
3.VAJA: DIFERENCIJALNE ENAČBE - ROBNI PROBLEMI

Dominik Primožič

31. MAREC 2025

Za obe nalogi je koda dostopna na: <https://github.com/DominikPrimožic/Chemical-modeling>

1. Naloga

Imamo naslednji reakcijsko-difuzijski problemu v ravnovesnem stanju. V porozni plasti debeline H , kjer ni konvekcije, se porablja reaktant s koncentracijo C . Porozna plast je lahko sestavljena iz celic (v tem primeru je lahko reaktant raztopljeni kisik) ali katalitični premaz (v tem primeru je lahko reaktant ogljikov monoksid v izpušnih plinih). Enačba za koncentracijo je

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = r$$

D je difuzivnost in r hitrost reakcije. V sloju se reaktant porablja, vendar pa novi reaktant difundira v plact iz raztopine, kjer ima koncentracijo C_0 . Iz tu dobimo prvi robni pogoj

$$C(H) = C_0$$

Na drugi strani porozne plasti imamo nepropustno steno. Robni pogoj na tej strani je enak

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

Kakšen je koncentracijski profil, če je konstantna temperatura po vsej plasti? Za hitrost reakcije uporabite različne rede (0., 1. in 2. red). Poznamo kje analitično rešitev? Kaj se spremeni, če temperatura ni konstantna?

Metode

Reševanja diferencialne enačbe sem se lotil z metodo Runge-Kutta 4. reda, zato sem najprej uvedel nove spremenljivke:

$$u = c$$

$$v = \frac{du}{dx}$$

da sem dobil naslednji sistem diferencialnih enačb:

$$\frac{du}{dx} = v$$

$$\frac{dv}{dx} = \frac{k}{D} u^a$$

kjer sta k konstanta hitrosti in a reakcijski red.

Za reševanje sem uporabil metodo streljanja, začetni pogoj $u(0)$ je sprva uganjen. Nato se reši sistem enačb in preveri ali je $c(H)$ enak $c(0)$. V ta namen sem napisal funkcijo RK4, ki vrne $u(H)$, potem se ustvari $F(s) = u(H) - c_0$. Z Newtonovo metodo se nato poišče ničla te funkcije:

$$s = s_0 - \frac{F(s)}{\frac{F(s+h) - F(s-h)}{2h}}$$

Upoštevanja temperature sem se lotil na dva načina. Prvi pristop je bil, da dodam temperaturni profil v plasti. Konstanto hitrosti in difuzijski koeficient sem potem obravnaval s temperaturno odvisnostjo:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

kjer sta E_a aktivacijska energija in E_d difuzijska bariera.

Za model sem vzel, kar temperaturni profil, ki ustreza diferencialni enačbi:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0$$

V drugem pristopu sem zajel, da so enačbe sklopljene, a na preprost način. Prva omejitev je, da za temperaturo ne rešujem robnega problema ampak le problem začetnih vrednosti, ker nisem imel časa sprogramirati še reševanja robnega problema za sistem enačb. Spremembo temperature sem modeliral z:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = -hc$$

pri čemer je λ topotna prevodnost plasti in h topota povezana z reaktantom. Boljši model bi bil verjetno s časovnimi spremembami koncentracije, ker to bolje opisuje sproščanje toplote.

Sistem sklopljenih enačb z uvedbo $w = T$ in $z = \frac{dw}{dx}$ je naslednji:

$$\frac{du}{dx} = v$$

$$\frac{dv}{dx} = \frac{k(w)}{D(w)} u^a$$

$$\frac{dw}{dx} = z$$

$$\frac{dz}{dx} = -\frac{h}{\lambda} c$$

s pogoji:

$$c(H), \quad \frac{dc}{dx}(0), T(0) \text{ in } \frac{dT}{dx}(0)$$

Metoda streljanja je enaka.

