

## Wstęp

W zastosowaniach pojawiają się równania lub układy równań których rozwiązaniem jest liczba (lub skończony zbiór liczb). Gdy niewiadome występują w równaniu w postaci innej niż liniowa, to mówimy o *równaniach nieliniowych*. Przykładem równanie nieliniowego z jedną niewiadomą jest równanie kwadratowe,  $ax^2 + bx + c = 0$ . W tym przypadku znane są wzory na rozwiązanie, czyli pewna procedura, która w *skończonej liczbie kroków* przy pomocy działań arytmetycznych (+, −, \*, /) oraz pierwiastkowania dowolnego stopnia ( $\sqrt[n]{\phantom{x}}$ ) wykonanych na współczynnikach równania  $\{a, b, c\}$  daje rozwiązanie. Dla równania kwadratowego rozwiązania są to wzory:

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad x_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}. \quad (1)$$

Ale już dla równania trzeciego stopnia

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0,$$

wzory są na tyle skomplikowane (*wzory Cardano*), że na ogół nie ma sensu ich stosować. Aby to zilustrować rozważmy równanie trzeciego stopnia  $x^3 + x + 1 = 0$ . Ze wzorów Cardano otrzymujemy jeden z pierwiastków w następującej postaci:

$$x_1 = -\sqrt[3]{\frac{2}{3(-9 + \sqrt{93})}} + \sqrt[3]{\frac{-9 + \sqrt{93}}{18}}.$$

Przybliżona wartość numeryczna to  $x_1 \approx -0.682328$ . Równanie to posiada jeszcze dwa pierwiastki zespolone, których przybliżone wartości to  $x_{2,3} \approx 0.341164 \pm 1.6154i$ . Równanie czwartego stopnia może mieć do czterech pierwiastków, a piątego stopnia – do pięciu (różnych) pierwiastków.<sup>1</sup>

Ponadto, oprócz równań algebraicznych (wielomianowych) mamy równania nieliniowe niealgebraiczne, np. równanie  $x - \cos x = 0$ , które także nie posiadają „wzorów” (w powyższym rozumieniu) na rozwiązania. Istnieją jednak metody numeryczne, które pozwalają lokalizować zera wielomianów czy dowolnych równań nieliniowych z dowolną dokładnością.

Na ćwiczeniach zajmiemy się numerycznymi sposobami znajdowania miejsc zerowych (pierwiastków) równań nieliniowych z jedną niewiadomą. Ogólnie problem taki można sformułować następująco:

*Dana jest funkcji  $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ . Szukamy takiej liczby  $x^* \in \mathbb{R}$ , że  $f(x^*) = 0$ .*

Przykładowo, jeżeli  $f(x) = x^2 - 5$ , wtedy równanie  $x^2 - 5 = 0$  prowadzi do poszukiwania pierwiastka kwadratowego  $x^* = \sqrt{5}$ . Jeżeli  $f(x) = x - \cos x$ , wtedy mamy równanie  $x - \cos x = 0$  (lub  $x = \cos x$ ).

<sup>1</sup> Z teorii wielomianów wynika, że równanie algebraiczne stopnia  $n \in \mathbb{N}$ ,  $n \geq 1$

$$a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0 = 0, \text{ (gdzie } a_n \neq 0),$$

może mieć co najwyżej  $n$  pierwiastków (różnych), które w ogólności mogą być zespolone. Może też nie mieć żadnych pierwiastków w dziedzinie liczb rzeczywistych  $\mathbb{R}$ , na przykład  $x^2 + 1 = 0$  nie posiada żadnego rozwiązania w zbiorze  $\mathbb{R}$ , ale posiada je w zbiorze  $\mathbb{C}$ , gdyż  $x^2 + 1 = (x - i)(x + i)$ . W tym przypadku równanie posiada tylko pierwiastki zespolone:  $i, -i \in \mathbb{C}$ .

Dla  $f(x) = x^5 - 3x^4 + 5x - 2$  równanie  $f(x) = 0$  jest równaniem algebraicznym (wielomianowym) piątego stopnia

$$x^5 - 3x^4 + 5x - 2 = 0.$$

Równania takie pojawiają się w wielu zastosowaniach, np. w problemach równowag jonowych.

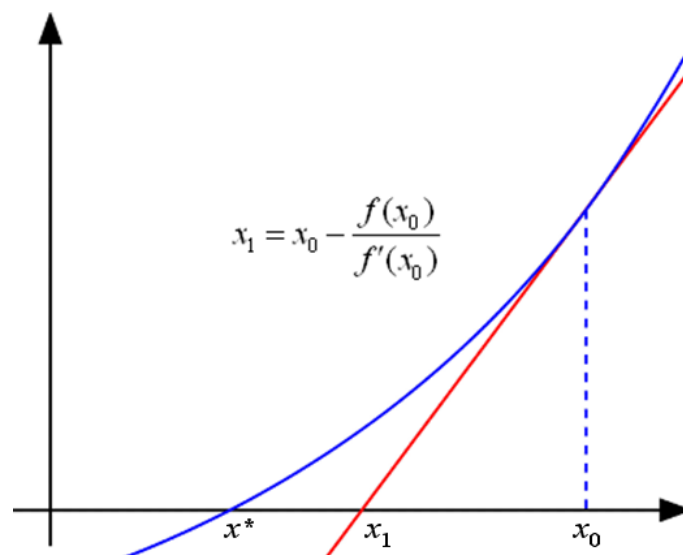
Numeryczne metody znajdowania pierwiastków równań nieliniowych to najczęściej metody iteracyjne. Oznacza to, że tworzymy wg pewnego algorytmu ciąg liczb rzeczywistych  $\{x_k\}_{k=0}^{\infty}$  zbieżny do szukanego rozwiązania  $x^*$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} x_k = x^*.$$

