

Wstęp

W zastosowaniach możemy spotkać równania lub układy równań, których rozwiązaniem jest liczba (lub skończony zbiór liczb). Niewiadome są zazwyczaj oznaczane przez symbole $x, y, z, \dots$ lub $x_1, x_2, x_3, \dots$. Gdy niewiadome występują w równaniu w postaci innej niż liniowa, to mówimy o *równaniach nieliniowych*. Przykładem równanie nieliniowego z jedną niewiadomą jest równanie kwadratowe, $ax^2 + bx + c = 0$. Oczywiście w tym przypadku znane są wzory na rozwiązanie, czyli pewne procedury, które w *skończonej liczbie kroków* przy pomocy działań arytmetycznych (+, −, *, /) oraz pierwiastkowania dowolnego stopnia ($\sqrt[n]{}$) wykonanych na współczynnikach równania $\{a, b, c\}$ dają rozwiązanie. Dla równania kwadratowego są to dobrze znane formuły:

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

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.^[1]

Mimo dużego wysiłku wielu matematyków, nie udawało się znaleźć ogólnych wzorów na pierwiastki równań stopnia 5-ego, 6-ego i wyższych. W XIX wieku okazało się, że nie mogli takich wzorów znaleźć, gdyż one po prostu *nie istnieją*. Oczywiście nie oznacza to, że nie można rozwiązać konkretnego równania, np. 5-ego stopnia. Przykładowo, równanie $x^5 - x^4 = 0$ posiada dokładnie dwa pierwiastki, $x_1 = 0, x_2 = 1$, które są wyrażone poprzez współczynniki tego równania (1, -1). Wiadomo jednak, że nie można podać ogólnego wzoru, czyli procedury, która dla każdego równania wielomianowego w skończonej liczbie kroków wyrażałaby rozwiązania takiego równania poprzez jego współczynniki $a_0, \dots, a_n$ przy użyciu działań +, ·, −, / oraz operacji $\sqrt[n]{}$. Ponadto, oprócz równań algebraicznych (wielomianowych) mamy równania nieliniowe niealgebraiczne, np. równanie $x - \cos x = 0$, które

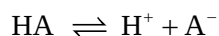
¹ Z teorii wielomianów wynika, że równanie algebraiczne stopnia $n \in \mathbb{N}, n \geq 1$

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

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: $i, -i \in \mathbb{C}$.

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.

Potrzeba zapoznania się z tą tematyką przez studentów kierunków chemicznych wynika m.in. stąd, że problemy określenia składu ilościowego reagentów w stanie równowagi chemicznej (gdy reakcja chemiczna zaszła) prowadzą właśnie do konieczności rozwiązywania równań lub układów równań nieliniowych. Na przykład, gdy słaby kwas jednoprotonowy HA dysocjuje w wodzie,



a jego formalne stężenie wynosi c_0 , to w szkolnym kursie chemii wyprowadza się równanie na stężenie kationów wodorowych $x = [\text{H}^+]$

$$x^2 + K_a x - c_0 K_a = 0,$$

gdzie K_a to stała równowagi powyższej reakcji (zwana też *stałą kwasowości* bądź *stałą dysocjacji kwasowej*). Ale dla bardzo słabych kwasów ($K_a \leq 10^{-5}$) i bardzo rozcieńczonych roztworów ($c_0 \leq 10^{-6}$ M) szkolny opis jest niepoprawny, bo nie uwzględnia w bilansie jonów H^+ , które powstają także w wyniku autojonizacji wody. Należy zatem jeszcze wziąć pod uwagę reakcję $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ co prowadzi do następującego równania na stężenie kationów H^+ :

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

Na ćwiczeniach zajmiemy się numerycznymi sposobami znajdowania miejsc zerowych takich właśnie równań nieliniowych z jedną niewiadomą. Potem przejdziemy też do trudniejszych zastosowań, gdzie występować będą układy równań nieliniowych.

Ogólnie problem można sformułować następująco:

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

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

Jak już wspomniano równania takie pojawiają się w wielu zastosowaniach, np. w problemach równowag kwasowo-zasadowych.

