

Wprowadzenie

Równania różniczkowe zwyczajne lub układy takich równań można rozwiązać wzorami przy pomocy funkcji elementarnych tylko w pewnych sytuacjach. Na przykład równanie

$$y' = 2y + 1,$$

ma rozwiązanie ogólne $y(x) = Ce^{2x} - \frac{1}{2}$, gdzie $C \in \mathbb{R}$ jest dowolną stałą. Jeżeli powyższe równanie uzupełnimy o warunek początkowy, na przykład $y(0) = 5$, to otrzymamy konkretną funkcję rozwiązującą zagadnienie początkowe: $y(x) = \frac{11}{2}e^{2x} - \frac{1}{2}$. Podobnie problem z równaniem liniowym

$$y' = y + x, \quad y(0) = 5$$

ma rozwiązanie $y(x) = 6e^x - x - 1$ (które najłatwiej otrzymać metodą uzmienniania stałej). Natomiast proste zagadnienie początkowe

$$y' = xy + 1, \quad y(0) = y_0 \quad (1)$$

ma rozwiązanie, którego nie daje się wyrazić przy pomocy funkcji elementarnych, chociaż można to zrobić przy użyciu tzw. *funkcji błędu* erf:

$$y(x) = e^{x^2/2} \left(y_0 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}) \right). \quad (2)$$

Funkcja błędu jest zdefiniowana jako funkcja górnej granicy całkowania funkcji elementarnej $y = e^{-x^2}$,

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds, \quad x \in (-\infty, \infty), \quad (3)$$

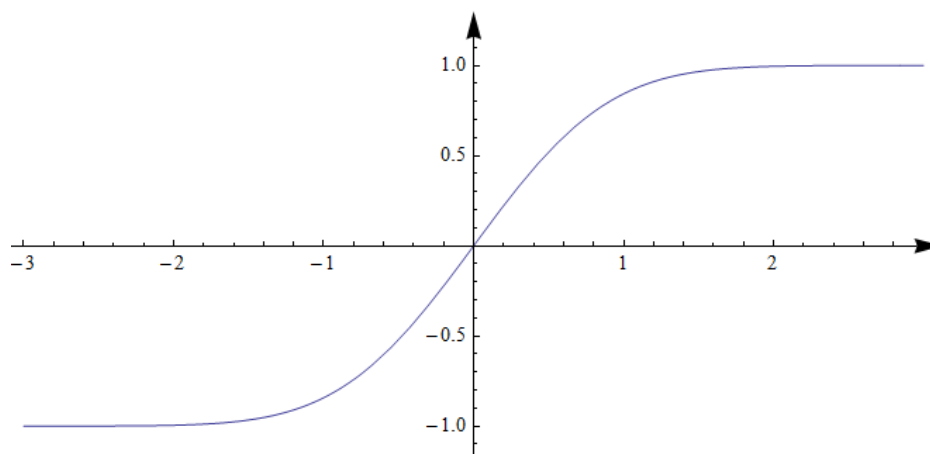
ale sama już nie jest funkcją elementarną (choć można ją wyrazić przez szereg Taylora, jak każdą dostatecznie regularną funkcję). Oczywiście funkcja błędu występująca w rozwiązaniu (2) jest dobrze znana i dostępna w każdym praktycznie obecnie używanym środowisku obliczeniowym, zatem możemy uznać, że rozwiązanie równania (1) wyraża się „wzorem”. Funkcja erf ma następujące oczywiste (z wyjątkiem jednej) własności

$$\begin{aligned} \operatorname{erf} : \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{R}, \quad \operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x), \\ -1 < \operatorname{erf}(x) < 1, \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \operatorname{erf}(x) &= \pm 1, \quad \operatorname{erf}'(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Ta nieoczywista własność to przeciwdziedzina funkcji erf, czyli zbiór $(-1, 1)$ (podobnie jak dla funkcji $\sin$ i $\cos$). To, że wartości funkcji błędu są ograniczone do zbioru $(-1, 1)$ wynika z całki

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} ds = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (5)$$

oraz z tego, że funkcja podcałkowa w definicji (3) jest dodatnia. Wykres funkcji erf jest pokazany na Rys. 1. Możemy podsumować: funkcja błędu jest nieskończenie różniczkowalną nieparzystą i rosnącą funkcją o granicach $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \operatorname{erf}(x) = \pm 1$ i wartościach ze zbioru $(-1, 1)$.



Rys. 1. Wykres funkcji błędu erf.

Zauważmy, że dzięki znajomości rozwiązania w formie (2) możemy od razu stwierdzić, iż dla $x \gg 1$ zachodzi przybliżenie $y(x) \approx (y_0 + \sqrt{\frac{\pi}{2}})e^{x^2}$. Jednak rozwiązania innych równań mogą się jeszcze bardziej komplikować i nawet wprowadzając kolejne funkcje specjalne (np. funkcje Bessela, całki eliptyczne, całki Fresnela itd.) możemy zawsze znaleźć przykłady równań, których rozwiązania nie wyrażają się przez te funkcje. Przykładowo, równanie które opisuje kinetykę syntezy bromowodoru można sprowadzić do postaci

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \frac{(a-y)(b-y)^{3/2}}{b+k_2y},$$

i nie widać jak można by znaleźć rozwiązanie w postaci wzoru (pomijając rozwiązanie w postaci nieskończonego szeregu potęgowego), gdyż oznacza to w pierwszym etapie obliczenia całki

$$\int \frac{b+k_2y}{(a-y)(b-y)^{3/2}} dy,$$

która nie wyraża się przez funkcje elementarne. Ale nawet gdy można całkę wyrazić „wzorem” to dalej pozostaje problem odwikłania funkcji – co na ogół też nie jest możliwe analitycznie. Pamiętajmy, że dla reakcji $A + B \rightarrow P$ z równaniem kinetycznym $v = k[A]^2[B]$ stężenie produktu jest spełnia równanie