### Metoda Newtona

W metodach numerycznych znajdowania rozwiązań równań nieliniowych (zarówno układów jaki i z jedną niewiadomą) *metoda Newtona* jest chyba najbardziej znaną i najczęściej używaną (zwłaszcza dla układów równań). W przypadku jednowymiarowym zwana jest także metodą stycznych ze względu na jej elegancką interpretację geometryczną. Daje ona bardzo szybką zbieżność choć pewną słabością jej jest to, że – na ogół – iteracje są zbieżne dopiero, gdy punkt startu będzie wybrany dostatecznie blisko szukanego (a zatem nieznanego) rozwiązania.

Idea jest następująca. Wybieramy punkt startu  $x_0$  możliwie najbliżej poszukiwanego rozwiązania, a następnie prowadzimy styczną do wykresu w tym punkcie  $(x_0, f(x_0))$ . Styczna ta przecina oś  $Ox$  w jakimś punkcie, który przyjmujemy za kolejne przybliżenie szukanego pierwiastka. Następnie możemy powtórzyć ten krok. Idea ta jest zilustrowana na rysunku poniżej.



Rys. 1. Ilustracja metody Newtona. Rysujemy styczną do wykresu dla punktu  $x_0$  i jako kolejne przybliżenie miejsca zerowego ( $x^*$ ) przyjmujemy punkt przecięcia tej stycznej z osią  $Ox$  – na rysunku jest to punkt  $x_1$ . Proces ten powtarzamy, aż uzyskamy zadowalającą dokładność rozwiązania..

Uzasadnienie wzoru na  $x_1$  z powyższego rysunku jest następujące. Prosta która przechodzi przez punkt  $(x_0, f(x_0))$  ma równanie  $y = a(x - x_0) + f(x_0)$ . Ale ma to być styczna, więc jej współczynnik kierunkowy  $a$  jest równy pochodnej funkcji  $y = f(x)$  w punkcie  $x = x_0$ , czyli  $a = f'(x_0)$  co daje  $y = f'(x_0) \cdot (x - x_0) + f(x_0)$ . Przyrównując do zera  $f'(x_0) \cdot (x - x_0) + f(x_0) = 0$  i rozwiązując to równanie względem  $x$  otrzymamy podstawowy krok metody stycznych

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}.$$

Wykonując ten krok dla  $x_1$  otrzymujemy  $x_2 = x_1 - f(x_1) / f'(x_1)$ . Możemy tę procedurę otrzymujemy następujący ciąg przybliżeń

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad \text{dla } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

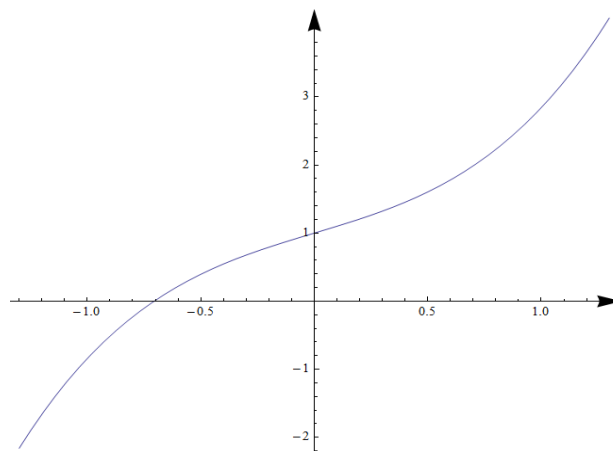
Z punktu widzenia implementacji metody Newtona podstawowy problem polega na tym, że należy dostarczyć do procedury także pochodną  $f'(x)$ .

Poniżej zaprezentowano prosty program w języku C/C++ realizujący metodę Newtona dla równań nieliniowych z jedną niewiadomą. W szczególności program został użyty do obliczenia pierwiastka równania  $x^3 + 2x^2 + 5x + 1 = 0$ . Widać, że do uruchomienia procedury musimy określić lewą stronę, czyli  $f(x) = x^3 + 2x^2 + 5x + 1$  oraz jej pochodną  $Df(x) = f'(x) = 3x + 4x + 5$ . Jako punkt startu wybrano  $x_0 = 5,0$ . Po dziesięciu iteracjach otrzymujemy przybliżenie rozwiązania  $x^* \approx -0,216757$ . Jednak analiza wyników działania programu pokazuje, że wartość tą uzyskano już w iteracji numer 7.

**Przykład 1.** Metodą bisekcji i metodą Newtona wyznaczyć numerycznie pierwiastki równania

$$\sin x + x^3 + 1 = 0.$$

Analiza wykresu funkcji  $f(x) = \sin(x) + x^3 + 1$  sugeruje, że szukany pierwiastek znajduje się w przedziale  $[-1, 0]$ . Dlatego w metodzie bisekcji wybieramy  $a = -1, b = 0$ . Dla metody Newtona wybieramy jako punkt startu  $x_0 = 0,0$  (choć jak widać z wykresu wybór  $x_0 = -1,0$  byłby lepszy).



