

Wprowadzenie

Równania różniczkowe zwyczajne lub układy takich równań można rozwiązać wzorami 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 już konkretną funkcję rozwiązującą zagadnienie Cauchy'ego: $y(x) = 5e^{2x} - \frac{1}{2}$. Podobnie problem

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

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

$$y' = xy + 1 \tag{1}$$

z warunkiem początkowym $y(0) = 5$ ma rozwiązanie, którego nie daje się wyrazić przy pomocy funkcji elementarnych, chociaż można to zrobić przy użyciu tzw. *funkcji błędu* erf :

$$y(x) = e^{x^2/2} (5 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf}(x / \sqrt{2})). \tag{2}$$

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

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

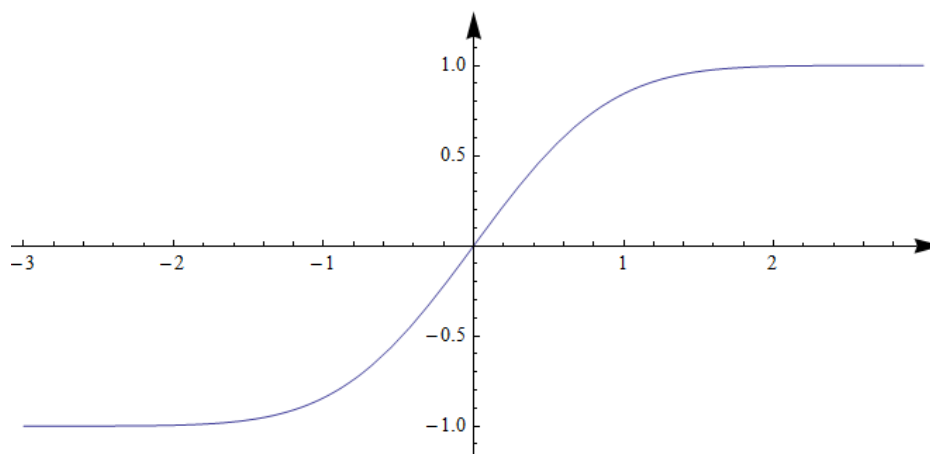
ale sama już nie jest funkcją elementarną (choć można ją wyrazić przez szereg Taylora, jak każdą dostatecznie regularną funkcję). Oczywiście funkcja błędu występująca w rozwiązaniu (2) jest dobrze znana i dostępna w każdym praktycznie obecnie używanym środowisku obliczeniowym, zatem możemy uznać, że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

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

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

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

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 $y(x) \approx (5 + \sqrt{\frac{\pi}{2}})e^{-x^2}$. 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 $A + B + C \rightarrow P$ z równaniem kinetycznym $v = k[A][B][C]$ stężenie produktu jest spełniać równanie

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

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

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

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

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

Problem z taką reprezentacją rozwiązania jest teraz widoczny: nie mamy wprost 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. Najprostszą jest tzw. *metoda jawna Eulera*.

Metoda jawna Eulera

Niech będzie dane zagadnienie początkowe

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

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 . Oznacza to, że szukamy ciągu $y_0, y_1, \dots, y_N$ takiego, że możliwie dobrze przybliży dokładne rozwiązanie $y(t_0), y(t_1), \dots, y(t_N)$, gdzie $y = y(t)$ jest rozwiązaniem zagadnienia (9). Najprostszym sposobem konstrukcji takiego ciągu przybliżeń jest zastąpienie pochodnej $y'(t)$ ilorazem różnicowym w przód:

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

dla punktów t_k i uwzględnienie faktu $t_{k+1} = t_k + \Delta t$ co daje 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.

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.