Numeryczne metody znajdowania pierwiastków równań nieliniowych to głównie 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 bisekcji (połowienia)

Metoda bisekcji opiera się na twierdzeniu matematycznym zwanym **własnością Darboux**:

Jeśli funkcja ciągła na przedziale $[a, b]$ przyjmuje na końcach tego przedziału wartości o przeciwnych znakach, to funkcja ta posiada miejsce zerowe w przedziale (a, b) .

Można to bardziej formalnie zapisać tak: jeżeli $f \in C([a, b])$ oraz $f(a)f(b) < 0$, to istnieje liczba $x^* \in (a, b)$ taka, że $f(x^*) = 0$.

Opis metody bisekcji:

- 1) oblicz środek przedziału: $c = (a + b) / 2$,
- 2) jeżeli $f(c) = 0$, to $x^* = c$ jest szukany pierwiastkiem i procedurę kończymy,
- 3) jeżeli $f(c) \neq 0$, to wybieramy ten podprzedział spośród $[a, c]$ i $[c, b]$, w którym funkcja zmienia znak na końcach przedziału,
- 4) jeżeli nie uzyskaliśmy żądanej dokładności, to wracamy do punktu 1).

Przykład 1. Szukamy rozwiązanie równania $x - \cos x = 0$. Wykonanie procedury bisekcji z początkowym przedziałem $[a, b] = [0, 2]$ daje po kilkunastu iteracjach (powtórzeniach) wartość $x^* = 0,739085$ jako przybliżoną wartość rozwiązania równania $x = \cos x$. Poniżej jest pokazana realizacja w VBA oraz przy pomocy formuł arkusza kalkulacyjnego.

tmp.xlsm - Arkusz1 (Code)								
(General)								
Function f(x As Double) As Double								
f = x - Cos(x)								
End Function								
Sub bisekcja()								
Dim a As Double								
Dim b As Double								
Dim c As Double								
Dim x As Double								
Dim eps As Double								
a = 0								
b = 2								
eps = 0.00001								
Do While Abs(b - a) > eps								
c = (a + b) / 2								
If f(c) = 0 Then Exit Do								
If f(a) * f(c) < 0 Then								
b = c								
Else								
a = c								
End If								
Loop								
MsgBox c								
End Sub								

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2							
3							
4	n	a	c=(a+b)/2	b	f(a)	f(c)	f(b)
5	0	0	1	2	-1	0,459698	2,416147
6	1	0	0,5	1	-1	-0,37758	0,459698
7	2	0,5	0,75	1	-0,37758	0,018311	0,459698
8	3	0,5	0,625	0,75	-0,37758	-0,18596	0,018311
9	4	0,625	0,6875	0,75	-0,18596	-0,08533	0,018311
10	5	0,6875	0,71875	0,75	-0,08533	-0,03388	0,018311
11	6	0,71875	0,734375	0,75	-0,03388	-0,00787	0,018311
12	7	0,734375	0,742188	0,75	-0,00787	0,005196	0,018311
13	8	0,734375	0,738281	0,742188	-0,00787	-0,00135	0,005196
14	9	0,738281	0,740234	0,742188	-0,00135	0,001924	0,005196
15	10	0,738281	0,739258	0,740234	-0,00135	0,000289	0,001924
16	11	0,738281	0,73877	0,739258	-0,00135	-0,00053	0,000289
17	12	0,73877	0,739014	0,739258	-0,00053	-0,00012	0,000289
18	13	0,739014	0,739136	0,739258	-0,00012	8,47E-05	0,000289
19	14	0,739014	0,739075	0,739136	-0,00012	-1,7E-05	8,47E-05
20	15	0,739075	0,739105	0,739136	-1,7E-05	3,36E-05	8,47E-05

W lewym panelu znajduje się kod VBA, które główną pętlą jest

```
Do While Abs(b-a) > eps
...
...
Loop
```