Sistem bi bil enak za dvojni problem robnih vrednosti, le da bi pri metodi streljanja reševal sistem:

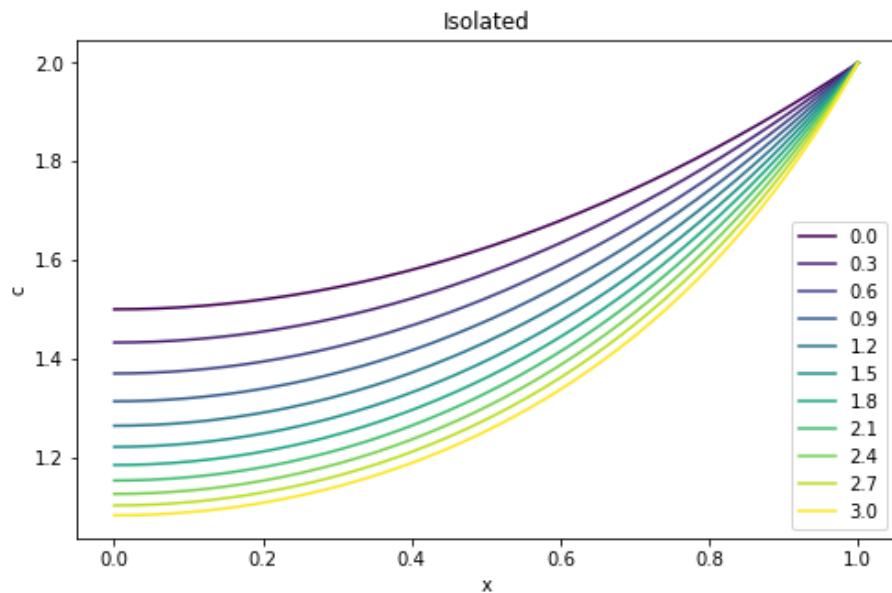
$$F_1(s_1, s_2) - c_0 = 0 \text{ in } F_2(s_1, s_2) - T_0 = 0$$

Enako z Newtonovo metodo

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} s_1^{k+1} \\ s_2^{k+1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} s_1^k \\ s_2^k \end{bmatrix} - J^{-1} \begin{bmatrix} F_1(s_1^k, s_2^k) \\ F_2(s_1^k, s_2^k) \end{bmatrix} \\ J &= \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial s_1} & \frac{\partial F_1}{\partial s_2} \\ \frac{\partial F_2}{\partial s_1} & \frac{\partial F_2}{\partial s_2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