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

$$\begin{aligned} y' &= ay, \quad y(0) = 2, \\ y' &= 2y + \sin t, \quad y(0) = 1. \end{aligned} \quad (13)$$

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

$$y(t) = Ce^{at},$$

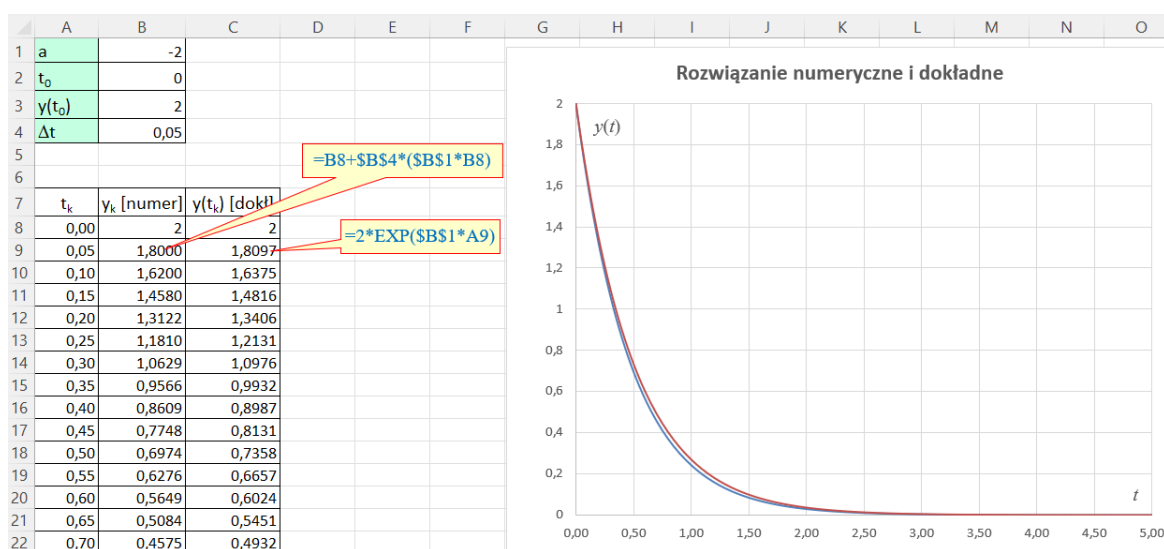
$$y(t) = Ce^{2t} - \frac{1}{5}(\cos t - 2\sin t),$$

co po wstawieniu warunków początkowych daje rozwiązanie

$$y(t) = 2e^{2t},$$

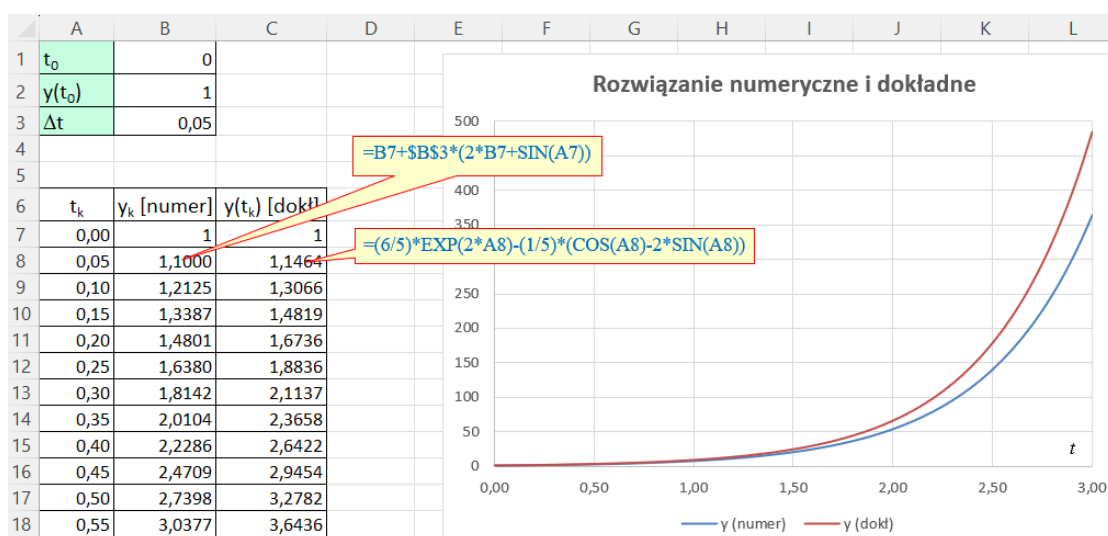
$$y(t) = \frac{6}{5}e^{2t} - \frac{1}{5}(\cos t - 2\sin t). \quad (14)$$

Poniżej, na Rys. 2, przedstawione jest implementacja jawnej metody Eulera dla pierwszego zagadnienia zdefiniowanego w (13). 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 (13) jawną metodą Eulera. Krok czasowy $\Delta t = 0,05$.