Warunkiem kontynuacji iteracji tej pętli jest „Abs(b-a) > eps”, co oznacza, że iteracje są wykonywane dopóki długość przedziału $[a, b]$ jest większa od eps (w tym przykładzie eps = 0,0001). W momencie gdy granice przedziału zbliżą się na odległość mniejszą bądź równą eps, pętla zostaje przerwana i wypisujemy instrukcją „MsgBox c” wartość przybliżonego rozwiązania. (Można też

wypisywać środek przedziału: MsgBox (a+b) / 2). Pętla może być też przerywana w sytuacji, gdy tak się zdarzy, że akurat trafi się dokładne (numerycznie) rozwiązanie:

If f(c) = 0 **Then Exit Do**

W prawym panelu pokazana jest realizacja metody bisekcji w oparciu o formuły arkusza kalkulacyjnego. Formuły w komórkach są następujące:

Komórka (adres)	Formuła
C5	=(B5+D5)/2
E5	=B5-COS(B5)
F5	=C5-COS(C5)
G5	=D5-COS(D5)
B6	=JEŻELI(E5*F5 < 0;B5;C5)
D6	=JEŻELI(E5*F5 < 0;C5;D5)

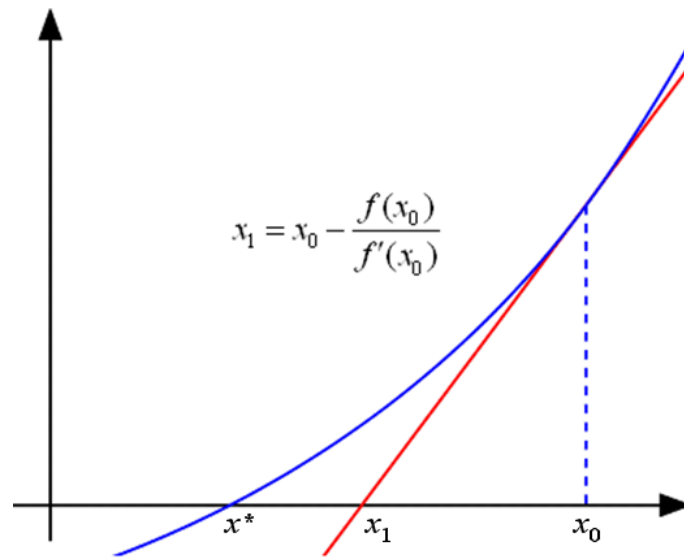
Po wprowadzeniu powyższych formuł należy je skopiować („przeciągnięciem” w dół), na przykład od wiersza nr 20.

Metoda Newtona

Obliczanie rozwiązań równań nieliniowych (zarówno układów jak i pojedynczych) *metodą Newtona* jest chyba najważniejszą i najczęściej używaną (zwłaszcza dla układów równań).^[2] 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.

² Gdy metoda ta jest stosowana do układów, to w literaturze często jest nazywana *metodą Newtona–Raphsona*. Ponadto jest ona punktem wyjścia do tworzenia innych procedur rozwiązywania układów równań.



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

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

Powtarzając ten schemat, ale teraz dla x_1 otrzymujemy $x_2 = x_1 - f(x_1)/f'(x_1)$. Możemy tę procedurę kontynuować co prowadzi do następującego ciągu przybliżeń:

