

PROBLEMA 1: UNA REAZIONE CHIMICA

CARLO ROSSANIGO, 967171

1. INTRODUZIONE AL PROBLEMA

Lo scopo di questo progetto è quello di studiare l'andamento di una reazione chimica, rappresentata dal sistema di ODE seguente

$$(1) \quad \begin{cases} u_1' = -Au_1 - Bu_1u_3 \\ u_2' = Au_1 - MCu_2u_3 \\ u_3' = Au_1 - Bu_1u_3 - MCu_2u_3 + Cu_4 \\ u_4' = Bu_1u_3 - Cu_4 \end{cases}$$

dove le costanti sono

$$A = 7.89 \cdot 10^{10}, \quad B = 1.1 \cdot 10^7, \quad C = 1.13 \cdot 10^3, \quad M = 10^6.$$

In particolare, partendo dai dati iniziali

$$u_1(0) = 1.76 \cdot 10^3, \quad u_2 = u_3 = u_4 = 0.$$

il problema è quello di studiare il fenomeno nell'intervallo di tempo $t \in [0, 10^{10}]$, visualizzando i grafici in scala log-log di ogni componente per $t \in [10, 10^{10}]$ e producendo un'approssimazione dei valori di $\underline{u}(t)$ nei tempi $t = 10, 10^5, 10^9$.

2. CONSIDERAZIONI TEORICHE

In primis si verifica l'esistenza di una costante del moto: infatti considerando i dati iniziali nulli di u_2, u_3, u_4 dalle ultime tre equazioni di (1) si ricava che $-u_2' + u_3' + u_4' = 0$, ergo

$$u_4' = u_2' - u_3'.$$

Questa osservazione permette di risolvere il problema rispetto alle prime tre variabili e di ricavare u_4 tramite u_2 e u_3 , riducendo il costo computazionale.

È doveroso notare anche che, poiché bisogna studiare il sistema su un intervallo di tempo molto ampio, risulta vantaggioso implementare metodi numerici a passo adattivo al fine di ottimizzare il più possibile il calcolo della soluzione approssimata e di minimizzare il numero di valutazioni della funzione f . Inoltre i coefficienti dell'equazione hanno ordini di grandezza diversi. In particolare A e C differiscono per un fattore di 10^{13} ; ciò, unito al fatto che le equazioni derivanti da reazioni chimiche possono presentare problemi di

stiffness, conduce alla supposizione che si tratti di un'equazione stiff. Calcolando lo spettro del sistema linearizzato

$$\begin{pmatrix} -A & 0 & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 & C \\ 0 & 0 & 0 & -C \end{pmatrix}$$

si ricava l'insieme degli autovalori $\{0, 0, -7.8900 \cdot 10^{10}, -1.1300 \cdot 10^3\}$. La grande differenza fra gli ordini di grandezza degli autovalori non nulli verifica quindi la condizione di stiffness e fornisce la prova attesa: il sistema (1) con i dati assegnati è soggetto alla stiffness.

Ricapitolando, per lo studio del problema risulta conveniente utilizzare metodi numerici che siano sia a passo adattivo, cosicché risulti possibile gestire l'ampiezza dell'intervallo, sia L -stabili, così da trattare al meglio problemi stiff. L'unico metodo trovato che soddisfi entrambe le richieste è *Lobatto 3C*.

3. STUDIO DELLA SOLUZIONE E GRAFICI

Da un punto di vista computazionale, risulta quindi vantaggioso applicare il metodo Lobatto 3C di ordine 4. Per quanto riguarda la scelta della tolleranza, nella tabella seguente sono riportate le tolleranze utilizzate, il numero degli step effettuati dal metodo, oltreché il numero di valutazioni del campo vettoriale f ottenuto dalla riduzione del sistema (1) attraverso l'utilizzo della costante del moto precedentemente ricavata.

| Tolleranza | Numero step | Numero valutazioni di f |
|------------|-------------|---------------------------|
| 10^{-10} | 742 | 35328 |
| 10^{-12} | 3359 | 159672 |
| 10^{-14} | 15483 | 732576 |
| 10^{-16} | 71762 | 3369648 |

Si noti che ad ogni aumento di un fattore di 10^2 della tolleranza corrisponde una crescita di un fattore all'incirca di 5 (più precisamente 4.60) dei numeri di step e di valutazioni della funzione f . Onde evitare costi computazionali troppo elevati, e di conseguenza anche tempi d'esecuzione, è conveniente optare per una tolleranza di 10^{14} .