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B][C],$$

co przy założeniu, że $[P]_0 = 0$ sprowadza się do równania

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P])^2([B]_0 - [P]), \quad (6)$$

gdzie $[A]_0, [B]_0$ to początkowe stężenia substratów. Jeżeli przyjmiemy $[A]_0 = 1, [B]_0 = 2$, to otrzymamy równanie

$$\frac{d[P]}{dt} = (1-[P])^2(2-[P]) \quad (7)$$

z warunkiem początkowym $[P]_0 = 0$. Po scałkowaniu tego równania (jest to równanie) o rozdzielonych zmiennych) otrzymaliśmy rozwiązanie $[P](t)$ w formie uwikłanej

$$\ln\left(\frac{1-[P]}{2-[P]}\right) + \frac{1}{1-[P]} = kt + 1 - \ln 2. \quad (8)$$

Problem z taką reprezentacją rozwiązania jest teraz widoczny: nie mamy wprost (czyli jawnego) wyrażenia na $[P]$ w zależności od czasu t . Zatem jego przydatność jest dość ograniczona. Dalej możemy spotkać jeszcze trudniejsze sytuacje, gdy rozważać będziemy układy równań (odpowiadają one reakcjom chemicznym, w który równolegle przebiega kilka reakcji). Z drugiej strony możemy konkretne rozwiązania uzyskiwać metodami numerycznymi, które stosujemy wprost do wyjściowego równania. W ten sposób jesteśmy w stanie w praktyce uzyskać przebieg stężeń w czasie dla dowolnie skomplikowanego układu reagującego. Wystarczy tylko zastosować odpowiednią metodę numerycznego całkowania układów równań różniczkowych zwyczajnych. Najprostszymi są *metoda jawna Eulera* i *metoda jawna Rungego–Kutty II rzędu (RK2)*.

Metoda jawna Eulera

Dane jest zagadnienie początkowe

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0. \quad (9)$$

Zagadnienie to chcemy rozwiązać na przedziale $[t_0, t_{kon}]$. W tym celu dzielimy przedział na N równych podprzedziałów o długości $\Delta t = (t_{kon} - t_0) / N$ za pomocą punktów $t_k = t_0 + k\Delta t$, $k = 0, 1, \dots, N$. Poszukujemy przybliżenia rozwiązania w punktach $t_k \in [t_0, t_{kon}]$. Oznacza to, że szukamy ciągu $y_0, y_1, \dots, y_N$ takiego, że możliwie dobrze przybliży dokładne wartości dokładnego rozwiązania w punktach t_k , czyli wartości $y(t_0), y(t_1), \dots, y(t_N)$, gdzie $y = y(t)$ jest dokładnym rozwiązaniem zagadnienia (9). Najprostszym sposobem konstrukcji takiego ciągu przybliżeń jest zastąpienie pochodnej $y'(t)$ ilorazem różnicowym w przód:

$$y'(t) \approx (y(t + \Delta t) - y(t)) / \Delta t \quad (10)$$

Jeżeli zastąpimy pochodną w równaniu (9) powyższym ilorazem w punktach t_k i uwzględnimy fakt $t_{k+1} = t_k + \Delta t$, to otrzymamy przybliżenie

$$\frac{y(t_{k+1}) - y(t_k)}{\Delta t} \approx f(t_k, y(t_k)) \Rightarrow y(t_{k+1}) \approx y(t_k) + \Delta t \cdot f(t_k, y(t_k)), \quad (11)$$

które jest podstawą do zdefiniowania metody tworzenia rozwiązania numerycznego wg schematu

$$y_{k+1} = y_k + \Delta t \cdot f(t_k, y_k), \quad k = 0, 1, \dots, N. \quad (12)$$

Powyższy wzór definiuje jawny schemat Eulera. Można pokazać, że przy odpowiednio regularnej funkcji $f(t, y)$ ciąg uzyskany tym schematem jest zbieżny do dokładnego rozwiązania, gdy $\Delta t \rightarrow 0$. Oznacza to, że na skończonym przedziale jeżeli tylko weźmiemy dostatecznie mały krok $\Delta t > 0$, to uzyskamy rozwiązanie numeryczne zagadnienia (9) z dowolną dokładnością. Oczywiście tyle mówi teoria, ale w praktyce musimy liczyć się z tym że (i) w arytmetyce komputerowej nie możemy brać dowolnie małego kroku oraz (ii) bardzo mały krok zwiększa czas obliczeń. Metoda jawna Eulera ma błąd rzędu Δt .

Schemat jawny Eulera jest na tyle prosty, że bez trudu można go zrealizować nawet bez umiejętności programowania. Wystarczy tylko posłużyć się arkuszem kalkulacyjnym oraz odpowiednie zdefiniować formuły.

Metoda jawna Rungego–Kutty II rzędu

Zagadnienie początkowe (9) na przedziale $[t_0, t_{kon}]$ całkujemy następującymi wzorami

$$y_{k+1} = y_k + \Delta t \cdot f(t_k + \frac{1}{2}\Delta t, y_k + \frac{1}{2}\Delta t K_1), \quad K_1 = \Delta t \cdot f(t_k, y_k) \Delta t, \quad k = 0, 1, \dots, N. \quad (13)$$

Zaletą tej metody w porównaniu z metodą Eulera jest większa dokładność (błąd jest rzędu $(\Delta t)^2$), za cenę niewielkiej komplikacji metody.

