta $P(x) = -\ln x$ come primitiva di *p(x)* possiamo determinare l'integrale generale mediante la 3.7. In questo modo abbiamo $y = e^{-\ln x}\left(\int x e^{\ln x} dx\right)$.

Poiché $e^{-\ln x} = e^{\ln x^{-1}} = x^{-1}$ e, ovvimente, $e^{\ln x} = x$, si ha $y = \frac{1}{x}\left(\int x^2 dx\right)$. Integrando e svolgendo i calcoli si ottiene $y = \frac{x^2}{3} + \frac{c}{x}$.

ESEMPIO 3

Risolvere l'equazione differenziale $y' = -y + e^{-x}$

L'equazione è lineare del primo ordine, in quanto rispetta la struttura della 3.1 con $p(x) = -1$ e $q(x) = e^{-x}$. Scelta $P(x) = -x$ come primitiva di *p(x)* possiamo determinare l'integrale generale mediante la 3.7. In questo modo abbiamo $y = e^{-x}\left(\int e^{-x} e^{x} dx\right)$ cioè $y = e^{-x}\left(\int 1\, dx\right)$

Integrando si ha $y = e^{-x}(x+c)$.

ESERCIZI

Le equazioni differenziali degli esempi 1 e 2 del capitolo precedente (rispettivamente $y' = 2 - y$, $y' + xy = 4x$, già risolte con il metodo della separazione delle variabili, sono lineari del primo ordine. Prova a risolverle con il metodo studiato in questo capitolo.

ESERCIZI

Risolvi le seguenti equazioni differenziali lineari del primo ordine

a) $y' = y + 2x$ b) $y' = \frac{y}{x} + \sqrt{x}$ con $x>0$

RISULTATI

a) $y = c e^{x} - 2(x+1)$ b) $y(x) = x(2\sqrt{x} + c)$

4 Il problema delle condizioni iniziali

Nelle applicazioni si richiede spesso di determinare, tra le (infinite) soluzioni $y(x)$ di un'equazione differenziale del primo ordine, quella che rispetta una condizione del tipo $y(x_0)=y_0$ (condizione iniziale).[4]

$$\begin{cases} y' = F(x,y) \\ y(x_0) = y_0 \end{cases} \qquad (4.1)$$

Nell'ipotesi che la soluzione esista e sia unica, la condizione iniziale permette di determinare il valore della costante arbitraria che compare nell'integrale generale; ciò corrisponde, da un punto di vista grafico, a selezionare, all'interno della famiglia di funzioni che esprime l'integrale generale, quella il cui grafico passa per il punto $(x_0;y_0)$.

4 Tale problema (noto come problema di Cauchy) potrebbe anche, in generale, non avere soluzioni o averne più di una. Un importante teorema (di esistenza e unicità) stabilisce condizioni sufficienti affichè la soluzione esista e sia unica.

ESEMPIO 1

Risolvere il seguente problema: $\begin{cases} y' + 2xy^2 = 0 \\ y(\sqrt{2}) = 3/8 \end{cases}$ e rappresentare il grafico della soluzione.

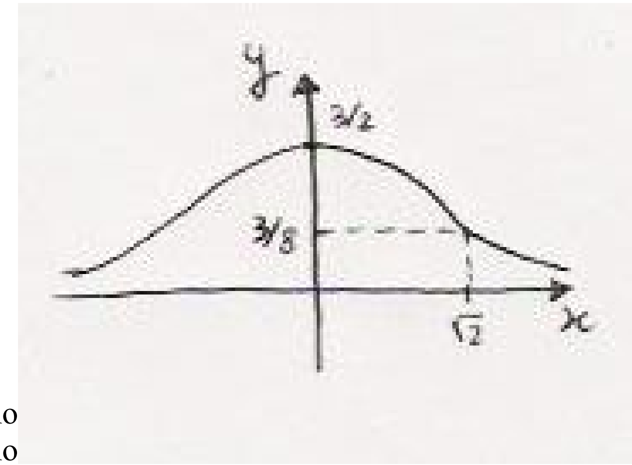
Cominciamo col risolvere l'equazione differenziale. y=0 è soluzione particolare, ma è chiaro che non rispetta la condizione iniziale. Separando le variabili e integrando si ottiene:

$$\int \frac{dy}{y^2} = \int -2x\,dx \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{y} + c = -x^2 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1}{x^2 + c}$$