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

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

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 $Df(x) = f'(x) = 3x^2 + 4x + 5$. 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.

```

newton1D.cpp
#include <iostream.h>
#include <math.h>

double f(double x) { return x*x*x+2*x*x+5*x+1; }
double Df(double x) { return 3*x*x+4*x+5; }

int main() {
    double x;
    int n;

    x = 5.0;
    cout << "Punkt startu: " << x << "\n";
    for (n=1; n <= 10; n++) {
        x = x - f(x)/Df(x);
        cout << "iteracja: " << n << ", x = " << x << "\n";
    }

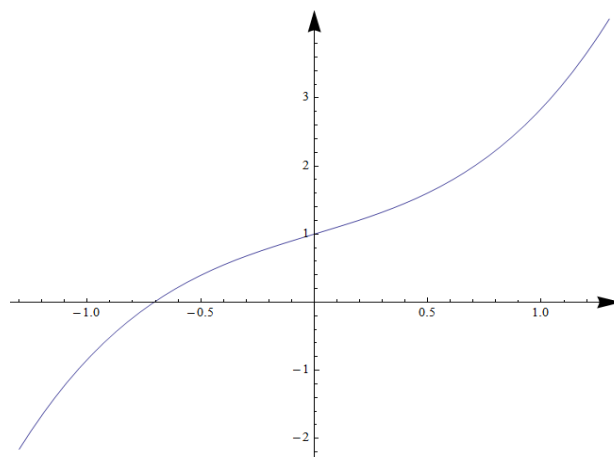
    system("pause");
}

```

Przykład 2. Metodą bisekcji i metoda stycznych (Newtona) wyznaczyć 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 (3) potrzebujemy wyrażenia na pochodną, zatem obliczamy

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

co daje następujący ciąg przybliżeń

$$x_{n+1} = x_n - \frac{\sin(x_n) + x_n^3 + 1}{\cos(x_n) + 3x_n^2} \quad \text{dla } n = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

Rozpoczynając iteracje od $x_0 = 0,0$ otrzymujemy (należy posłużyć się kalkulatorem lub arkuszem kalkulacyjnym – na przykład jak na **Rys. 3**):

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

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

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

...

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:		$f(x)=\sin(x)+x^3+1, f'(x)=\cos(x)+3x^2$ $x_{n+1}=x_n - f(x_n)/f'(x_n)$			
2	$\sin(x) + x^3 + 1 = 0$					
3	Iteracje metody Newtona		$=B6 - (\text{SIN}(B6)+B6^3+1)/(\text{COS}(B6)+3*B6^2)$			
4	Newtona					
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 3. (metoda Herona)^[3] Z metody Newtona wynika bardzo szybki algorytm obliczania pierwiastków kwadratowych. Aby obliczyć pierwiastek kwadratowy z liczby $c \in \mathbb{R}_+$ musimy tak naprawdę rozwiązać następujące równanie:

³ Heron z Aleksandrii (ok. 10 – ok. 70 n.e.) – grecki uczoney, wynalazca i matematyk. Znany m.in. z konstrukcji pierwowzoru turbiny parowej (tzw. *bania Herona*) i wzoru na pole trójkąta poprzez tylko długości boków (*wzór Herona*). Jako pierwszy opisał metodę iteracyjną do obliczania pierwiastków kwadratowych liczb rzeczywistych.

$$x^2 - c = 0, \quad (5)$$

czyli $f(x) = 0$ dla $f(x) = x^2 - c$. Teraz wystarczy zastosować wzór (3) na iteracje Newtona dla tej właśnie funkcji, wykorzystując pochodną $f'(x) = 2x$:

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

czyli formuła Herona

$$x_{n+1} = \frac{1}{2} \left(x_n + \frac{c}{x_n} \right). \quad (6)$$

Punkt startu na ogół przyjmujemy tak (choć w tym przypadku można zacząć iteracje od dowolnej liczby dodatniej, $x_0 > 0$):

$$x_0 = \begin{cases} 1 & \text{gdy } 0 < c \leq 1, \\ c & \text{gdy } c > 1. \end{cases} \quad (7)$$

Przykład 4. Obliczyć przybliżenie pierwiastka $\sqrt{5}$ metodą Herona.

Rozwiązanie:

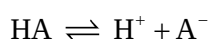
$$x_0 = 5, \quad x_1 = \frac{1}{2}(x_0 + 5/x_0) = 3, \quad x_2 = \frac{1}{2}(x_1 + 5/x_1) = 7/3, \quad x_3 = \frac{1}{2}(x_2 + 5/x_2) = 47/21$$

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

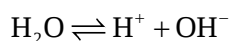
Jak widać z wyników dokładność do pięciu cyfr po przecinku otrzymujemy już w piątej iteracji! Algorytm jest na tyle szybki, że można go stosować ręcznie (wykonując rachunki na papierze), gdyż wystarczy często dwie lub trzy iteracje, aby uzyskać dobre przybliżenie.