Na kolejnym rysunku (Rys. 3) jest pokazana realizacja metody Eulera dla drugiego zagadnienia z (13).



Rys. 3. Rozwiązanie dokładne i numeryczne drugiego zagadnienia z (13). 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).

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

Reakcja $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ rządzona jest przez równanie kinetyczne

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1 \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k_2[HBr]}. \quad (15)$$

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

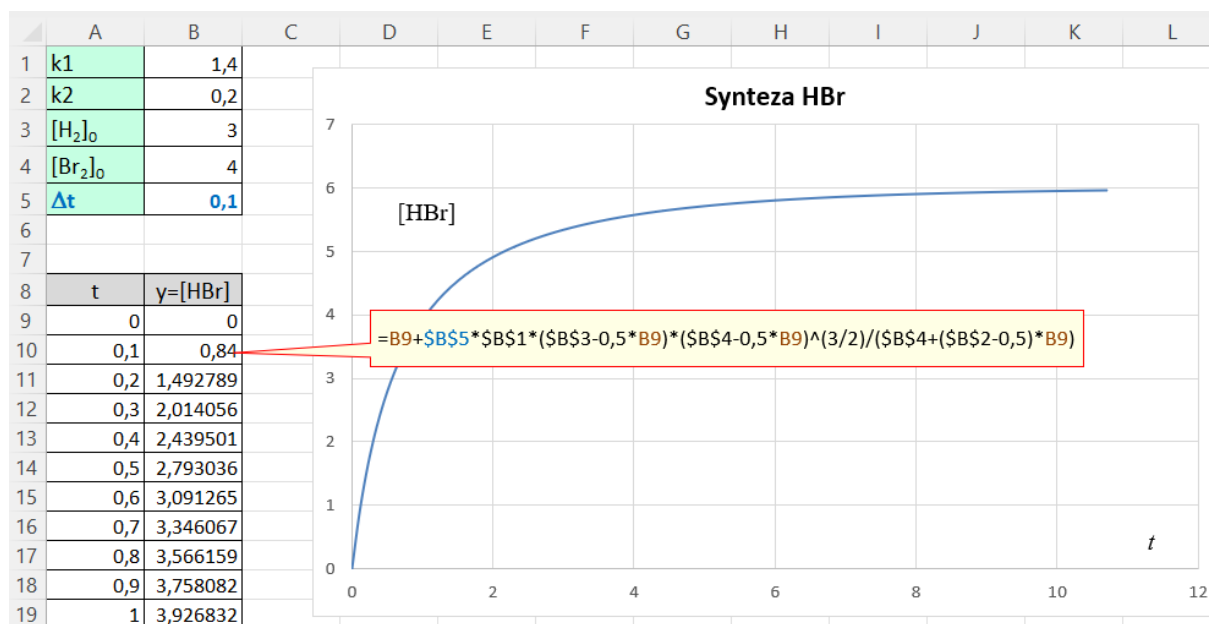
$$[H_2] = [H_2]_0 - \frac{1}{2}[HBr], \quad [Br_2] = [Br_2]_0 - \frac{1}{2}[HBr]$$

co po wstawieniu do (15) daje

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \frac{([H_2]_0 - \frac{1}{2}y)([Br_2]_0 - \frac{1}{2}y)^{3/2}}{[Br_2]_0 + (k_2 - \frac{1}{2})y}, \quad (16)$$