Imponendo la condizione iniziale (che significa sostituire $x = \sqrt{2}$ e y=3/8) si ottiene:

$$\frac{3}{8} = \frac{1}{(\sqrt{2})^2 + c} \quad \Rightarrow \quad 2 + c = \frac{8}{3} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{2}{3} \quad \Rightarrow \quad y = \frac{3}{3x^2 + 2}$$

La funzione ottenuta è definita su ℝ, è pari ed è sempre positiva. Per x>0 è decrescente (non è necessario fare la derivata, perchè risulta chiaro che, per x positivi, all'aumentare di x il denominatore cresce e quindi, essendo il numeratore una costante positiva, la frazione decresce) e tende a zero per $x \to +\infty$. Il grafico per x<0 si ottiene per simmetria rispetto all'asse delle ordinate. x=0 è necessariamente punto di massimo assoluto.



OSSERVAZIONE 1: Le informazioni sul segno della derivata della soluzione trovata possono anche essere ricavate (senza necessità di calcolare tale derivata) analizzando l'equazione differenziale data: $y' = -2xy^2$. Per $y \neq 0$ (ed è il nostro caso) la derivata di y risulta positiva per x negativi, nulla per x=0 e negativa per x positivi.

OSSERVAZIONE 2: e' possibile (e molto utile specie nelle applicazioni pratiche) risolvere il problema determinando direttamente la soluzione che soddisfa la condizione iniziale data, senza passare dall'integrale generale. L'obiettivo viene raggiunto mediante l'utilizzo degli integrali definiti nel modo seguente:

$$\frac{dy}{y^2} = -2x\,dx \quad \Rightarrow \quad \int_{y_0}^{y} \frac{dy}{y^2} = \int_{x_0}^{x} -2x\,dx$$

Osserviamo che gli estremi di integrazione inferiori contengono le informazioni sulla condizione iniziale $y(x_0) = y_0$, mentre gli estremi superiori sono liberi, cioè espressi dalle variabili y e x.

Risolvendo si ottiene

$$\left[-\frac{1}{y}\right]_{y_0}^{y} = \left[-x^2\right]_{x_0}^{x} \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{y} + \frac{1}{y_0} = -x^2 + x_0^2 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1}{x^2 - x_0^2 + 1/y_0}$$

che, sostituendo $x_0 = \sqrt{2}$ e y_0=3/8, coincide con la soluzione trovata in precedenza.

ESEMPIO 2

Risolvere il seguente problema di Cauchy: $\begin{cases} y' = 2x\sqrt{y} \\ y(1)=4 \end{cases}$

Separando le variabili e integrando si ottiene $2\sqrt{y}=x^2+c$. Imponendo la condizione iniziale si ricava l'equazione 4=1+c da cui c=3. Esplicitando *y* si ha $y=\frac{(x^2+3)^2}{4}$.

In alternativa si può, dopo aver separato le variabili, risolvere $\int_4^y \frac{dy}{\sqrt{y}} = \int_1^x 2x\,dx \quad \Rightarrow$

$$[2\sqrt{y}]_4^y = [x^2]_1^x \quad \Rightarrow \quad 2\sqrt{y}-4 = x^2-1 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{y} = \frac{x^2+3}{2} \quad \Rightarrow \quad y=\frac{(x^2+3)^2}{4}$$

ESEMPIO 3

Risolvere il seguente problema di Cauchy: $\begin{cases} x^2 y' = xy+2 \\ y(1)=4 \end{cases}$ (si supponga x>0).