Przykład 1. Rozważmy dwa testowe zagadnienia początkowe (a jest dowolnym parametrem):

$$\begin{aligned} y' &= ay, \quad y(0) = 2, \\ y' &= 2y + \sin t, \quad y(0) = 1. \end{aligned} \quad (14)$$

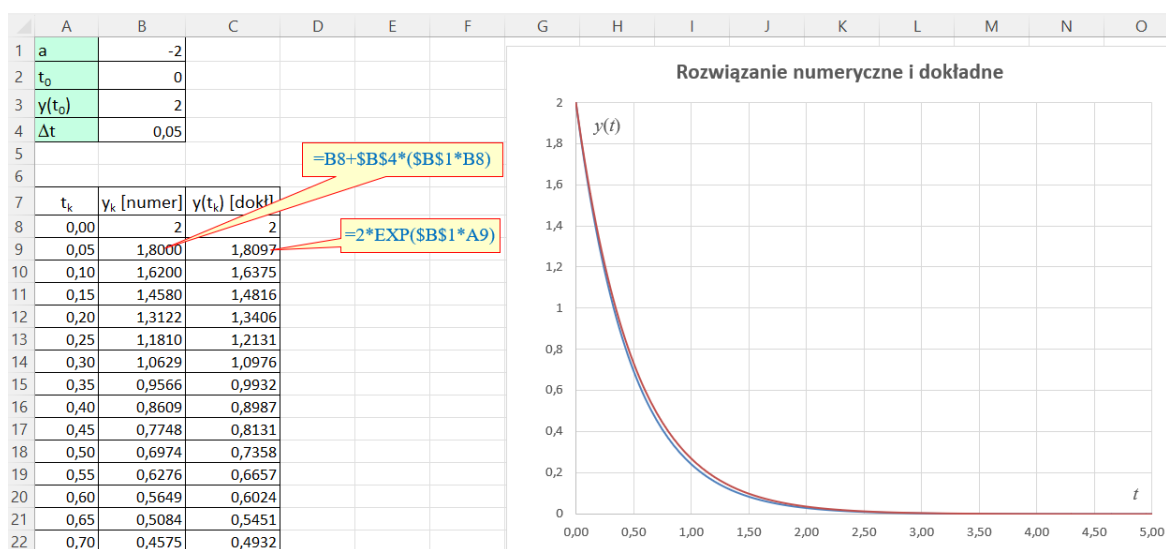
W obu przypadkach łatwo jest znaleźć całki ogólne równań (pierwsze jest oczywiste, a drugie znajdujemy metodą uziemienniana stałej):

$$\begin{aligned} y(t) &= Ce^{at}, \\ y(t) &= Ce^{2t} - \frac{1}{5}(\cos t - 2\sin t), \end{aligned}$$

co po wstawieniu warunków początkowych daje rozwiązania

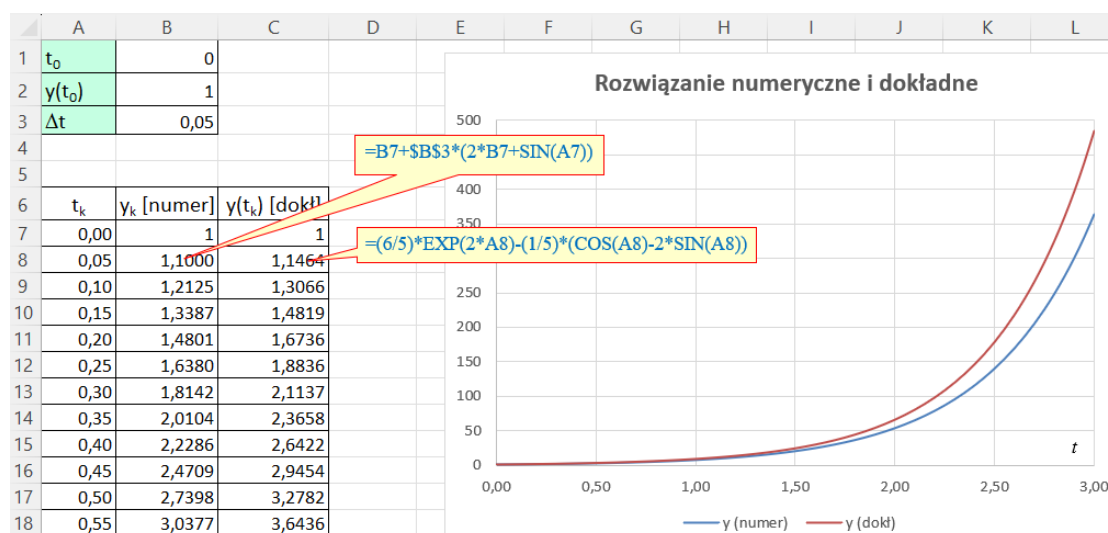
$$\begin{aligned} y(t) &= 2e^{at}, \\ y(t) &= \frac{6}{5}e^{2t} - \frac{1}{5}(\cos t - 2\sin t). \end{aligned} \quad (15)$$

Poniżej, na Rys. 2, przedstawione jest implementacja jawnej metody Eulera dla pierwszego zagadnienie zdefiniowanego w (14). Przyjęto parametr $a = -2$, natomiast krok całkowania $\Delta t = 0,05$. Jak widać z rysunku zgodność jest całkiem dobra, a jeżeli chcemy większą dokładność to należy zmniejszyć krok. Należy jednak podkreślić, że prezentowany przykład jest bardzo stabilny (pod względem numerycznym) i nie są wymagane ekstremalnie małych Δt lub bardziej zaawansowanych metod.



Rys. 2. Rozwiązanie dokładne i numeryczne zagadnienia (14) jawną metodą Eulera. Krok czasowy $\Delta t = 0,05$.

Na kolejnym rysunku (Rys. 3) jest pokazana realizacja metody Eulera dla drugiego zagadnienia z (14).