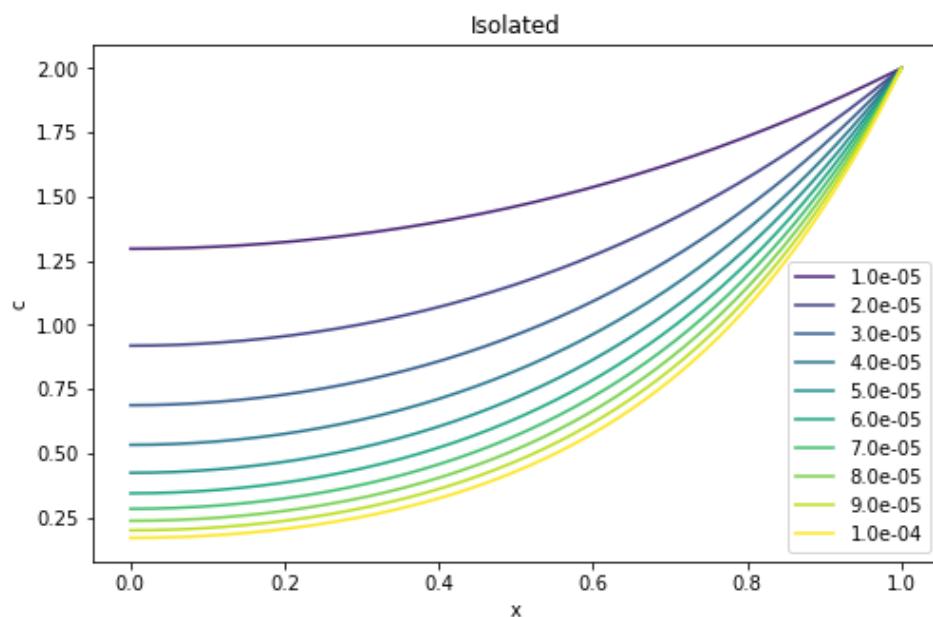
Rezultati

Opazil sem, da je sistem zelo občutljiv na vhodne parametre, ker nisem poznal nobenih modelnih vrednosti sem si izmislil parametre: $k=10^{-5}$, $D=10^{-5}$, $c_0=2$, $H=1$. Večja odstopanja k ali D so privedla do nestabilnosti, čeprav verjetno obstaja boljša kombinacija, ki pa v navodilih ni podana. Posledično se vse krivulje praktično enake oblike, zato sem raje spremjal sem vpliv nekaterih parametrov na strmine krivulj.



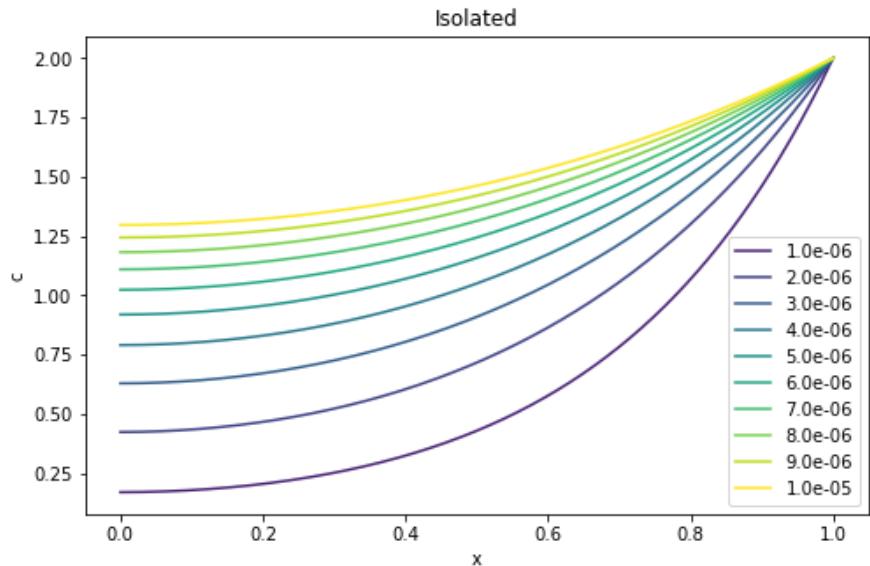
Graf 1: Reakcijski redi

Preveril sem vpliv reakcijskega reda na koncentracijski profil. Sprva sem nastavil c_0 na ena a so bili rezultati neustrezni, zato sem koncentracijo na robu plasti dvignil na dve. V skladu s pričakovanim je koncentracija na začetku plati manjša, če je red reakcije večji.



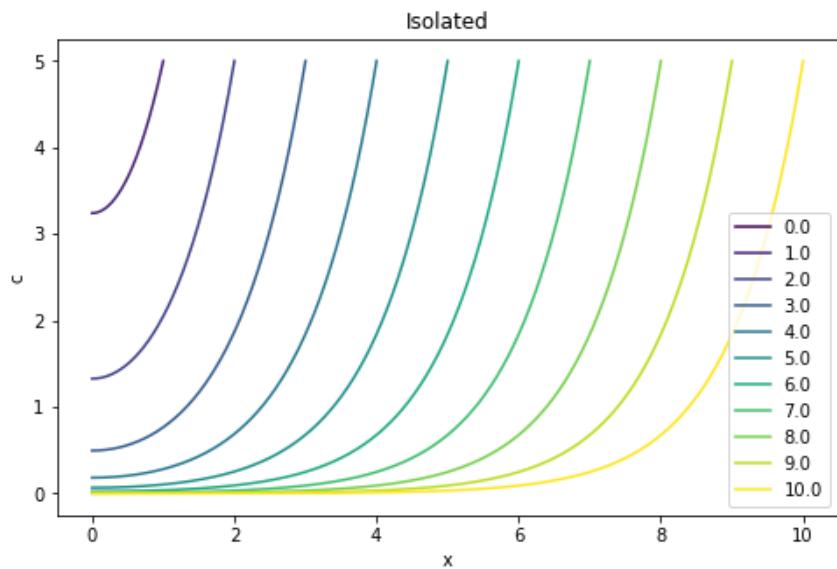
Graf 2: Konstanta hitrosti za prvi red

Nato sem preveril kako konstanta reakcije vpliva na profil. Spremembe so bile le v razponu ene dekade, ker potem shema postane nestabilna oz. metoda streljanja ne najde ničle v 10000 korakih, po čemer se program prekine. Zopet kot pričakovano, je koncentracija na robu manjša, če je konstanta večja. V tem primeru je vpliv veliko večji kot le s spremenjanjem reda.