Przykład 5. (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 α , 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: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) ze stałą równowagi (iloczyn jonowy wody), K_w . Mamy więc dwa równania (wynikające z prawa działania mas) dla stężeń w stanie równowagi

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a, \quad (8)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w,$$

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

$$c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad (9)$$

a bilans ładunku

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]. \quad (10)$$

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

$$\frac{x[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a, \quad x[\text{OH}^-] = K_w, \quad (11)$$

$$c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad x = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-].$$

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:

$$x = \frac{K_w}{x} + \frac{c_0 K_a}{x + K_a}. \quad (12)$$

Równanie to można przekształcić do równania wielomianowego trzeciego stopnia:

$$x^3 + K_a x^2 - (K_w + c_0 K_a)x - K_a K_w = 0. \quad (13)$$

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. 4.

Równania (12) i (13) są oczywiście równoważne matematycznie, więc do numerycznego rozwiązywania można wziąć dowolne z nich. Testowe obliczenia zrealizowano zarówno dla sformułowania (12) jak i (13). Rozwiązywanie równania (12), 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 CH_3COOH ($K_a = 1,7378 \cdot 10^{-5}$) 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 (12) 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 (13) 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 (12) lub (13)) policzmy jeszcze pH z tradycyjnego prawa rozcieńczeń Ostwalda – w którym nie uwzględnia się stężenia jonów wodorowych (oksoniowych) pochodzących z autodysocjacji wody. Można formalnie otrzymać to równanie przyjmując w równaniu (12) lub (13) wartość $K_w = 0$. Mamy wtedy $x^3 + K_a x^2 - c_0 K_a x = 0$, czyli

$$x^2 + K_a x - c_0 K_a = 0. \quad (14)$$

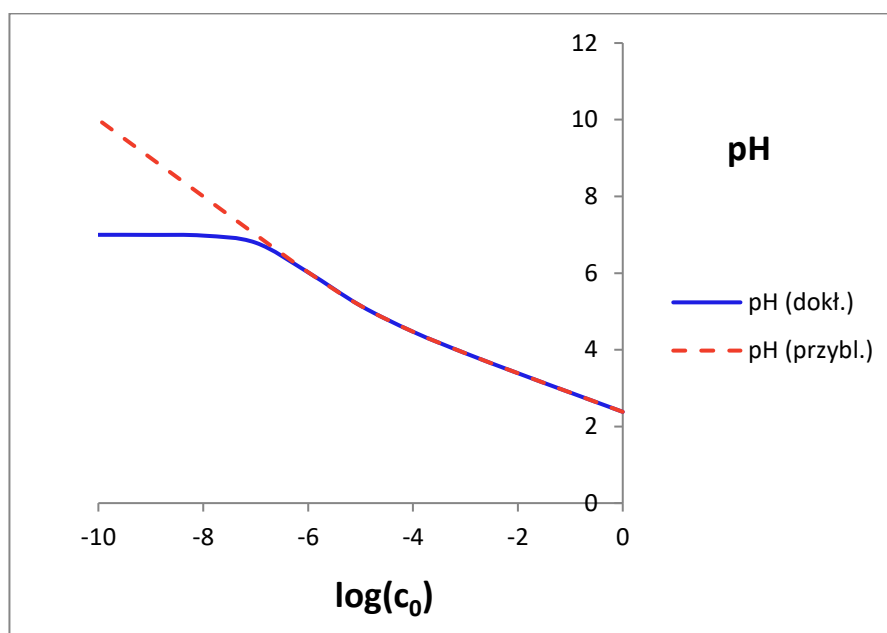
Równanie to ma jedno dodatnie rozwiązanie $x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$, zatem

$$\text{pH} = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}. \quad (15)$$

Dla porównania przedstawiamy wyniki pH obliczone wg modelu dokładnego – wzór (13) – i przybliżonego (prawo Ostwalda) – wzór (15) – 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 H^+ pochodzących z autodysocjacji wody. Trzeci wiersz zawiera pH obliczone z pominięciem jonów 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 (15) 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 (13))	2,3806	2,8826	3,3888	3,9083	4,4697	5,1485	6,0185	6,7918	6,9768	6,9961	6,9980
pH (wg (14))	2,3806	2,8826	3,3888	3,9083	4,4697	5,1486	6,0230	7,0025	8,0002	9,0000	10,0000



Rys. 4. 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.