Dividendo entrambi i membri per x^2 si ottiene $y' = \frac{y}{x}+\frac{2}{x^2}$

Si tratta di un'equazione lineare del primo ordine non omogenea. Risolvendo si ottiene

$$y = e^{\ln x}\left(\int e^{-\ln x}\frac{2}{x^2}dx\right) \quad \Rightarrow \quad y = x\left(\int \frac{1}{x}\frac{2}{x^2}dx\right) \quad \Rightarrow \quad y = x\left(\int \frac{2}{x^3}dx\right) \quad \Rightarrow$$

$$y = x\left(-\frac{1}{x^2}+c\right) \quad \Rightarrow \quad y = cx-\frac{1}{x}$$

Imponendo la condizione iniziale si ha $4 = c-1$ da cui $c = 5$

Perciò la soluzione del problema è $y = 5x-\frac{1}{x}$

ESERCIZI

Risolvi i seguenti problemi di Cauchy

a) $\begin{cases} yy'=3 \\ y(0)=2 \end{cases}$ b) $\begin{cases} y'=-\frac{y^2}{2} \\ y(0)=6 \end{cases}$ c) $\begin{cases} y'=10-x \\ y(0)=25 \end{cases}$

RISPOSTE

a) $y(x)=\sqrt{6x+4}$ b) $y(x)=\frac{6}{3x+1}$ c) $y(x)=10+15e^{-x}$

5 Modelli matematici della chimica

5.1 La cinetica delle reazioni chimiche

5.1.1 Premessa: la velocità di reazione

Consideriamo la reazione chimica $aA+bB \rightarrow cC+dD$. La velocità di reazione, definita come

$$V=-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{d[b]}{dt}=\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt}=\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \quad [5] \qquad (5.1)$$

è legata alla concentrazione dei reagenti da una relazione del tipo

$$V=k[A]^m[B]^n \qquad (5.2)$$

Si dice ordine della reazione la somma degli esponenti a cui sono elevate le concentrazioni dei reagenti nella legge della velocità. Solo nelle reazioni che avvengono in un solo stadio (per cui la reazione bilanciata rappresenta il vero meccanismo con cui procede la trasformazione) gli esponenti *m* e *n* coincidono con i coefficienti stechiometrici *a* e *b*.

Per stabilire l'ordine di una reazione si potrebbe misurare la velocità di reazione in funzione della concentrazione dei reagenti approssimando la derivata con il rapporto incrementale:

$$V \simeq -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad (5.3)$$

Osserviamo però che, con il procedere della reazione, i reagenti si consumano e perciò la velocità di reazione, legata alle loro concentrazioni attraverso la (5.2), diminuisce. Perciò tale approssimazione dà un risultato attendibile solo se l'intervallo di tempo considerato è abbastanza piccolo in modo che la variazione della concentrazione sia trascurabile rispetto alla concentrazione stessa (in simboli si può scrivere $\Delta[A] \ll [A]$ o $\frac{\Delta[A]}{[A]} \ll 1$)[6]

In pratica tale misura è possibile solo quando la reazione è “abbastanza lenta”.
Nei paragrafi successivi vedremo come, utilizzando il modello delle equazioni differenziali, è possibile acquisire informazioni sull'ordine e sulla velocità di reazione per altra via.

5.1.2 Reazioni chimiche del primo ordine

Una reazione chimica del tipo *A* --> *prodotti* è del primo ordine se la velocità di reazione, definita dalla relazione

$$V=-\frac{d[A]}{dt} \qquad (5.4)$$

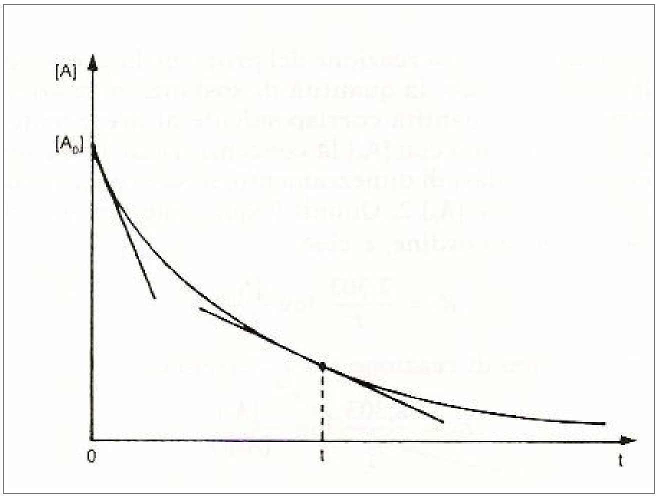
risulta proporzionale (mediante la costante positiva k) alla concentrazione [A] del reagente; perciò

5 Per misurare la velocità di una reazione è necessario che non avvenga la reazione inversa. Occorre quindi sottrarre i prodotti dal recipiente di reazione via via che si formano o misurare la velocità di reazione fintantochè la concentrazione dei prodotti risulti trascurabile, in modo che la reazione inversa risulti molto più lenta di quella diretta.