Per quanto riguarda l'ampiezza dei passi, come illustrato dai grafici in figura (1), il metodo mantiene un passo molto breve nei primi istanti della reazione, per tempi da zero fino a circa 10^9 ; questo è dovuto alle grandi variazioni della soluzione esatta nei primi istanti della reazione. Dopo questa prima fase però le variabili tendono tutte a zero, valore su cui restano abbastanza stabili per il tempo restante. Di conseguenza, i passi che il metodo compie diventano all'aumentare del tempo sempre più ampi. Sebbene questo comportamento possa sembrare strano in prima battuta, in realtà risulta ragionevole: nel contesto del problema la reazione chimica, come illustrano i grafici in figura (2), per esempio, delle variabili u_1 e u_2 , avendo finito i reagenti può dichiararsi conclusa.

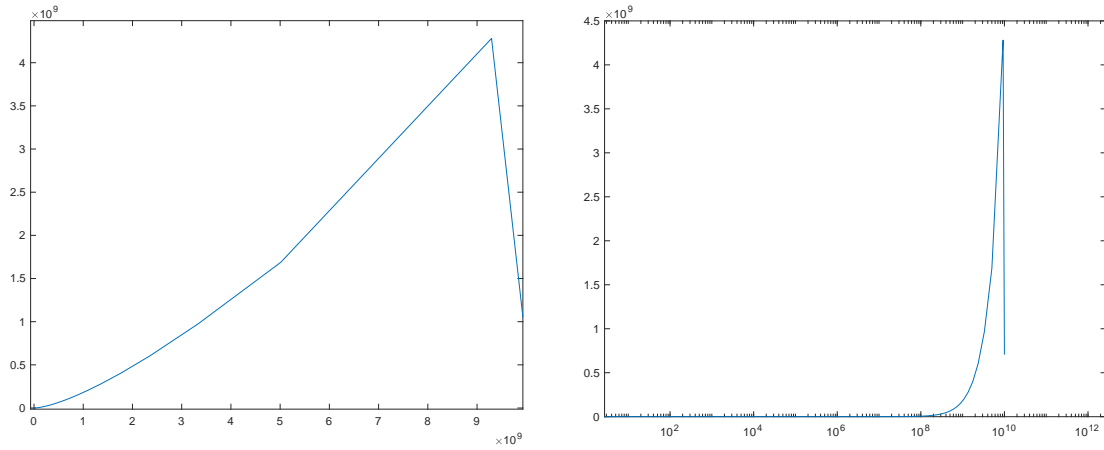
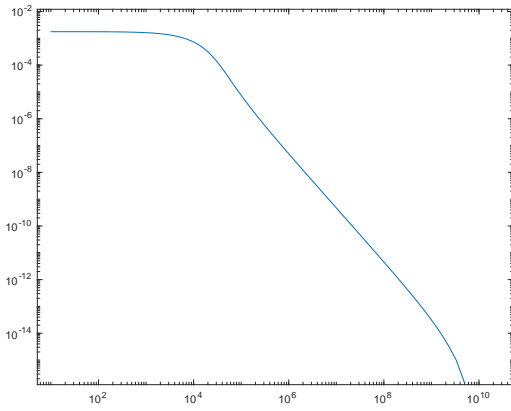
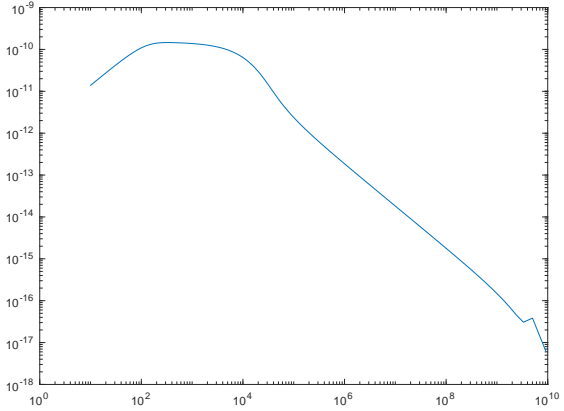