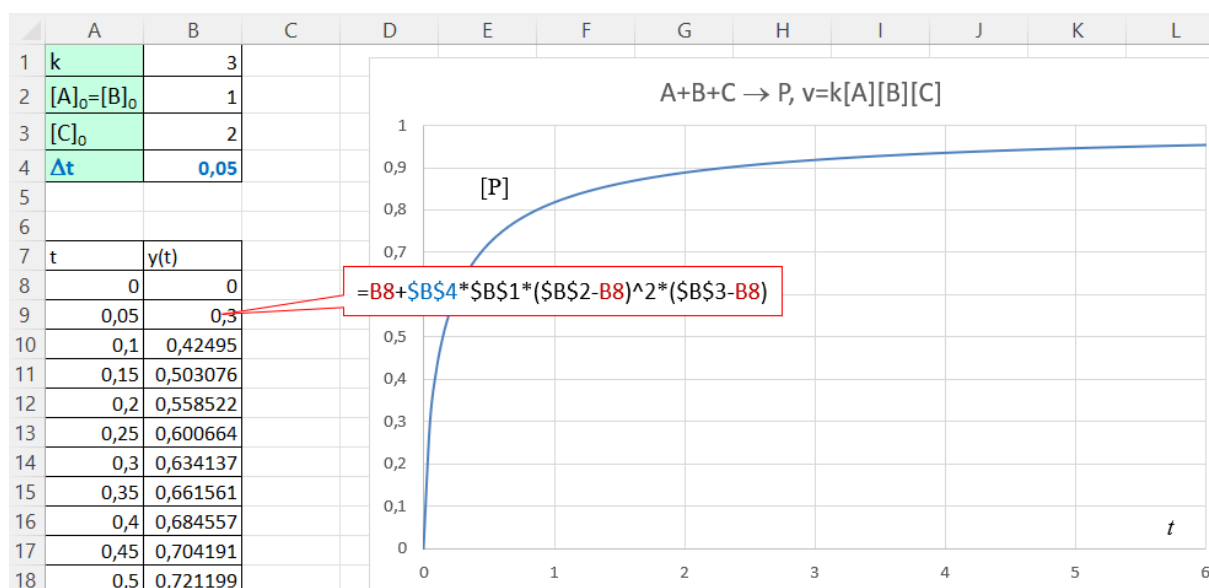
$$y(0) = 0.$$

Na Rys. 4 pokazana jest realizacja jawnej metody Eulera dla zagadnienia (16). Jak widać rozwiązanie zmierza asymptotycznie do wartości 6, co jest zgodne z oczekiwaniem, gdyż początkowe wartości substratów wynoszą $[H_2]_0 = 3$ i $[Br_2]_0 = 4$, tak więc wodór zostanie całkowicie zużyty i końcowe stężenie produktu będzie $2 \cdot 3 = 6$.



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

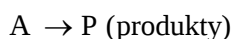
Przykład 3. W punkcie (7) przytoczono przykład zagadnienia początkowego dla reakcji $A + B + C \rightarrow P$ z równaniem kinetycznym $v = k[A]^2[B]$, które po scałkowaniu daje rozwiązanie w formie uwikłanej (8) (dla warunku początkowego $[A]_0 = [B]_0 = 1$, $[C]_0 = 2$ i $[P]_0 = 0$). Zatem trudno powiedzieć, 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. Ewolucja stężenia produktu w reakcji opisanej równaniem (7). Rozwiązanie dane jest w formie uwikłanej (8), ale tutaj jest uzyskiwane bezpośrednio poprzez numeryczne całkowanie wyjściowego zagadnienia.

Reakcje oscylacyjne

Zjawisko autokatalizy wnosi do przebiegu reakcji chemicznych dodatnie sprzężenie zwrotne co może prowadzić do ciekawych rozwiązań. Prosty model trzech reakcji następczych zaproponowany w 1910 przez Alfreda Lotkę opisuje hipotetyczny mechanizm dla reakcji sumarycznej reakcji



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



Ponieważ reakcje w (17) są reakcjami elementarnymi, zatem ich szybkości wynoszą $k_1[A]$, $k_2[X][Y]$, $k_3[Y]$. Możemy teraz łatwo zapisać równania kinetyczne dla X oraz Y wykorzystując bilans każdego składnika:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[X][Y], \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y]. \end{aligned} \quad (18)$$