6 Il simbolo “<<” si legge “molto minore di”.

si può scrivere l'equazione differenziale:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \qquad (5.5)$$



la cui soluzione generale (vedi paragrafo 1.2) è data da

$$[A] = C \cdot e^{-kt} \qquad (5.6)$$

con C costante reale arbitraria.
Indicando con $[A]_0$ la concentrazione di A al tempo zero e sostituendo nella (5.3) si ottiene

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \qquad (5.7)$$

Nella figura viene rappresentato il grafico della 5.7; sono anche evidenziate le tangenti al grafico al tempo t=0 e al tempo generico t; la loro pendenza, cambiata di segno, rappresenta la velocità di reazione (definita dalla 5.4)[7]. Si può quindi osservare che la velocità di reazione risulta massima al tempo t=0 e decresce col tempo. Infatti, come già osservato al paragrafo a), al procedere della reazione la concentrazione di reagente diminuisce; di conseguenza diminuisce la velocità di reazione, ad essa direttamente proporzionale per la 5.5.

Data una reazione del primo ordine è possibile stimare k a partire da due punti sperimentali (t_1, $[A]_1$) e (t_2, $[A]_2$). Sostituendo questi dati nella 5.4 si ottiene

$$[A]_1 = [A]_0 \cdot e^{-kt_1}$$
$$[A]_2 = [A]_0 \cdot e^{-kt_2}$$

Dividendo membro a membro si ricava facilmente k

$$\frac{[A]_1}{[A]_2} = e^{-k(t_1 - t_2)} \quad \text{-->} \quad k = \frac{\ln([A]_1/[A]_2)}{\Delta t} \qquad (5.8)$$

dove $\Delta t = t_2 - t_1$. Da una serie di dati sperimentali (concentrazione in funzione del tempo) l'applicazione della (5.8) (nota come <u>equazione cinetica di reazione del primo ordine</u>) a diverse coppie di dati permette di verificare se la reazione è del primo ordine; in tale caso si otterrà, indipendentemente dalla coppia di dati presa in considerazione, sempre lo stesso valore di k (ferme restando le possibili variazioni imputabili agli errori di misura).

Osservazione: l'equazione cinetica può essere ricavata direttamente dalla 5.5, mediante integrali definiti, nel modo seguente:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k\,dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_1}^{[A]_2} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_1}^{t_2} -k\,dt \quad \Rightarrow \quad \ln[A]_2 - \ln[A]_1 = -k(t_2 - t_1) \quad \Rightarrow$$

$$\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = k(t_2 - t_1) \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\ln([A]_1/[A]_2)}{\Delta t} \quad \text{dove} \quad \Delta t = t_2 - t_1$$

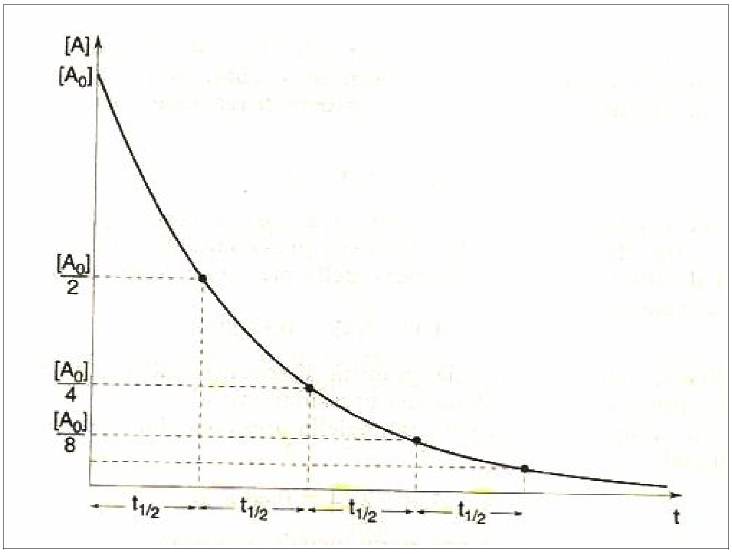
7 Per rendersene conto basta pensare al significato grafico della derivata