Rys. 3. Rozwiązanie dokładne i numeryczne drugiego zagadnienia z (14). W tym przypadku widać już istotną rozbieżność. należy zatem zmniejszyć krok czasowy Δt .

W tym przypadku widać, że rozwiązanie dokładne i numeryczne zaczynają się dość istotnie różnić dla $t > 1,5$, dlatego należy zmniejszyć krok całkowania (lub wybrać inną metodę, na przykład RK2).

Przykład 2. Synteza bromowodoru – symulacja numeryczna metodą jawną Eulera.

Reakcja $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ rządzone jest przez równanie kinetyczne

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_1 \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_2[\text{HBr}]}. \quad (16)$$

Jeżeli przyjmujemy, że $[\text{HBr}]_0 = 0$, to ze stechiometrii tej reakcji wynika, że

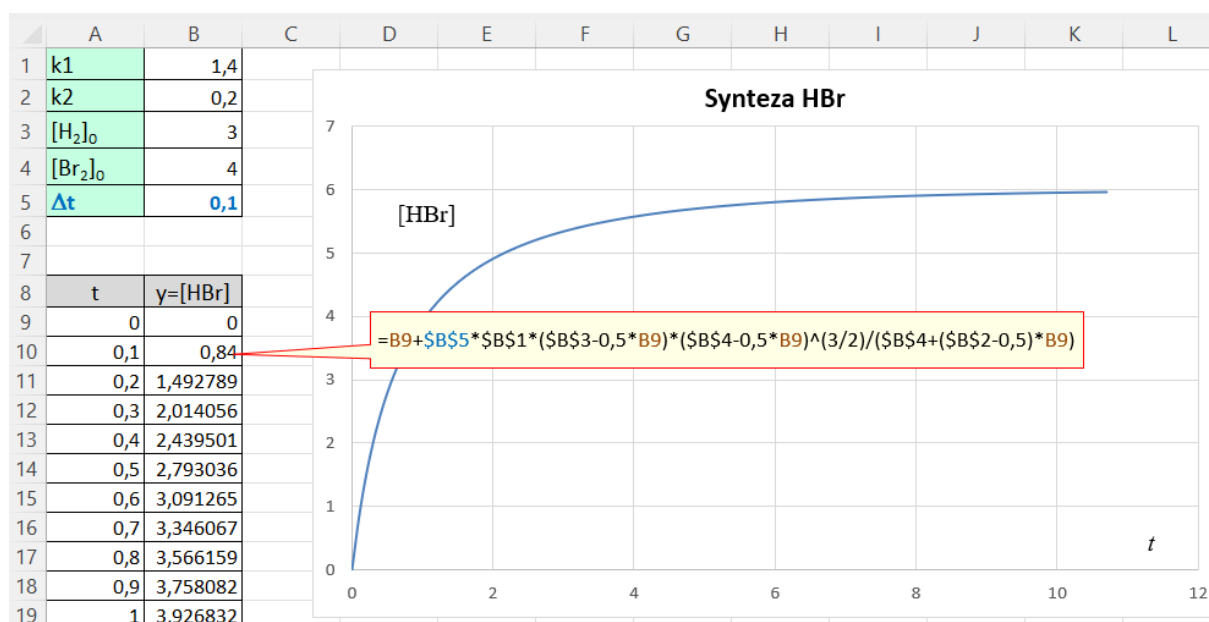
$$[\text{H}_2] = [\text{H}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HBr}], \quad [\text{Br}_2] = [\text{Br}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HBr}]$$

co po wstawieniu do (16) daje zagadnienie początkowe

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \frac{([\text{H}_2]_0 - \frac{1}{2}y)([\text{Br}_2]_0 - \frac{1}{2}y)^{3/2}}{[\text{Br}_2]_0 + (k_2 - \frac{1}{2})y}, \quad (17)$$