Graf 3: Difuzijski koeficient pri redu 1

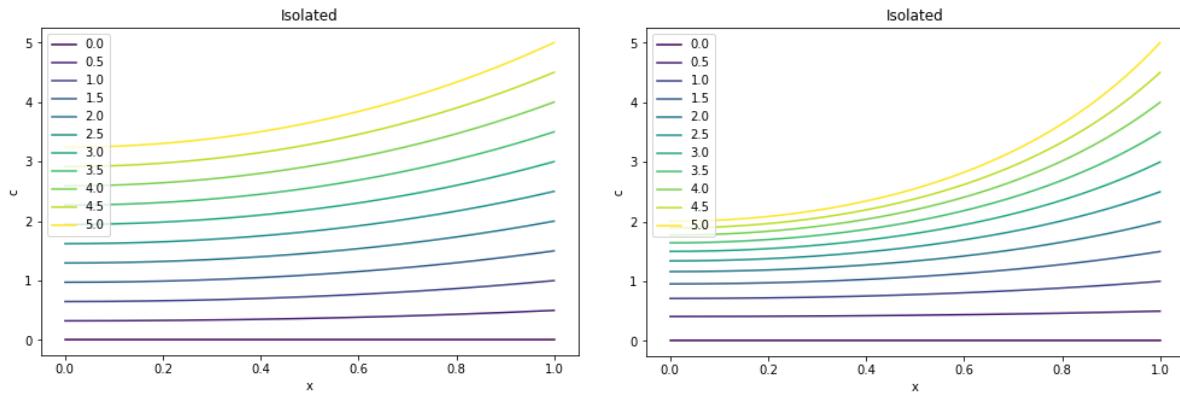
Naslednje sem preveril vpliv difuzijskega koeficiente, zopet v rangu vrednosti, za katere še dobim rešitev. Večji kot je koeficient večja je koncentracija na robu, kar je smiselno. Večja kot je difuzija bolj sta izenačeni koncentraciji na robovih.



Graf 4: Debelina plasti za prvi red

Preveril sem še vpliv debeline plasti. V tem primeru sem imel $c_0=5$. Profili so vsi enaki, le drugače raztegnjeni.

Preveril sem še vpliv robne koncentracije za 1. in 2. red reakcije.



Graf 5: Robne koncentracije za prvi red (levo) in drugi red (desno)

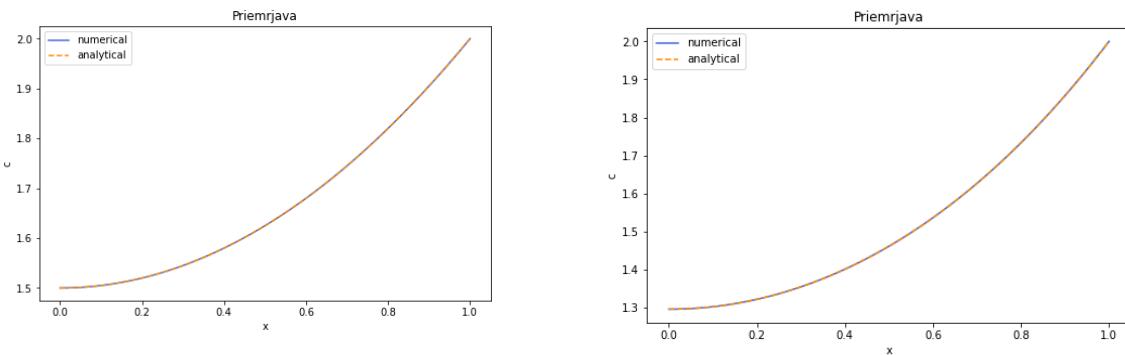
Za nizke robne koncentracije sta profila skoraj enaka, pri višjih pa se pozna razlika v reaktivnosti med reakcijo prvega in drugega reda, za drugi red je padec koncentracije večji.