Si definisce <u>tempo di dimezzamento</u> del reagente (e si indica con $t_{1/2}$) il tempo necessario affinchè la quantità di reagente si riduca alla metà di quella inizialmente presente nel campione.
Sostituendo nella 5.4 si ottiene:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-kt_{1/2}}$$

da cui facilmente si ricava

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (5.9)$$



Si può quindi osservare che <u>nelle reazioni del primo ordine il tempo di dimezzamento non dipende dalla quantità iniziale di reagente</u>. Perciò $t_{1/2}$ indica, oltre che il tempo nel quale la concentrazione di reagente passa da $[A]_0$ ad $[A]_0/2$, anche per esempio il tempo nel quale passa da $[A]_0/2$ ad $[A]_0/4$, da $[A]_0/4$ ad $[A]_0/8$, eccetera.

5.1.3 Reazioni chimiche del secondo ordine (con un solo reagente)

Una reazione chimica del tipo $2A$ --> *prodotti* è del secondo ordine se la velocità di reazione risulta proporzionale al quadrato della concentrazione [A] del reagente; perciò si può scrivere l'equazione differenziale:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (5.10)$$

La funzione costante [A]=0 è soluzione particolare, ma chiaramente non è significativa dal punto di vista chimico. Separando le variabili e integrando si ottiene:

$$[A] = \frac{1}{kt+c} \qquad (5.11)$$

Indicando con $[A]_0$ la concentrazione di A al tempo zero e sostituendo nella (5.12) si ottiene:

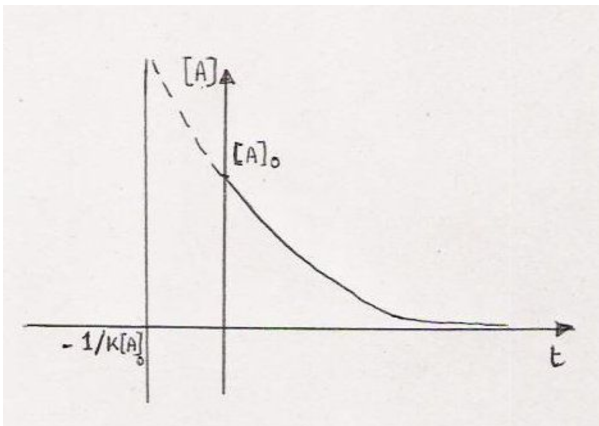
$$[A] = \frac{1}{kt+1/[A]_0} \qquad \text{o se si preferisce} \qquad [A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 kt+1} \qquad (5.13)$$

Il grafico è un'iperbole equilatera con asintoto orizzontale $[A]$=0 e asintoto verticale $t = -\frac{1}{k[A]_0}$

Proviamo a determinare il tempo di dimezzamento; sostituendo nella (5.13) otteniamo

$$\frac{[A]_0}{2} = \frac{[A]_0}{[A]_0 k t_{1/2}+1} \quad \text{-->} \quad [A]_0 k t_{1/2}+1 = 2$$

$$\text{-->} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (5.14)$$



Nelle reazioni del secondo ordine (con un solo reagente) il tempo di dimezzamento è quindi inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale.

Per determinare l'equazione cinetica è comodo ripartire dalla (5.10). Separando le variabili e integrando si ottiene:

$$\int_{[A]_1}^{[A]_2} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_{t_1}^{t_2} dt \quad \text{-->} \quad \left[-\frac{1}{[A]}\right]_{[A]_1}^{[A]_2} = -k[t]_{t_1}^{t_2} \quad \text{-->} \quad -\frac{1}{[A]_2}+\frac{1}{[A]_1} = -k(t_2-t_1) \quad \text{-->}$$

$$k = \frac{1}{\Delta t}\left(\frac{1}{[A]_2}-\frac{1}{[A]_1}\right) \qquad (5.15)$$

dove $\Delta t = t_2 - t_1$. L'utilizzo pratico dell'equazione cinetica è analogo a quello già illustrato per le reazioni del primo ordine: l'applicazione della (5.15) a diverse coppie di dati sperimantali (t;[A]) permette di verificare se la reazione è del secondo ordine; in tale caso, ferme restando le possibili variazioni imputabili agli errori di misura, il valore di k sarà indipendente dalle coppie di dati prese in considerazione.