Rys. 2. Wykres funkcji  $f(x) = \sin(x) + x^3 + 1$  na przedziale  $[-1.3, 1.3]$ . Wykres sugeruje, że miejsce zerowe znajduje się w przedziale  $[-1, 0]$ .

Do metody Newtona (2) potrzebujemy wyrażenia na pochodną, zatem obliczamy

$$f'(x) = (\sin(x) + x^3 + 1)' = \cos(x) + 3x^2,$$

co daje następujący ciąg przybliżeń

$$x_{n+1} = x_n - \frac{\sin(x_n) + x_n^3 + 1}{\cos(x_n) + 3x_n^2} \quad \text{dla } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

Rozpoczynając iteracje od  $x_0 = 0,0$  otrzymujemy (należy posłużyć się kalkulatorem lub arkuszem kalkulacyjnym – na przykład jak na Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.):

$$x_1 = x_0 - \frac{\sin(x_0) + x_0^3 + 1}{\cos(x_0) + 3x_0^2} = 0 - \frac{\sin(0) + 0^3 + 1}{\cos(0) + 3 \cdot 0^2} = -1,$$

$$x_2 = x_1 - \frac{\sin(x_1) + x_1^3 + 1}{\cos(x_1) + 3x_1^2} = -1 - \frac{\sin(-1) + (-1)^3 + 1}{\cos(-1) + 3 \cdot (-1)^2} = -0,7623$$

$$x_3 = x_2 - \frac{\sin(x_2) + x_2^3 + 1}{\cos(x_2) + 3x_2^2} = -0,7623 - \frac{\sin(-0,7623) + (-0,7623)^3 + 1}{\cos(-0,7623) + 3 \cdot (-0,7623)^2} = -0,7081,$$

...

Wyniki zestawiamy w tabeli.

| Metoda   | Kolejne iteracje |           |           |           |           |           |           |
|----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|          | 1                | 2         | 3         | 4         | 5         | 6         | 7         |
| Bisekcji | -0,5             | -0,750000 | -0,625000 | -0,687500 | -0,718750 | -0,703125 | -0,710938 |
| Newtona  | -1,0             | -0,762317 | -0,708153 | -0,705698 | -0,705694 | -0,705694 | -0,705694 |

|    | A                       | B         | C                                                                          | D | E | F |
|----|-------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------|---|---|---|
| 1  | Równanie:               |           | $f(x)=\sin(x)+x^3+1, f'(x)=\cos(x)+3x^2$<br>$x_{n+1}=x_n - f(x_n)/f'(x_n)$ |   |   |   |
| 2  | $\sin(x) + x^3 + 1 = 0$ |           |                                                                            |   |   |   |
| 3  |                         |           |                                                                            |   |   |   |
| 4  | Iteracje metody Newtona |           | $=B6 - (\text{SIN}(B6)+B6^3+1)/(\text{COS}(B6)+3*B6^2)$                    |   |   |   |
| 5  | $n$                     | $x_n$     |                                                                            |   |   |   |
| 6  | 0                       | 0,000000  |                                                                            |   |   |   |
| 7  | 1                       | -1,000000 |                                                                            |   |   |   |
| 8  | 2                       | -0,762317 |                                                                            |   |   |   |
| 9  | 3                       | -0,708153 |                                                                            |   |   |   |
| 10 | 4                       | -0,705698 |                                                                            |   |   |   |
| 11 | 5                       | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |
| 12 | 6                       | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |
| 13 | 7                       | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |
| 14 | 8                       | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |
| 15 | 9                       | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |
| 16 | 10                      | -0,705694 |                                                                            |   |   |   |

Rys. 3. Realizacja metody Newtona dla równania  $\sin(x) + x^3 + 1 = 0$  w oparciu o formuły arkusza kalkulacyjnego..

**Przykład 2. (metoda Herona)<sup>2</sup>** Z metody Newtona wynika bardzo szybki algorytm obliczania pierwiastków kwadratowych. Aby obliczyć pierwiastek kwadratowy z liczby  $c \in \mathbb{R}$  musimy rozwiązać proste równanie

$$x^2 - c = 0, \quad (4)$$

czyli  $f(x) = 0$  dla  $f(x) = x^2 - c$ . Teraz wystarczy zastosować wzór na iterację Newtona dla tej właśnie funkcji, wiedząc że pochodna  $f'(x) = 2x$ :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} = x_n - \frac{x_n^2 - c}{2x_n} = \frac{2x_n^2 - x_n^2 + c}{2x_n} = \frac{x_n^2 + c}{2x_n} = \frac{1}{2} \left( x_n + \frac{c}{x_n} \right),$$

czyli formuła Herona

$$x_{n+1} = \frac{1}{2} \left( x_n + \frac{c}{x_n} \right). \quad (5)$$

Jeżeli chodzi o punkt startu, to można przyjąć

$$x_0 = \begin{cases} 1 & \text{gdy } 0 < c \leq 1, \\ c & \text{gdy } c > 1. \end{cases} \quad (6)$$

**Przykład 3.** Obliczyć przybliżenie pierwiastka  $\sqrt{5}$  metodą Herona.

Rozwiązanie:

$$x_0 = 5, \quad x_1 = \frac{1}{2}(x_0 + 5/x_0) = 3, \quad x_2 = \frac{1}{2}(x_1 + 5/x_1) = 7/3, \quad x_3 = \frac{1}{2}(x_2 + 5/x_2) = 47/21 \\ x_4 = \frac{1}{2}(x_3 + 5/x_3) = 47/21, \quad x_5 = \frac{1}{2}(x_4 + 5/x_4) = 2207/987 \approx 2,23607.$$

Jak widać z wyników dokładność do pięciu cyfr po przecinku otrzymujemy już w piątej iteracji!