Analitične rešitve za te enačbe poznamo za reakcijo ničtega in prvega reda:

$$c(x)_0 = c_0 + \frac{k}{2}(x^2 - H^2)$$

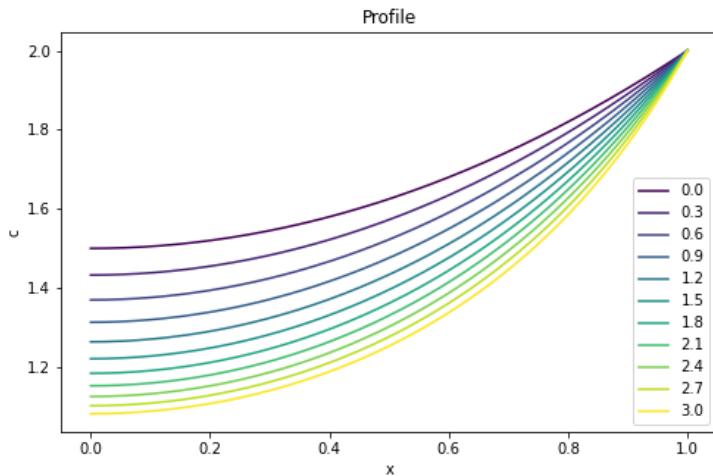
$$c(x)_1 = c_0 \frac{\cosh(\sqrt{k}x)}{\cosh(\sqrt{k}H)}$$

Analitični rešitvi sem primerjal z numeričnimi in dobil dobro ujemanje.



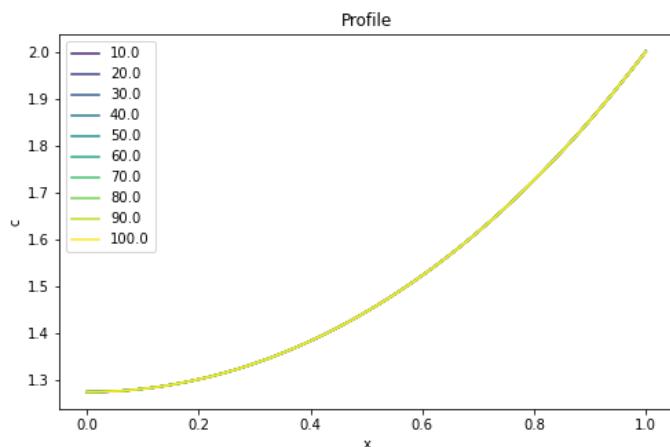
Graf 6: Primerjava z analitično rešitvijo, ničti red levo, prvi red desno

Za linearni temperaturni profil so rezultati verjetno slabi, ker nimam občutka kako je potrebno nastaviti E_a in E_d , ali k_0 in D_0 . Za ničelni vrednosti sem uporabil kar enake vrednosti kot prej. Barierni energiji pa sem nastavil med 100 in 500, za dokaj večje vrednosti metoda streljanja ni konvergirala. S temi vrednostmi sem preveril nekaj trendov.