5.1.4 Problemi sulla cinetica delle reazioni chimiche

ESEMPIO 1

Per la reazione A-->Prodotti sono stati ottenuti i seguenti dati sperimentali

Tempo (min)	0	30	60	90	120
Concentrazione di A (moli/litro)	3,50	0,651	0,363	0,252	0,191

a) determina l'ordine della reazione
b) scrivi l'equazione differenziale che descrive la reazione
c) risolvi l'equazione differenziale e determina la concentrazione di A in funzione del tempo.
d) Fai una rappresentazione grafica di tale funzione.

Traccia di risoluzione

a) Applichiamo l'equazione cinetica per le reazioni del primo ordine data dalla (5.8) $k = \frac{\ln([A]_1/[A]_2)}{\Delta t}$ a diverse coppie di dati sperimentali. Per esempio utilizzando i dati relativi al tempo t=0 e t=30 minuti otteniamo $k = \frac{\ln(3{,}50/0{,}651)}{30-0} = 0{,}0561\,\text{min}^{-1}$. Utilizzando invece i dati relativi al tempo t=30 minuti e t=60 minuti otteniamo $k = \frac{\ln(0{,}651/0{,}363)}{60-30} = 0{,}0195\,\text{min}^{-1}$.

Perciò si può concludere che la reazione non è del primo ordine.

Applichiamo quindi a diverse coppie di punti sperimentali l'equazione cinetica per le reazioni del secondo ordine data dalla 5.15 $k = \frac{1}{\Delta t}\left(\frac{1}{[A]_2}-\frac{1}{[A]_1}\right)$.

Per esempio utilizzando i dati relativi al tempo t=0 e t=30 minuti otteniamo

$$k = \frac{1}{30-0}\left(\frac{1}{0{,}651}-\frac{1}{3{,}50}\right) = 0{,}0417\,\text{litro}/(\text{mole min})$$

Utilizzando i dati relativi al tempo t=30 minuti e t=60 minuti otteniamo

$$k = \frac{1}{60-30}\left(\frac{1}{0{,}363} - \frac{1}{0{,}651}\right) = 0{,}0406 \text{ litro}/(\text{mole min})$$

Utilizzando i dati relativi al tempo t=90 minuti e t=60 minuti otteniamo

$$k = \frac{1}{90-60}\left(\frac{1}{0{,}252} - \frac{1}{0{,}363}\right) = 0{,}0404 \text{ litro}/(\text{mole min})$$

Utilizzando infine i dati relativi al tempo t=90 minuti e t=60 minuti otteniamo

$$k = \frac{1}{120-90}\left(\frac{1}{0{,}191} - \frac{1}{0{,}252}\right) = 0{,}0422 \text{ litro}/(\text{mole min})$$

poiché il valore di k rismane praticamente costante, si può concludere che la reazione è del secondo ordine con $k \approx 0{,}041 \text{ litro}/(\text{mole min})$.

b) L'equazione differenziale che descrive la reazione è $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$ (vedi paragrafo 5.1.3) dove k ha il valore calcolato al punto precedente.

c) Risolvendo si ottiene $[A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 k t + 1}$ e quindi $[A] = \frac{3{,}50}{1{,}435 t + 1}$ (vedi paragrafo 5.1.3)

d) Per il grafico vedi paragrafo 5.1.3

<u>ESEMPIO 2</u>

Tempo (min)	0	10	15	20	25
Concentrazione di A (moli/litro)	0,485	0,250	0,180	0,129	0,0933

a) determina l'ordine della reazione
b) scrivi l'equazione differenziale che descrive la reazione
c) risolvi l'equazione differenziale e determina la concentrazione di A in funzione del tempo.
d) Fai una rappresentazione grafica di tale funzione.

a) Applichiamo l'equazione cinetica per le reazioni del primo ordine data dalla (5.8) $k = \frac{\ln([A]_1/[A]_2)}{\Delta t}$ a diverse coppie di dati sperimentali.