**Przykład 3.** Obliczymy skład równowagowy dla reakcji syntezy amoniaku. Problem ten prowadzi do równania algebraicznego czwartego stopnia, które rozwiążemy numerycznie.

Reakcję syntezy amoniaku z pierwiastków opisuje równanie



Z termodynamiki chemicznej wiemy, że w stanie równowagi stężenia (a dokładniej – aktywności chemiczne) reagentów spełniają równanie

$$\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = K, \quad (8)$$

<sup>2</sup>Heron z Aleksandrii (ok. 10 – ok. 70 n.e.) – grecki uczony, wynalazca i matematyk. Znany m.in. z konstrukcji pierwowzoru turbiny parowej (tzw. *bania Herona*) i wzoru na pole trójkąta na podstawie długości boków (*wzór Herona*). Jako pierwszy opisał metodę iteracyjną do obliczania pierwiastków kwadratowych liczb rzeczywistych.

gdzie stała równowagi  $K$  (jest bezwymiarowa) zależy tylko od temperatury (dlatego czasami piszemy  $K = K(T)$ ), a  $a_x$  oznacza aktywność reagenta  $X$ . Stała równowagi tej reakcji może być obliczona na podstawie entalpii tworzenia reagentów i wynosi  $K_p = 4,34 \cdot 10^{-3}$  w temperaturze  $300^\circ$ , jeżeli przyjmiemy, że aktywności reagentów gazowych są równe ich ciśnieniom cząstkowym (parcjalnym). Zakładając, że gazy zachowują się jak gaz doskonały, to aktywności możemy zastąpić ciśnieniami cząstkowymi ( $a_x = p_x / p^\circ$ ) i przybliżona postać równania równowagi jest następująca

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = K_p = 4,34 \cdot 10^{-3},$$

gdzie  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  (ciśnienie standardowe). Wyrażając ciśnienie przez liczbę moli w oparciu równania stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)  $pV = nRT \Rightarrow p = nRT / V$  otrzymujemy

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3} RT / V)^2}{(n_{\text{N}_2} RT / V)(n_{\text{H}_2} RT / V)^3} (p^\circ)^2 = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{(RT)^2}{RT (RT)^3} \frac{V^{-2}}{V^{-1} V^{-3}} (p^\circ)^2 \\ &= \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left( \frac{p^\circ}{RT} \right)^2 V^2 = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left( \frac{p^\circ V}{RT} \right)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

skąd po podstawieniu wartości  $p^\circ, R, T$  otrzymamy

$$\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} = \left( \frac{RT}{V p^\circ} \right)^2 K_p = \frac{(8,3144 \cdot 298)^2}{(10^5)^2} 4,34 \cdot 10^{-3} V^{-2} = \frac{2,7 \cdot 10^{-6}}{V^2} \quad (10)$$

gdzie  $V$  to objętość reaktora, w którym zachodzi synteza.

Dla przykładu weźmy dane początkowe:  $n_{\text{N}_2}^0 = 10 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2}^0 = 30 \text{ mol}$ . Ile moli amoniaku uzyskamy, gdy reakcja osiągnie stan równowagi, a objętość reaktora wynosi  $V = 1 \text{ m}^3$ ?

Oznaczmy dla wygody przez  $x$  liczbę moli amoniaku (produkt) w stanie równowagi:  $x = n_{\text{NH}_3}$ . Z bilansu masy (równanie reakcji chemicznej (7)) w stanie równowagi mamy:

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2} x, \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2} x,$$

czyli  $n_{\text{N}_2} = 10 - \frac{1}{2} x$ ,  $n_{\text{H}_2} = 30 - \frac{3}{2} x$ . Podstawiając te zależności oraz  $V = 1 \text{ m}^3$  do równania (9) otrzymamy

$$\frac{x^2}{(10 - \frac{1}{2} x)(30 - \frac{3}{2} x)^3} = 2,7 \cdot 10^{-6} / V^2, \quad (11)$$