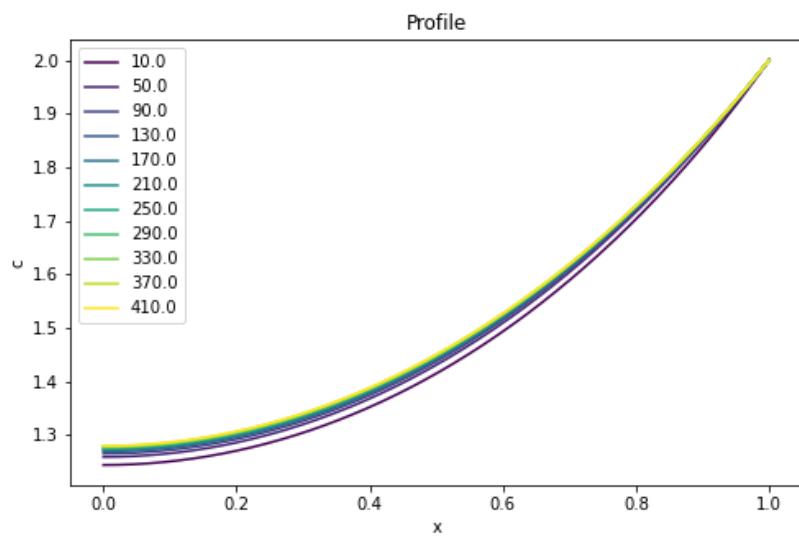
Graf 7: Reakcijski red pri linearinem profilu temperature med 100 in 200

Podobno kot prej se koncentracija na začetnem robu niža z večanjem reda reakcije. Vrednosti parametrov skoraj gotovo niso pravilne, ker je profil praktično identičen prejšnjemu. Poskusil sem večje debeline plasti, ampak shema ne konvergira več.

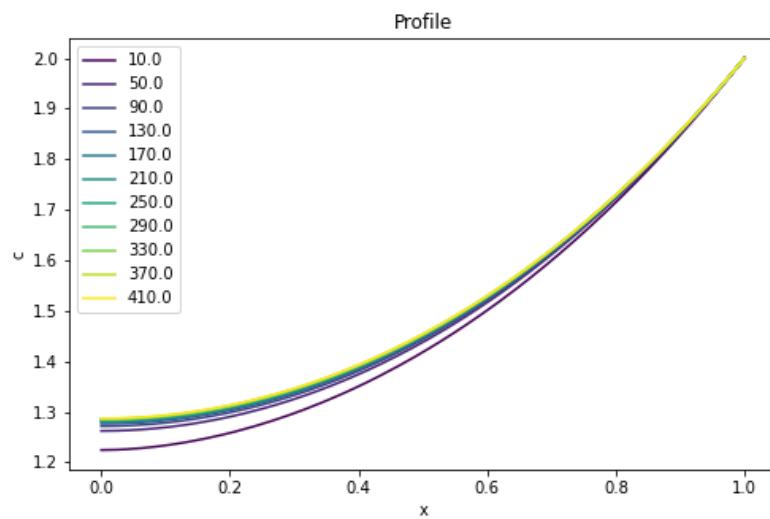


Graf 8: Prevodnost pri linearinem profilu temperature med 100 in 200 za prvi red

Nato sem preverjal vpliv toplotne prevodnosti plasti, a tudi tukaj je parameter verjetno povsem napačen, ker ni nobene spremembe profila.



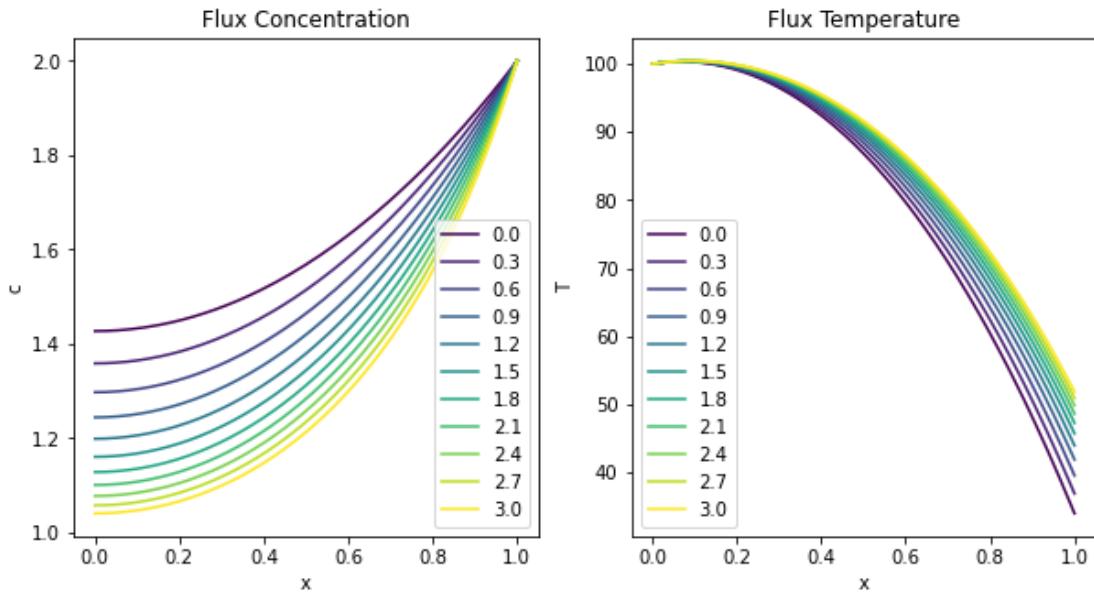
Graf 9: Profilu temperature med 100 in spremenljivo za prvi red