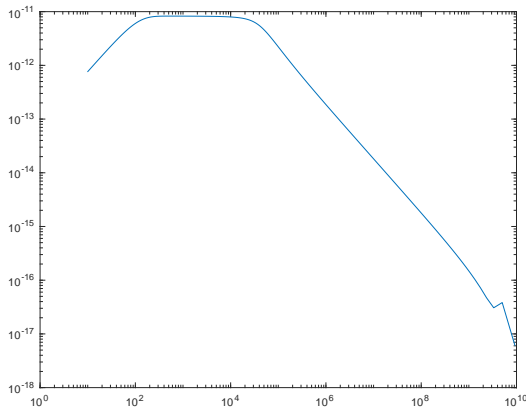
FIGURA 1. Grafici tempo-ampiezza in scala lineare (a sinistra) e semilogaritmica (a destra).



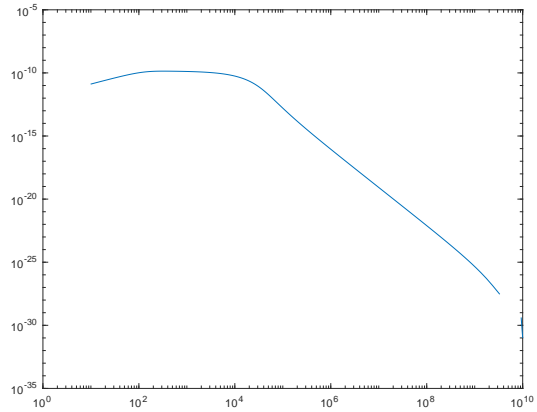
(A) Grafico di u_1 .



(B) Grafico di u_2 .



(C) Grafico di u_3 .



(D) Grafico di u_4 .

FIGURA 2. Grafici delle componenti della variabile $\underline{u}(t)$ in scala log-log.

Vi sono diversi quesiti che sorgono osservando meglio i grafici, in particolar modo il grafico (D).

- (1) Perché la variabile u_4 risulta discontinua nonostante approssimi una quantità “reale”?
- (2) Perché i grafici delle altre soluzioni approssimate invece si fermano prima di raggiungere 10^{10} ?

Per rispondere alla prima domanda, non bisogna dimenticare cosa rappresenta u_4 . In effetti, tale variabile risulta essere la costante del moto, ed è pertanto univocamente determinata dall'equazione $u'_4 = u'_2 - u'_3$ e dal dato iniziale $u_4(0) = 0$. Dunque la rappresentazione in scala log-log della quantità $u_2 - u_3$, qualora essa sia negativa, non esiste. Ciò accade anche per le altre variabili: negli ultimi step la soluzione approssimata assume valori negativi.

È altresì lecito pensare che questa non possa essere una caratteristica ereditata dalla soluzione esatta: infatti, essendo il problema (1) la modellizzazione di una reazione chimica, non ha senso che la soluzione assumi valori negativi. In realtà si tratta di un comportamento dovuto al fatto che, nel momento in cui la soluzione esatta scende sotto al valore di tolleranza assegnato, i nodi in cui l'approssimazione numerica è minore della soluzione possono assumere valori negativi. Quindi, da un punto di vista puramente matematico, il metodo numerico sta ancora approssimando in maniera corretta la soluzione e quello che si osserva è soltanto un risultato del modo in cui la soluzione viene rappresentata. Se si rappresentassero le variabili in un grafico in cui solo il tempo è in scala logaritmica l'approssimazione prosegue fino a $t = 10^{10}$. Per confronto si veda la figura (3).