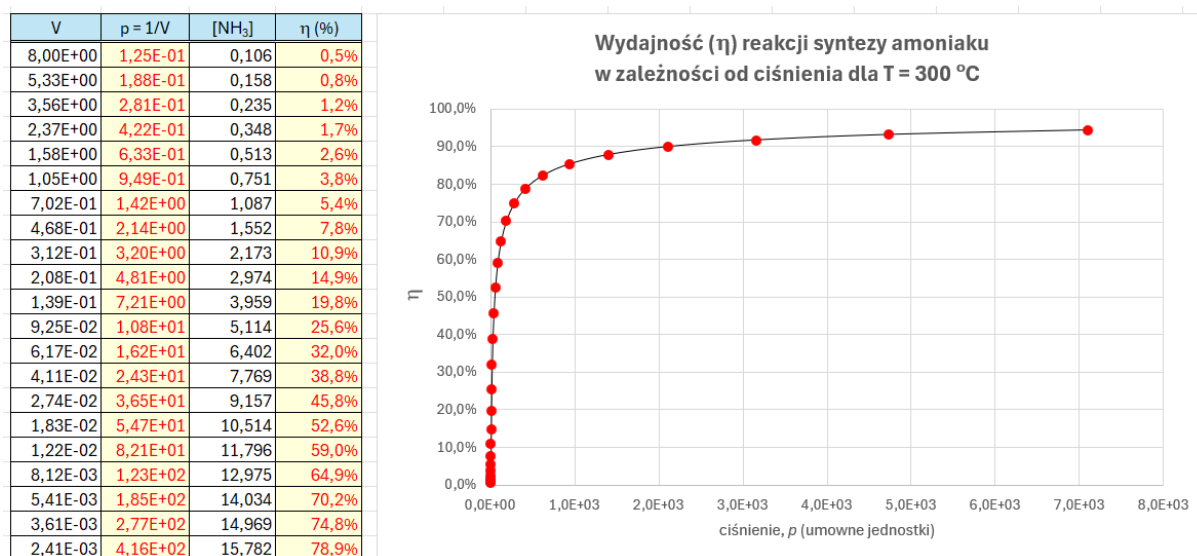
czyli

$$x^2 - (2,7 \cdot 10^{-6} / V^2)(10 - \frac{1}{2} x)(30 - \frac{3}{2} x)^3 = 0. \quad (12)$$

W szczególności dla  $V = 1 \text{ m}^3$  powstaje równanie  $x^2 = 2,7 \times 10^{-6} (10 - \frac{1}{2} x)(30 - \frac{3}{2} x)^3$ . Jest to równanie algebraiczne stopnia 4. Stosując metodę Newtona znaleziono cztery rozwiązania rzeczywiste:

$$x_1 = 0,7878, \quad x_2 = -427,55, \quad x_3 = -0,9355, \quad x_4 = 5007,6980.$$

Drugie, trzecie i czwarte rozwiązania są oczywiście niefizyczne: ujemne liczby moli amoniaku, a czwarte daje ujemną liczbę moli wodoru:  $n_{H_2} = 10 - \frac{1}{2}x = 10 - \frac{1}{2} \cdot 5007,6980 = -2493,85$ . Jedynym poprawnym fizycznie rozwiązaniem jest  $n_{NH_3} = x_1 = 0,7878$ , skąd  $n_{N_2} = 9,60$ ,  $n_{H_2} = 28,82$ . Ze stechiometrii równania syntezy amoniaku wynika, że maksymalna liczba moli  $NH_3$ , która wynika z samego bilansu masy jest równa  $2 \cdot n_{N_2}^0$ , czyli w analizowanym przypadku  $n_{NH_3(max)} = 20$ . Zatem wydajność reakcji  $\eta = n_{NH_3} / n_{NH_3(max)} = 3,9\%$ . Gdy początkowe stężenia substratów będą na przykład 100-krotnie większe (a zatem ciśnienie będzie większe), to  $n_{NH_3} = 1238,33$  oraz  $\eta = 62\%$ . Równowaga przesunęła się w prawo – patrząc na równanie chemiczne syntezy  $NH_3$  widzimy, że jest to zgodne z *regułą przekory* (regułą Le Chateliera).



Rys. 4. Na wykresie pokazana jest zależność rzeczywistej wydajności reakcji ( $\eta$  (%)) syntezy amoniaku z pierwiastków w zależności od ciśnienia przy stałej temperaturze  $T=25$  °C. Ciśnienie w jednostkach umownych. Dane w tabelce (pokazane częściowo) są zilustrowane na wykresie obok, zostały obliczone w programie Ms Excel.

*Metoda (program w języku VBA).* Na rysunku Rys. 5 pokazana jest przykładowa realizacja rozwiązywania równania na równowagowe stężenie amoniaku w syntezie (7) przy pomocy procedury w języku VBA. Numeryczne rozwiązanie uzyskiwane jest metodą Newtona (2), gdzie

$$\begin{aligned}
 a &= 0,0000027, \\
 f(x) &= x^2 - (a/V^2)(10 - 0,5x)(30 - 1,5x)^3, \\
 Df &= f'(x) = 2x + (a/V^2)(0,5(30 - 1,5x)^3 + 4,5(10 - 0,5x)(30 - 1,5x)^2).
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Liczba iteracji metody Newtona wynosi 100. Zaletą tego podejścia w porównaniu do Metody 1 jest to, że program automatycznie realizuje obliczenia dla dowolnego zakresu zmiennej  $V$ . Jak widać w pierwszym obiegu pętli **while** mamy  $V = 8$ , a w każdym kolejnym objętość jest dzielona przez 1,5.

```

Const a = 0.0000027
Function f(x As Double, V As Double) As Double
    f = x ^ 2 - (a / V ^ 2) * (10 - 0.5 * x) * (30 - 1.5 * x) ^ 3
End Function
Function Df(x As Double, V As Double) As Double
    Df = 2 * x + (a / V ^ 2) * (0.5 * (30 - 1.5 * x) ^ 3 + 4.5 * (10 - 0.5 * x) * (30 - 1.5 * x) ^ 2)
End Function
Sub oblicz_NH3()
    Dim V As Double
    Dim x As Double
    Dim i As Integer
    Dim k As Integer

    V = 8
    x = 0.1
    i = 5
    While V > 0.0001
        For k = 1 To 100
            x = x - f(x, V) / Df(x, V)
        Next k

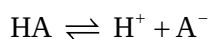
        Cells(i, 2) = V
        Cells(i, 3) = 1 / V
        Cells(i, 4) = x
        i = i + 1
        V = V / 1.5
    Wend
End Sub