Utilizzando i dati relativi al tempo t=0 e t=10 minuti otteniamo

$$k = \frac{\ln(0{,}485/0{,}250)}{10-0} = 0{,}0663 \text{ min}^{-1} \quad .$$

Utilizzando i dati relativi al tempo t=10 minuti e t=15 minuti otteniamo

$$k = \frac{\ln(0{,}250/0{,}180)}{15-10} = 0{,}0657 \text{ min}^{-1}$$

Proseguendo, poiché il valore di *k* rimane praticamente costante, si può concludere che si tratta di una reazione del primo ordine, con $k \approx 0{,}066 \text{ min}^{-1}$. Possiamo calcolare anche il tempo di dimezzamento $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 10{,}5 \text{ min}$

b) L'equazione differenziale che descrive la reazione è $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ (vedi paragrafo 5.1.2) dove k ha il valore sopra calcolato.

c) Risolvendo si ottiene $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ e quindi $[A] = 0{,}485 \cdot e^{-0{,}066 t}$ (vedi paragrafo 5.1.2)

d) Per il grafico vedi paragrafo 5.1.2

5.1.5 Velocità di reazione ed equilibrio chimico: un esempio (facoltativo)

Consideriamo la reazione reversibile $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} B$ di primo ordine in entrambi i versi (che significa $V_A = k_1[A]$ e $V_B = k_{-1}[B]$). La velocità di variazione della concentrazione di A nel tempo $\frac{d[A]}{dt}$ avrà un contributo negativo pari a $-V_A$ (A si trasforma in B per la reazione diretta) e un contributo positivo pari a V_B (B si trasforma in A per la reazione inversa). Il processo è perciò regolato dalla seguente equazione differenziale:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \qquad (5.16)$$[8]

Nell'ipotesi che le concentrazioni iniziali di A e B siano rispettivamente $[A]_0$ e $[B]_0$, possiamo scrivere:

$$[B] = [B]_0 + [A]_0 - [A] \qquad (5.17)$$

Sostituendo nella 5.16 e raccogliendo $[A]$ otteniamo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}([A]_0 + [B]_0) \qquad (5.18)$$

Conviene ora, allo scopo di semplificare le notazioni, rinominare i coefficienti nel modo seguente:

$$\alpha = k_1 + k_{-1} \qquad (5.18) \qquad\qquad [A]_{eq} = \frac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}} \qquad (5.19)$$

Sostituendo queste ultime espressioni nella 5.18 si ottiene:

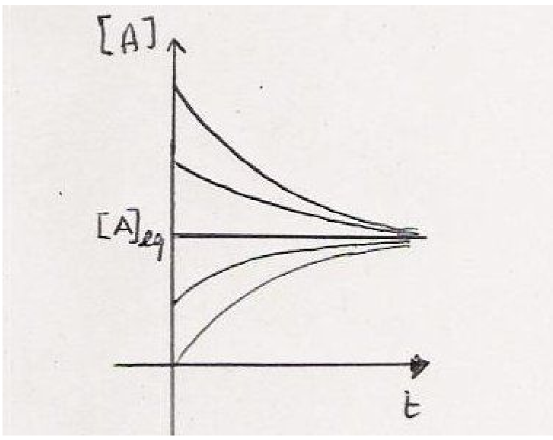
$$\frac{d[A]}{dt} = \alpha([A]_{eq} - [A]) \qquad (5.20)$$

Dovrebbe ora essere chiaro il motivo per cui l'espressione 5.19 è stata denominata $[A]_{eq}$: osservando infatti la 5.20 si vede subito che $A=[A]_{eq}$ è soluzione particolare (costante) dell'equazione differenziale. In altre parole, se la concentrazione iniziale di A risulta pari al valore definito dalla 5.19, essa non subisce variazioni nel tempo (poichè A e B risultano già in equilibrio).
Risolvendo la 5.20 con il metodo della separazione delle variabili si ottiene:

$$[A] = [A]_{eq} + Ce^{-\alpha t} \qquad (5.22)$$

Imponendo la condizione iniziale $[A](0) = [A]_0$ si ottiene $[A]_0 = [A]_{eq} + C$ --> $C = [A]_0 - [A]_{eq}$; sostituendo quest'ultima espressione nella 5.22 si ha:

$$[A] = [A]_{eq} + ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-\alpha t} \qquad (5.23)$$



8 Se (o finchè) la concentrazione di B è abbastanza piccola, in modo che il secondo termine risulti trascurabile rispetto al primo, la (5.16) si riduce alla (5.5). Ciò accade, per esempio, nella fase iniziale della reazione quando B, supposto inizialmente assente, non ha ancora raggiunto concentrazioni rilevanti, o per tutta la durata della reazione se i prodotti vengono sottratti dal recipiente di reazione nel momento in cui si formano.