Graf 10: Profilu temperature med spremenljivo in 200 za prvi red

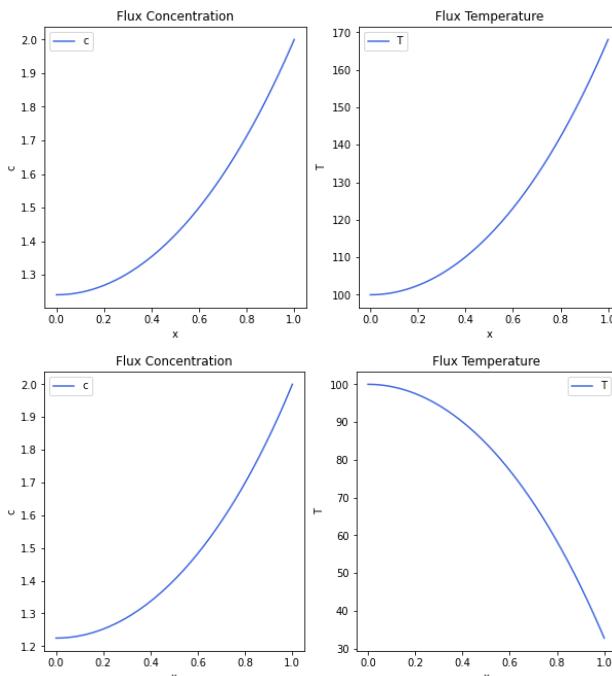
Tudi sprememba robnih temperatur nima tako velikega vpliva na profil kot sem pričakoval.

Za sklopljeni obe diferencialni enačbi drugega reda je parametre še težje nastavljati na pamet. Izbral sem $T_0=100$, toplota reakcije ($h=100$), toplotni fluks na začetni steni med 0 in 10 ter druge parametre enake kot prej.