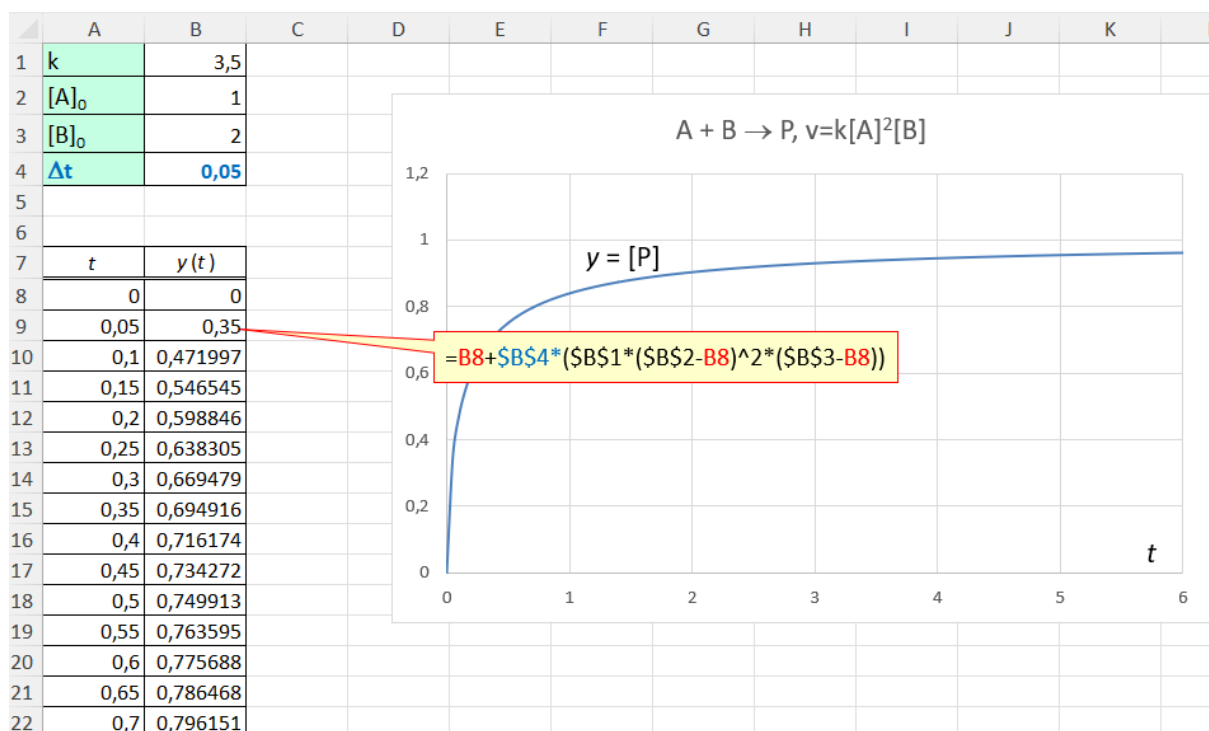
$$y(0) = 0.$$

Na Rys. 4 pokazana jest realizacja jawnej metody Eulera dla zagadnienia (17). Jak widać rozwiązanie zmierza asymptotycznie do wartości 6, co jest zgodne z oczekiwaniem, gdyż początkowe wartości substratów wynoszą $[\text{H}_2]_0 = 3$ i $[\text{Br}_2]_0 = 4$, tak więc wodór zostanie całkowicie zużyty i końcowe stężenie produktu będzie $2 \cdot 3 = 6$.



Rys. 4. Ewolucja stężenia HBr w reakcji syntezy bromowodoru z pierwiastków uzyskana jawną metodą Eulera.

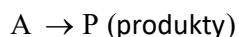
Przykład 3. W punkcie (7) przytoczono przykład zagadnienia początkowego dla reakcji $A + B + C \rightarrow P$ z równaniem kinetycznym $v = k[A]^2[B]$, które po scałkowaniu daje rozwiązanie w formie uwikłanej (8) (dla warunku początkowego $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 2$ i $[P]_0 = 0$). Zatem trudno powiedzieć, że w pełni problem został rozwiązany. Natomiast nie ma żadnej trudności w uzyskaniu rozwiązania numerycznego wprost z równania (7) co jest pokazane na Rys. 5.



Rys. 5. Ewolucja stężenia produktu w reakcji opisanej równaniem (7) z warunkiem pocz. $y(0) = 0$. Rozwiązanie dane jest w formie uwikłanej (8), ale tutaj jest uzyskiwane bezpośrednio poprzez numeryczne całkowanie wyjściowego zagadnienia.

Przykład 4 (Reakcje oscylacyjne)

Zjawisko autokatalizy wnosi do przebiegu reakcji chemicznych dodatnie sprzężenie zwrotne co może prowadzić do ciekawych rozwiązań. Uwzględnienie dodatniego sprzężenia zwrotnego prowadzi do wniosku, że reakcjach chemicznych możliwe jest zjawisko oscylacji stężeń reagentów. Pierwszy taki model trzech reakcji został zaproponowany w 1910 przez Alfreda Lotkę. Opisuje on hipotetyczny mechanizm dla sumarycznej reakcji



W modelu tym występują dwie formy pośrednie (produkty przejściowe) X oraz Y, a reakcje elementarne są następujące



Ponieważ reakcje w (18) są reakcjami elementarnymi, zatem ich szybkości wynoszą $v_1 = k_1[A]$, $v_2 = k_2[X][Y]$, $v_3 = k_3[Y]$. Możemy teraz łatwo zapisać równania kinetyczne dla X oraz Y wykorzystując bilans każdego składnika:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[X][Y], \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y]. \end{aligned} \quad (19)$$

Tym razem mamy już do czynienia nie z pojedynczym równaniem różniczkowym zwyczajnym, ale z układem takich równań (ang. ODEs – *ordinary differential equations*). Jeżeli substrat A jest w nadmiarze lub jest uzupełniany (np. w reaktorze przepływowym), to możemy przyjąć, że stężenie jego jest w przybliżeniu stałe: $[A] \equiv [A]_0 = \text{const}$. Rozwiążemy numerycznie układ równań metodą jawną Eulera dla układu. W tym przypadku tworzone są równocześnie dwa ciągi przybliżeń

$$\begin{aligned} x_0, x_1, x_2, x_3, \dots \\ y_0, y_1, y_2, y_3, \dots \end{aligned}$$