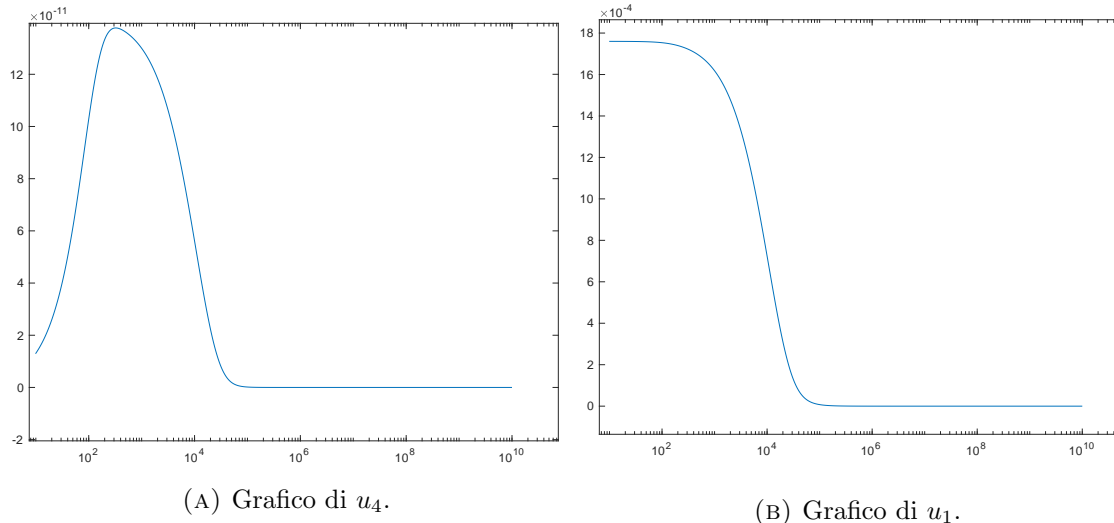


FIGURA 3. Grafici di $u_4(t)$ ed $u_1(t)$ con tempi in scala logaritmica e i valori delle variabili in scala lineare.

4. APPROSSIMAZIONI DELLA SOLUZIONE PER I TEMPI RICHIESTI

Si producono ora le approssimazioni della soluzione esatta richieste nei punti $t = 10, 10^5, 10^9$. Per eseguire ciò è necessario, utilizzando il programma già implementato nella prima parte, cambiare gli estremi dell'intervallo di approssimazione della soluzione, in particolare solo l'estremo finale, mantenendo comunque una tolleranza di 10^{-14} . Di seguito sono riportati nella prima tabella i numeri di step e di valutazioni mentre nella seconda vengono riportate le approssimazioni della soluzione per ogni tempo richiesto.

| T | Numero step | Numero valutazioni di f |
|--------|-------------|---------------------------|
| 10 | 35 | 1680 |
| 10^5 | 12756 | 612336 |
| 10^9 | 15476 | 732324 |

| Tempo | $u_1(t)$ | $u_2(t)$ | $u_3(t)$ | $u_4(t)$ |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 10 | $1.7599 \cdot 10^{-3}$ | $1.3846 \cdot 10^{-11}$ | $7.6370 \cdot 10^{-13}$ | $1.3082 \cdot 10^{-11}$ |
| 10^5 | $7.4813 \cdot 10^{-6}$ | $2.3734 \cdot 10^{-12}$ | $2.2123 \cdot 10^{-12}$ | $1.6112 \cdot 10^{-13}$ |
| 10^9 | $3.1314 \cdot 10^{-14}$ | $1.4840 \cdot 10^{-16}$ | $1.4840 \cdot 10^{-16}$ | $4.523 \cdot 10^{-26}$ |