Zadania

Zad. 1) Równanie stanu gazu van der Waalsa ma postać

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2, \quad (16)$$

gdzie p – ciśnienie, V – objętość gazu, a stałe a i b noszą nazwę współczynników van der Waalsa i charakteryzują konkretny gaz. Wprowadzając objętość molową $V_m = V / n$ otrzymujemy

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (17)$$

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

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

Z równania (17) bez problemu obliczymy ciśnienie p dla zadanej objętości V_m . Natomiast obliczenie w drugą stronę – na podstawie ciśnienia wyznaczenie objętości – wymaga rozwiązania równania algebraicznego trzeciego stopnia. Oblicz objętość molową CO₂ w temperaturze 500 K i pod ciśnieniem 100 atm, zakładając, że zachowuje się on jak gaz van der Waalsa.

Wskazówka: Jeżeli oznaczymy $x = V_m$, to należy uzyskać równanie

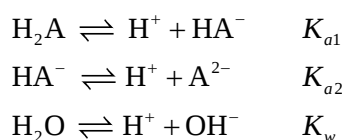
$$x^3 - 0,453x^2 + 0,0364x - 0,00155 = 0,$$

które rozwiązujemy np. metodą Newtona, bisekcji (lub iteracji prostych (punkt stały)).

Zad. 2) Sporządzić dla kwasu propanowego wykres zależności pH (wg uproszczonej definicji „stężeniowej”, $pH \approx -\log([H^+])$) od stężenia formalnego kwasu c_0 (analogiczny do wykresu na Rys. 4). Uwzględnić zarówno dysocjację samego kwasu ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$) jak i autodysocjację wody ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) tak jak w **Przykładzie 5**. W tym celu rozwiązać równanie (12) lub (13) dla wartości c_0 z przedziału $10^{-9} - 10^{-1}$ M przyjmując sześć wartości stężenia na dekadę.

Wskazówka: $q^6 = 10 \Rightarrow q \approx 1,585$, zatem $c \rightarrow c \cdot 1,585$.

Zad. 3) Rozważamy kwas *o*-ftalowy (kwas ortoftalowy; nazwa systematyczna: kwas 1,2-benzenodikarboksylowy). Jest to aromatyczny kwas dwukarboksylowy, a więc ma dwa stopnie dysocjacji:



Mamy zatem w układzie następujące składniki: H_2A , H^+ , HA^- , A^{2-} , OH^- . Jest ich pięć, zatem potrzebujemy pięciu równań. Trzy równanie wynikają z powyższych równowag. Dwa pozostałe to bilans kwasu (stężenie formalne oznaczamy jak zwykle przez c_0) oraz bilans ładunku. Należy wykonać następujące polecenia:

- Ułożyć pięć równań na nieznane stężenia $[H_2A]$, $[H^+]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$, $[OH^-]$.
- Oznaczmy $x = [H^+]$. Wy z punktu eliminować pozostałe stężenia z układu tak, aby otrzymać pojedyncze równanie na x . Zapisać je w formie $f(x) = 0$. Parametrami tego równania będą c_0 , K_{a1} , K_{a2} , K_w .
- Znaleźć stężenie $[H^+]$ dla kwasu *o*-ftalowego dla $c_0 = 0,0014$ M. Należy zatem rozwiązać, na przykład metoda Newtona, równanie otrzymane w punkcie (b). Stałe kwasowe K_{a1} i K_{a2} dla kwasu *o*-ftalowego znaleźć w literaturze.