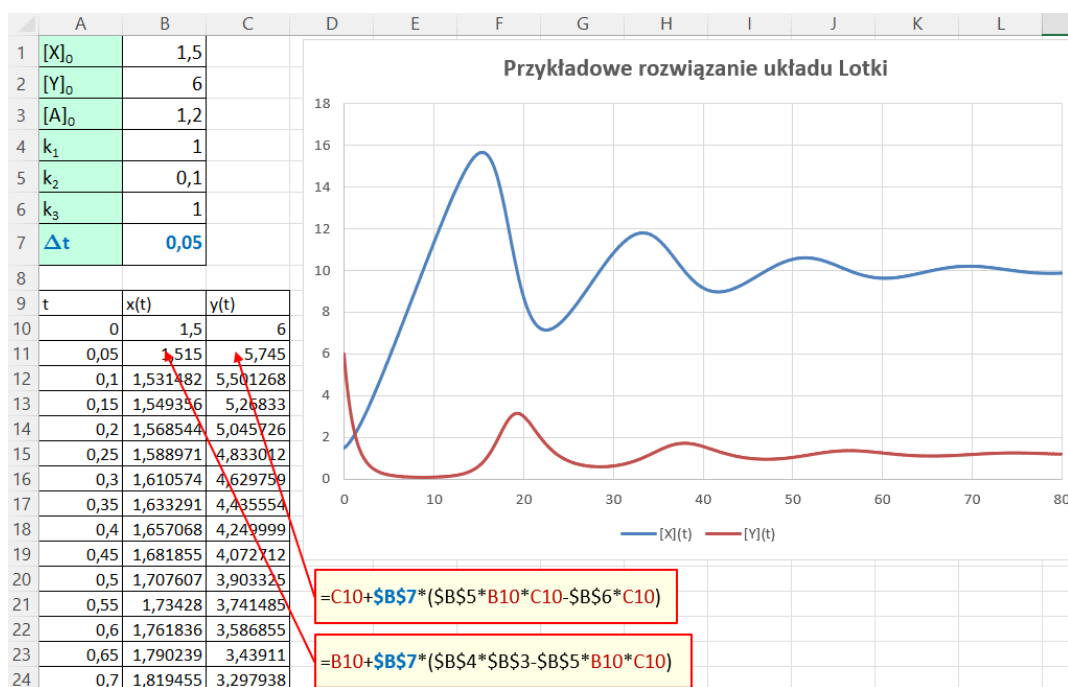
dla dwóch funkcji niewiadomych $[X](t)$, $[Y](t)$ spełniających układ równań różniczkowych (19). Na Rys. 6 jest przedstawione przykładowe rozwiązanie dla danych z tabeli poniżej:

$[X]_0$	$[Y]_0$	$[A]_0$	k_1	k_2	k_3
1,5	6	1,2	1	0,1	1

Metoda jawna Eulera dla układu (19) ma następującą postać:

$$\begin{aligned} x_{k+1} &= x_k + \Delta t \cdot (k_1[A]_0 - k_2 x_k y_k), \\ y_{k+1} &= y_k + \Delta t \cdot (k_2 x_k y_k - k_3 y_k), \\ k &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (20)$$

gdzie $x_0 = [X]_0$, $y_0 = [Y]_0$ to zadane stężenia początkowe składników X i Y.

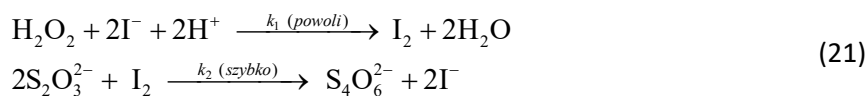


Rys. 6. Rozwiązanie numeryczne metoda jawną Eulera układu równań Lotki (19) opisującego mechanizm reakcji chemicznej (18). W układzie nie obliczamy produkt – chociaż łatwo dodać jeszcze trzecie równanie, w którym będzie ewolucja [P]. Należy zwrócić uwagę na oscylacyjny charakter stężenia form przejściowych X i Y.

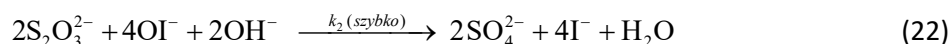
Przykład 5 (Zegar jodowy). Reakcje zegarowe są popularnym elementem pokazach chemicznych. Ogólnie, reakcja zegarowa polega na tym, że od chwili zmieszania reagentów, po pewnym dość dobrze określonym czasie, następuje bardzo wyraźnie obserwowalna zmiana w układzie reakcyjnym. Zazwyczaj jest to spektakularna zmiana koloru, na przykład z bezbarwnego na granatowy.

Jedną z częściej prezentowanych reakcji zegarowej jest tzw. *zegar jodowy*, w którym efekt kolorystyczny uzyskuje się na skutek pojawienia się w pewnym momencie sporej ilości jodu, który w reakcji z obecną w mieszaninie skrobią powoduje intensywne **granatowo-czarne** zabarwienie roztworu. W typowym układzie zegara jodowego składnikami są: (i) zakwaszony roztwór tiosiarczanu sodu (Na_2SO_3), (ii) nadtlenek wodoru (H_2O_2), (iii) jodek potasu (KI), (iv) dodatek skrobi.

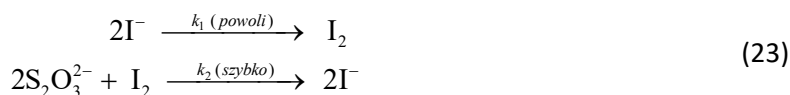
Podawany zazwyczaj w literaturze opis reakcji zachodzących w zegarze jodowym jest następujący:



Ostatnie badania (Ben Ruekberg, *Journal of Chemical Education* 2020, **97**, 1688–1693) sugerują, że druga reakcje powinna być zastąpiona przez



Z badań doświadczalnych wynika, że reakcje w tym układzie są drugiego lub pierwszego rzędu. Składniki H_2O_2 oraz H^+ są w nadmiarze i można przyjąć, że ich ilość jest w przybliżeniu stała. Natomiast istotnie zmieniają się stężenia następujących składników I^- , I_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Ponadto, aby uzyskać efekt zegara jodowego, tiosiarczan powinien być w niedoborze, tak aby po jego wyczerpaniu zaszła reakcje jodu ze skrobią). Mamy więc szkielet reakcji



Przy założeniu kinetyki pierwszego rzędu (pierwsza reakcja) i drugiego rzędu (druga reakcja) możemy zapisać następujące równania różniczkowe zwyczajne:

$$\begin{cases} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] - k_1[\text{I}^-] \\ \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1[\text{I}^-] - k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] \\ \frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = -k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] \end{cases} \quad (24)$$

Wprowadzając dla wygody oznaczenia $x(t)=[\text{I}^-]$, $y(t)=[\text{I}_2]$, $z(t)=[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ powyższy układ przyjmie postać