```

Rys. 5. Realizacja obliczeń stężenia amoniaku (Przykład 4) poprzez rozwiązywanie równania (12) przy użyciu procedury w języku VBA w arkuszu kalkulacyjnym Ms Excel.

**Przykład 4.** (pH słabego kwasu HA w funkcji stężenia kwasu). Zależność pH od stężenia  $c_0$  kwasu jednoprotonowego wprowadzonego do roztworu wymaga w ogólnym przypadku rozwiązania równania trzeciego stopnia. Co prawda w podręcznikach podawane jest przeważnie równanie, które jest stopnia drugiego (gdy wyrażone przez stopień dysocjacji  $\alpha$ , wtedy nazywane *prawem rozcieńczeń Ostwalda*), to jednak ściślejsze ujęcie – uwzględniające także jony oksoniowe ( $H^+$ , a dokładniej  $H_3O^+$ ) pochodzące z *autodysocjacji samej wody* – prowadzi do równania trzeciego stopnia.

Zakładamy więc, że mamy roztwór wodny słabego kwasu HA o stężeniu analitycznym  $c_0$ . Reakcja dysocjacji w wodzie prowadzi do równowagi



(dokładniej:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ ) ze stałą równowagi  $K_a$ . Woda również ulega autojonizacji



(dokładniej:  $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ) ze stałą równowagi (iloczyn jonowy wody),  $K_w$ . Mamy więc dwa równania (wynikające z prawa działania mas) dla stężeń w stanie równowagi

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a, \quad (14)$$

$$[H^+][OH^-] = K_w,$$

gdzie wszystkie stężenia wyrażane są w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Bilans ilości kwasu daje kolejne równanie

$$c_0 = [HA] + [A^-], \quad (15)$$

a bilans ładunku

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]. \quad (16)$$

Wprowadzamy oznaczenie na stężenie jonów wodorowych  $x = [\text{H}^+]$  i mamy następujący układ równań:

$$\begin{aligned} \frac{x[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= K_a, \quad x[\text{OH}^-] = K_w, \\ c_0 &= [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad x = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]. \end{aligned} \quad (17)$$

Z drugiego równania  $[\text{OH}^-] = K_w / x$  i wstawiamy do czwartego:  $x = K_w / x + [\text{A}^-]$ . Z pierwszego wyliczamy  $[\text{HA}] = x[\text{A}^-] / K_a$  i wstawiamy do trzeciego:  $c_0 = x[\text{A}^-] / K_a + [\text{A}^-]$ , skąd  $[\text{A}^-] = c_0 / (1 + x / K_a)$ . Po wstawieniu tego wyrażenia do równia na  $x$  (w pierwszym wierszu) otrzymujemy równanie na stężenie kationów wodorowych:

$$x = \frac{K_w}{x} + \frac{c_0 K_a}{x + K_a}. \quad (18)$$

Równanie to można przekształcić do równania wielomianowego trzeciego stopnia:

$$x^3 + K_a x^2 - (K_w + c_0 K_a)x - K_a K_w = 0. \quad (19)$$

Rozwiązując to równanie dla różnych stężeń  $c_0 = [\text{HA}]_0$  wprowadzonego słabego kwasu HA otrzymujemy zależność  $x = x(c_0)$ , a w konsekwencji zależność  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log x(c_0)$ , czyli  $\text{pH} = f(c_0)$  (pH jako funkcję stężenia kwasu). Na wykresie lepiej jednak przedstawiać zależność od logarytmu stężenia jonów wodorowych, tj.  $\text{pH} = f(\log c_0)$  – patrz **Rys. 5**.

Równania (18) i (19) są oczywiście równoważne matematycznie, więc do numerycznego rozwiązywania można wziąć dowolne z nich. Testowe obliczenia zrealizowano zarówno dla sformułowania (18) jak i (19). Rozwiązanie równania (18), które ma postać równania na punkt stały:  $x = F(x)$ , gdzie  $F(x) = \frac{K_w}{x} + \frac{c_0 K_a}{x + K_a}$ , wykonano *metodą iteracji prostych*:

$$x_{n+1} = F(x_n), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Przykładowe obliczenia przeprowadzono dla kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,7378 \cdot 10^{-5}$ ) rozpuszczanego w wodzie w temperaturze 25 °C. W tych warunkach  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ .