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 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

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

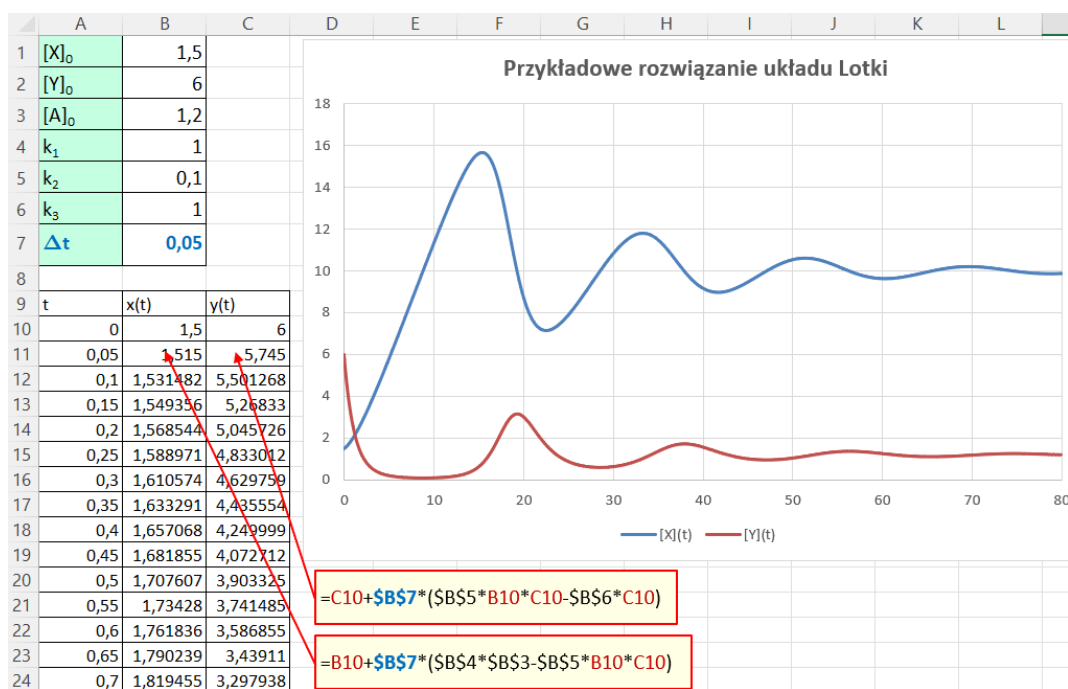
dla dwóch funkcji niewiadomych $[X](t)$, $[Y](t)$ spełniających układ równań różniczkowych (18). Na Rys. 6 jest przedstawione przykładowe rozwiązanie dla danych z tabeli poniżej:

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

Metoda jawna Eulera dla układu (18) ma następującą postać:

$$\begin{aligned}x_{k+1} &= x_k + \Delta t \cdot (k_1[A]_0 - k_2 x_k y_k), \\y_{k+1} &= y_k + \Delta t \cdot (k_2 x_k y_k - k_3 y_k), \\k &= 0, 1, 2, \dots\end{aligned}\quad (19)$$

gdzie $x_0 = [X]_0$, $y_0 = [Y]_0$.



Rys. 6. Rozwiązanie numeryczne metoda jawną Eulera układu równań Lotki (18) opisującego mechanizm reakcji chemicznej (17). 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.

ZADANIA

Zadanie 1. Zrealizować w arkuszu kalkulacyjnym wszystkie omówione w materiale przykłady (łącznie z układem Lotki) wg wzorca widocznego na rysunkach. Każdy przykład powinien być w oddzielnym arkuszu.

Zadanie 2. Znaleźć w literaturze/Internecie informacje o mechanizmie Lotki–Volterry. Zapoznać się z interpretacją chemiczną i biologiczną (zmiana w czasie populacji). Wybrać przykładowe dane i zrealizować rozwiązanie metoda jawną Eulera dla tych danych. Wyniki przedstawić na wykresie.