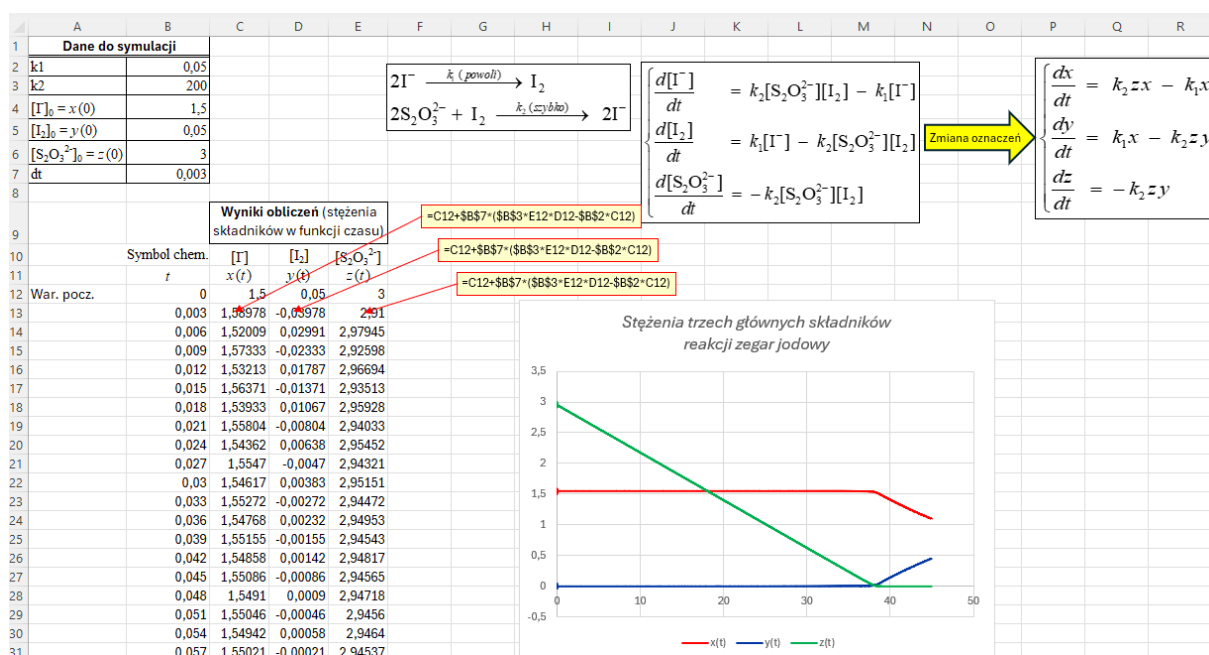
$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_2zy - k_1x \\ \frac{dy}{dt} = k_1x - k_2zy \\ \frac{dz}{dt} = -k_2zy \end{cases} \quad (25)$$

Zastosowanie jawnej metody Eulera dla układu (25) sprowadza się do następujących iteracji

$$\begin{aligned} x_{k+1} &= x_k + \Delta t(k_2z_ky_k - k_1x_k), \quad y_{k+1} = y_k + \Delta t(k_1x_k - k_2z_ky_k), \quad z_{k+1} = z_k + \Delta t(-k_2z_ky_k) \\ k &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

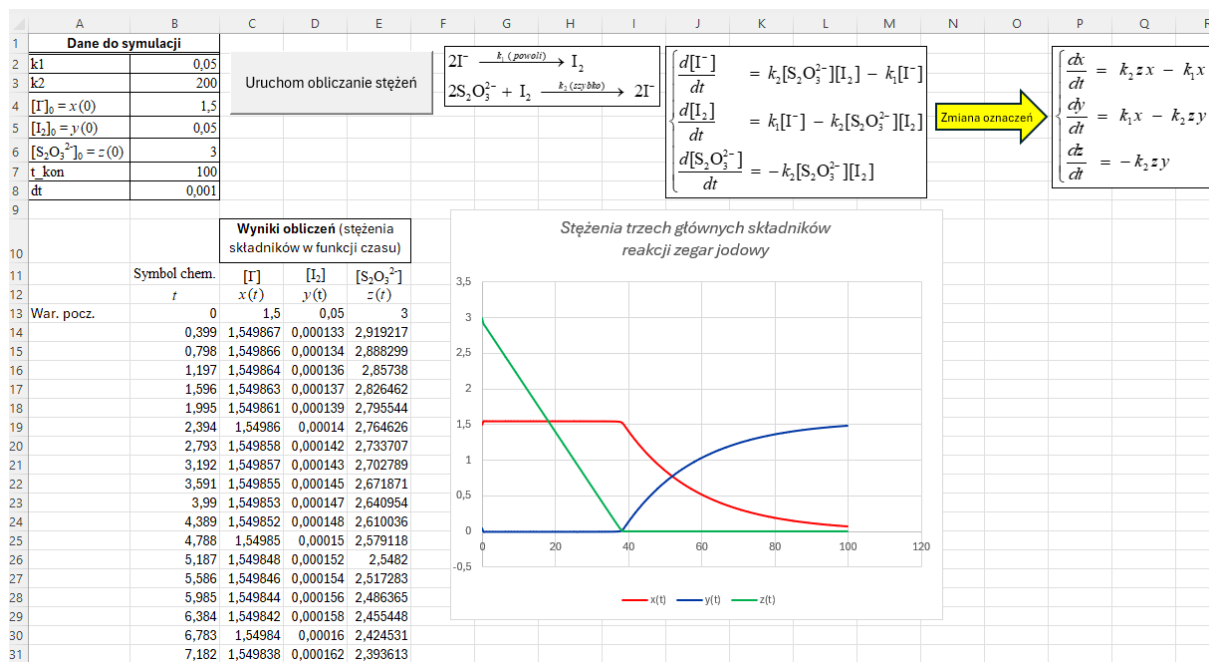
gdzie $x_0 = x(0)=[\text{I}^-]_0$, $y_0 = y(0)=[\text{I}_2]_0$, $z_0 = z(0)=[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$.