Na przykład dla  $c_0 = 1,0$  oraz punktu startowego  $x_0 = 0,01$  uzyskano wynik  $\text{pH} = 2,3806$  (czyli  $[\text{H}^+] = 0,00416264$ ) metodą Newtona (już przy piątej iteracji!). Metoda iteracji prostych dla punktu stałego (18) nawet po 50 iteracjach daje  $\text{pH} = 2,03395$  (czyli  $[\text{H}^+] = 0,00924797$ ) co należy uznać za wynik niewystarczający. Aby sporządzić wykres funkcji  $\text{pH} = f(\log c_0)$  wykonano obliczenia na podstawie wzoru (19) dla analitycznych stężeń  $c_0 = 10^0, 10^{-1}, \dots, 10^{-10}$ . Poniżej są wyniki obliczeń.

|                                           |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|-------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $10^0$                 | $10^{-1}$              | $10^{-2}$              | $10^{-3}$              | $10^{-4}$              | $10^{-5}$              | $10^{-6}$              |
| $x = [\text{H}^+]$                        | $4,1626 \cdot 10^{-3}$ | $1,3104 \cdot 10^{-3}$ | $4,0852 \cdot 10^{-4}$ | $1,2350 \cdot 10^{-4}$ | $3,3911 \cdot 10^{-5}$ | $7,1027 \cdot 10^{-6}$ | $9,5832 \cdot 10^{-7}$ |
| pH                                        | 2,3806                 | 2,8826                 | 3,3888                 | 3,9083                 | 4,4697                 | 5,1485                 | 6,0185                 |
| $c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $10^{-7}$              | $10^{-8}$              | $10^{-9}$              | $10^{-10}$             |                        |                        |                        |
| $x = [\text{H}^+]$                        | $1,6150 \cdot 10^{-7}$ | $1,0549 \cdot 10^{-7}$ | $1,0089 \cdot 10^{-7}$ | $1,0045 \cdot 10^{-7}$ |                        |                        |                        |
| pH                                        | 6,7918                 | 6,9768                 | 6,9961                 | 6,9980                 |                        |                        |                        |

Dla porównania wyników dokładnych (w oparciu o wzór (18) lub (19)) policzmy jeszcze pH z tradycyjnego prawa rozcieńczeń Ostwalda – w którym nie uwzględnia się stężeń jonów wodorowych (oksoniowych) pochodzących z autodysocjacji wody. Można formalnie otrzymać to równanie przyjmując w równaniu (18) lub (19) wartość  $K_w = 0$ . Mamy wtedy  $x^3 + K_a x^2 - c_0 K_a x = 0$ , czyli

$$x^2 + K_a x - c_0 K_a = 0. \quad (20)$$

Równanie to ma jedno dodatnie rozwiązanie  $x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$ , zatem

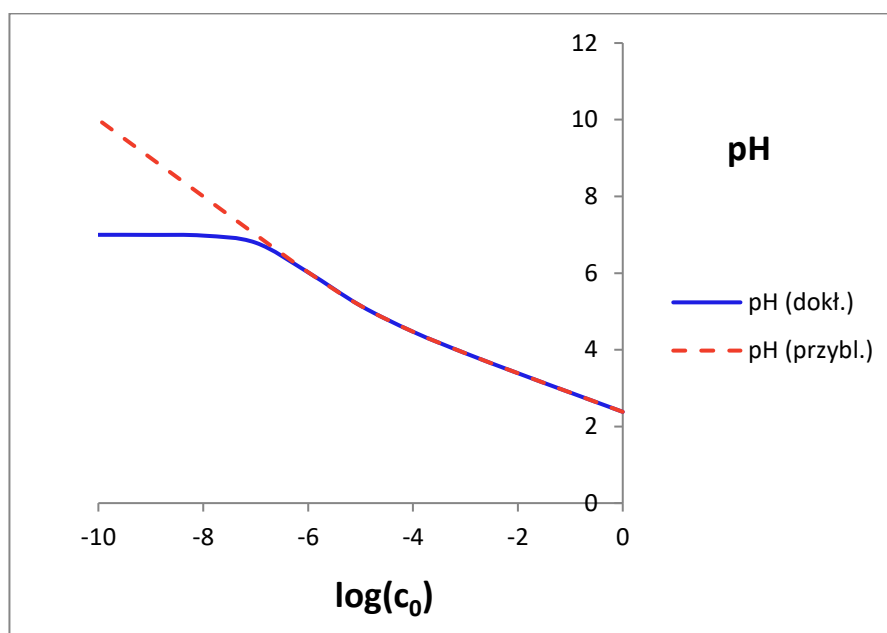
$$\text{pH} = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}. \quad (21)$$

Dla porównania przedstawiamy wyniki pH obliczone wg modelu dokładnego – wzór (19) – i przybliżonego (prawo Ostwalda) – wzór (21) – w tabelce i na wykresie.