5.2 Modello di riscaldamento/raffreddamento

Se un corpo con temperatura T_0 viene posto in un ambiente con temperatura A mantenuta costante (per esempio in un forno o in un frigorifero) la velocità di variazione della temperatura T del corpo è, secondo la legge di Newton, direttamente proporzionale alla differenza T-A.
Secondo questo modello l'evoluzione nel tempo della temperatura T del corpo è regolata dalla seguente equazione differenziale

$$\frac{dT}{dt} = k(A-T) \quad \text{con } k>0 \qquad (5.24)$$

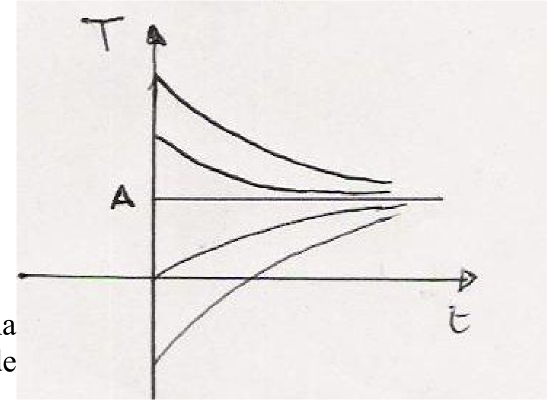
La costante di proporzionalità dipende dalle caratteristiche termiche del corpo e dell'ambiente (capacità e conducibilità termica) e può essere determinata sperimentalmente.
Notiamo che l'equazione differenziale 6.7, che descrive il processo di riscaldamento/raffreddamento, è formalmente identica alla 5.20, ricavata nell'ambito dello studio della cinetica di una reazione reversibile del primo ordine.
Integrando si ottiene

$$T = A - C \cdot e^{-kt} \qquad (5.25)$$

Ponendo $T(0) = T_0$ si ricava $C = A-T_0$, e quindi

$$T = A - (A-T_0) \cdot e^{-kt} \qquad (5.26)$$

Come nell'ambito della reazione reversibile il sistema tende all'equilibrio chimico, qui il sistema tende all'equilibrio termico.



ESEMPIO
Un corpo, alla temperatura di 20°C, viene messo in un forno alla temperatura di 100°C. Sapendo che il corpo raggiunge la temperatura di 40°C dopo 1 minuto
a) determina la temperatura T in °C in funzione del tempo t in minuti;
b) Determina il tempo necessario affinchè il corpo raggiunga la temperatura di 80°C

Risoluzione
L'andamento della temperatura T in °C in funzione del tempo t in minuti è soluzione del problema

$$\begin{cases} \dfrac{dT}{dt} = k(100-T) \\ T(0) = 20 \end{cases}$$

la cui soluzione è $T = 100 - 80 \cdot e^{-kt}$ (vedi 5.26) che tiene già conto della condizione iniziale.
L'ulteriore informazione sulla temperatura dopo un minuto consente di determinare k. Infatti, sostituendo T=40°C e t=1 minuto, si ha $40 = 100 - 80 \cdot e^{-k}$ da cui si ricava $k = -\ln(60/80) = \ln(80/60) = 0{,}288$. Abbiamo quindi $T = 100 - 80 \cdot e^{-0{,}288\,t}$. Sostituendo T=80°C si può determinare il tempo necessario (dall'inserimento nel forno) affinchè il corpo raggiunga la temperatura di 80°C. Si ha $80 = 100 - 80 \cdot e^{-0{,}288\,t}$ e quindi, con qualche conto, $t = \dfrac{\ln 4}{0{,}288} = 4{,}8 \text{ minuti}$