Implementacja w oparciu o formuły jest pokazana na poniższym rysunku (Rys. 7).



Rys. 7. Zegar jodowy – przykładowa implementacja metody jawnej Eulera w oparciu o formuły arkusza kalkulacyjnego.

Niestety problem z realizacją obliczeniową zegara jodowego w oparciu o formuły arkusza jest taki, że dla przykładowych danych z Rys. 7, aby otrzymać wyniki zbieżne do rozwiązania należy wybrać bardzo mały krok $\Delta t \sim 0,001 - 0,003$. A ponieważ efekt gwałtownego wzrostu stężenia I_2 następuje dopiero dla czasu $t \sim 40$, oznacza to, że musimy wykonać ok. $40/0,001 = 40$ tys. iteracji, co jest praktycznie bardzo niewygodne, bo oznacza przeciąganie formuły w zakresie ok 40 tys. wierszy (choć możliwe – w arkuszu Ms Excel Office 365 maksymalna liczba wierszy wynosi 1 048 576). Na Rys. 7 przyjęto krok $\Delta t = 0,003$ (ale dla $\Delta t = 0,0034$ obliczenia są już rozbieżne), co wymagało ok. 15 tys. wierszy do otrzymania rozwiązania w zakresie $0 \leq t \leq 45$. Dlatego lepiej jest wykonywać obliczenia używając procedury VBA. Wyniki pokazane są na Rys. 8.



Rys. 8. Wyniki przykładowych obliczeń stężeń reagentów dla reakcji zegara jodowego otrzymane procedurą VBA. Na rysunku widoczna jest tylko część wygenerowanych wartości (tabela „Wyniki obliczeń”) do chwili $t = 7,182$. Wykres obejmuje jednak cały zakres $[0, t_{kon}=100]$.

Symulacja (Rys. 8) wyraźnie pokazuje charakterystyczny efekt zegarowy. Jak widać stężenie jodu, $y(t) = [I_2]$, utrzymuje się do chwili $t \approx 38,5$ praktycznie na stałym bardzo małym poziomie (ok. 0,0015), ale jednocześnie cały czas, niemalże liniowo spada stężenie jonów tiosiarczanowych $S_2O_3^{2-}$. Gdy jony te ulegną wyczerpaniu, to szybka reakcja utlenienia jodu ($I_2 \rightarrow 2I^-$) zostanie wstrzymana, co spowoduje gwałtowny wzrost stężenia jodu I_2 , który w połączeniu ze skrobią obecną w mieszaninie zmanifestuje się gwałtowną zmianą koloru roztworu z bezbarwnego na ciemno-granatowy.

Zasadnicza część procedury numerycznej dla omawianego układu jest pokazana na rysunku Rys. 9. Jak widać zasadniczy krok metody Eulera jest realizowany instrukcjami

$$x1 = x + dt * f1(x, y, z), \quad y1 = y + dt * f2(x, y, z), \quad z1 = z + dt * f3(x, y, z)$$

gdzie x, y, z to są poprzednie wartości (dla chwili t_k), a $x1, y1, z1$ to „nowe wartości” (dla chwili $t_{k+1} = t_k + dt$). Prawe strony układu (25) zdefiniowane są jako osobne funkcje VBA (tak jest czytelniej i łatwiej procedurę adaptować do innych reakcji), na przykład

```
Function f1(x As Double, y As Double, z As Double) As Double
Dim k1 As Double
Dim k2 As Double

k1 = Cells(2, 2)
k2 = Cells(3, 2)
f1 = k2 * z * y - k1 * x
End Function
```

Podobne funkcje wynikające z prawych stron definiujemy jako f2 i f3.

Zwróćmy też uwagę na fragment kodu ujęty instrukcją `If-Then`. Nie dotyczy on samej metody numerycznej, ale związany jest z organizacją wypisywania danych. Ponieważ przy kroku $\Delta t = 0,003$ dla przedziału $0 \leq t \leq 100$ generowanych jest ponad 33 tys. wartości to oczywiście nie ma sensu wprowadzać ich wszystkich do komórek arkusza. Przyjęto rozwiązanie, że tylko co 400-na wartość jest wypisywana. Stąd licznik `i` zwiększany po każdej iteracji pętli `While`, gdy przyjmie wartość 400 następuje wypisanie wartości, a następnie jest resetowany instrukcją `i = 1`. Natomiast licznik `k` numeruje kolejne wiersze i jest zwiększany tylko w ciele instrukcji `If-Then`.

```
While (t < t_kon)
    x1 = x + dt * f1(x, y, z)
    y1 = y + dt * f2(x, y, z)
    z1 = z + dt * f3(x, y, z)
    If i = 400 Then
        Cells(k, 2) = t
        Cells(k, 3) = x
        Cells(k, 4) = y
        Cells(k, 5) = z
        k = k + 1
        i = 1
    End If
    x = x1
    y = y1
    z = z1
    i = i + 1
    t = t + dt
Wend
```

Rys. 9. Kod VBA realizujący jawną metodę Eulera ze stałym krokiem dla układu trzech równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu. Fragment z instrukcją „IF-Then”, która tu występuje nie jest faktycznie częścią numeryczną, ale związany jest z organizacją wypisywania w komórkach arkusza tylko co 400-nej wartości obliczanej.

Cały kod VBA jest umieszczony na serwerze w katalogu z materiałami (plik *Zegar_jodowy.xlsm*).