**Tabela 1. Wyniki obliczeń pH wodnego roztworu kwasu octowego w zależności od stężenia kwasu (pierwszy wiersz). W drugim wierszu są wartości pH obliczone z uwzględnieniem jonów  $\text{H}^+$  pochodzących z autodysocjacji wody. Trzeci wiersz zawiera pH obliczone z pominięciem jonów  $\text{H}^+$  pochodzących od wody. Dla małych stężeń ( $<10^{-6}$ ) wyniki zaczynają się wyraźnie różnić. Co więcej dla stężeń  $c_0 \leq 10^{-7}$  pH obliczone uproszczonym wzorem (21) wskazuje na zasadowy odczyn (!) – co jest oczywiście wynikiem błędnym. Wartości te są zaznaczone kolorem czerwonym.**

|                                           |        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |            |
|-------------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $10^0$ | $10^{-1}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $10^{-7}$ | $10^{-8}$ | $10^{-9}$ | $10^{-10}$ |
| pH (wg (19))                              | 2,3806 | 2,8826    | 3,3888    | 3,9083    | 4,4697    | 5,1485    | 6,0185    | 6,7918    | 6,9768    | 6,9961    | 6,9980     |
| pH (wg (20))                              | 2,3806 | 2,8826    | 3,3888    | 3,9083    | 4,4697    | 5,1486    | 6,0230    | 7,0025    | 8,0002    | 9,0000    | 10,0000    |

Dane z powyższej tabeli są zilustrowane na wykresie na Rys. 6.



Rys. 6. Zależność pH roztworu słabego kwasu od stężenia. Rozważanym kwasem jest kwas octowy ( $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ). Więcej szczegółów – patrz opis tabeli powyżej.

**Przykład 5** (Równanie gazu van der Waalsa). Równanie van der Waalsa ma postać

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2, \quad (22)$$

gdzie  $a$ ,  $b$  to współczynniki charakterystyczne dla danego gazu. Równanie to można traktować jako modyfikację równania stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad (23)$$

gdzie wprowadzono poprawki uwzględniające efektywną objętość dostępną dla cząsteczek gazu ( $V \rightarrow V - nb$ ), natomiast wyraz  $-a(n/V)^2$  po prawej stronie równania (22) oznacza zmniejszenie ciśnienia (w porównaniu z gazem doskonałym), co jest tłumaczone wpływem sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami gazu. Zatem współczynnik  $b$  można interpretować w przybliżeniu jako efektywną objętość cząsteczek gazu (na jeden mol), a współczynnik  $a$  jest miarą sił przyciągania.

W praktyce wygodniej jest posługiwać się objętością molową  $V_m = V/n$ . Używając  $V_m$  przepisujemy równanie (22) następująco

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (24)$$

Przykładowe wartości parametrów  $a$  i  $b$  są w tabeli poniżej.

Tabela 2. Przykładowe współczynniki van der Waalsa dla wybranych gazów.

| gaz             | $a / (\text{atm} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$ | $b / (10^{-2} \text{ dm} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-----------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ar              | 1,363                                                      | 3,219                                            |
| CO <sub>2</sub> | 3,640                                                      | 4,267                                            |
| He              | 0,057                                                      | 2,370                                            |
| N <sub>2</sub>  | 1,408                                                      | 3,913                                            |

Z równania (24) bez problemu obliczymy ciśnienie  $p$  dla zadanej objętości  $V_m$ . Natomiast obliczenie w drugą stronę – na podstawie ciśnienia wyznaczenie objętości wymaga rozwiązania równania algebraicznego. Obliczymy objętość molową CO<sub>2</sub> w temperaturze 500 K i pod ciśnieniem 100 atm, zakładając, że zachowuje się on jak gaz van der Waalsa.

|    | A                                 | B        | C | D                       | E                | F                 | G | H | I | J | K |
|----|-----------------------------------|----------|---|-------------------------|------------------|-------------------|---|---|---|---|---|
| 1  | a                                 | 3,64     |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 2  | b                                 | 0,04267  |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 3  | R                                 | 3,144    |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 4  | T                                 | 500      |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 5  | p                                 | 100      |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 6  |                                   |          |   |                         |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 7  | Współczynniki wielomianu, $x=V_m$ |          |   | Iteracje metody Newtona |                  |                   |   |   |   |   |   |
| 8  | $a_2$                             | -15,7627 |   | $V_{m,n}$               | RHS( $V_{m,n}$ ) | RHS'( $V_{m,n}$ ) |   |   |   |   |   |
| 9  | $a_1$                             | 85,30584 |   | 15,7200                 | 1330,4616        | 331,0827          |   |   |   |   |   |
| 10 | $a_0$                             | -0,00155 |   | 11,7015                 | 442,1263         | 127,1867          |   |   |   |   |   |
| 11 |                                   |          |   | 8,2253                  | 191,7190         | 28,9668           |   |   |   |   |   |
| 12 |                                   |          |   | 1,6067                  | 100,5164         | 42,3983           |   |   |   |   |   |
| 13 |                                   |          |   | -0,7641                 | -74,8278         | 111,1442          |   |   |   |   |   |
| 14 |                                   |          |   | -0,0908                 | -7,8785          | 88,1932           |   |   |   |   |   |
| 15 |                                   |          |   | -0,00147                | -0,1272          | 85,3523           |   |   |   |   |   |
| 16 |                                   |          |   | 1,78E-05                | 0,0000           | 85,3053           |   |   |   |   |   |
| 17 |                                   |          |   | 1,82E-05                | 0,0000           | 85,3053           |   |   |   |   |   |

Rys. 7. Realizacja obliczania objętości molowej  $V_m$  dwutlenku węgla dla zadanego ciśnienia  $p = 100$  atm w temperaturze 500 K w oparciu o równanie van der Waalsa. Współczynniki  $a$  i  $b$  pochodzą z Tabela 2. Jako punkt startu do iteracji Newtona wybieramy objętość gazu idealnego ( $V_{m,0} = RT/p$ ).