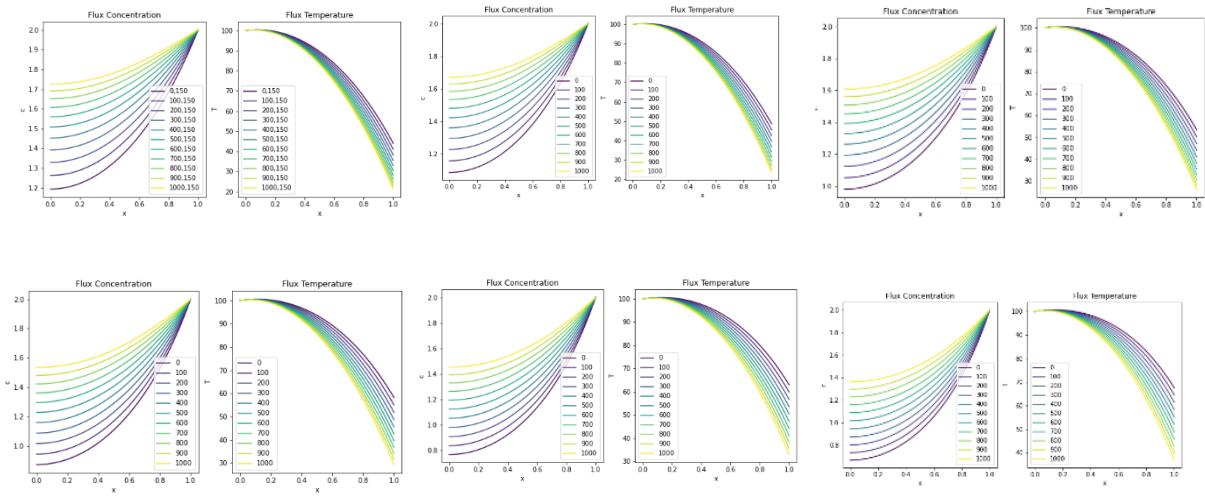
Graf 11: Reakcijski redi pri $h=100$

Kot prej sem preveril vpliv reakcijskega reda na profil. Trend je pričakovani za koncentracijski profil in skladen z endotermno reakcijo za temperaturni profil. Čeprav gre tukaj bolj za adsorpcijo kot reakcijo, saj sem modeliral toplotni člen kot sorazmeren koncentraciji. Vseeno v nadaljevanju parametru h pravim reakcijska toplota.



Graf 12: Vpliv reakcijske toplotne (h), zgoraj -100, spodaj +100 za drugi red

Tukaj sem le preverjal, če se temperaturni profil ustrezno spremeni glede na predznak h .



Graf 13: Spreminjanje aktivacijske energije (E_a) in difuzijske bariere (E_d) za prvi red; E_a, E_d

Nazadnje sem preveril še vpliv aktivacijske energije in difuzijske bariere. Trendi so v vseh primerih enaki, kar nakazuje da tadia parametra nimata velikega vpliva, vsaj ne v izbranih intervalih. Dosežene vrednosti se malo razlikujejo, kar nakazuje, da je vsaj implementacija pravilna.

2. Naloga

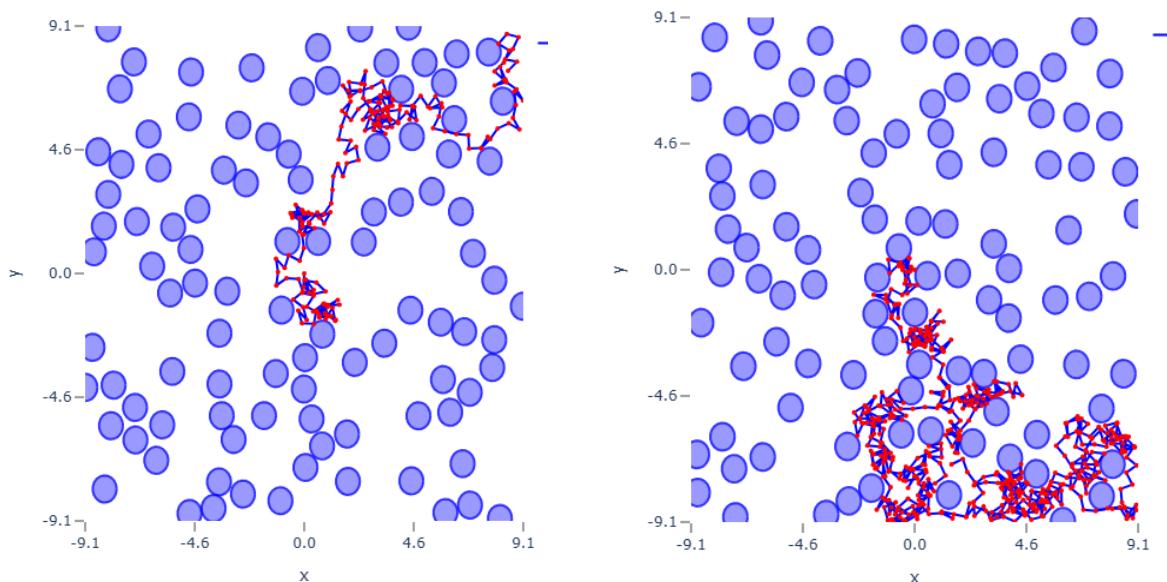
Napišite program, ki bo najprej nasul trde kroge željene gostote v ravnilo. Nato simulirajte naključno hojo s konstantno velikim korakom. Na začetku smo na sredini škatle, potem pa naredimo korak izbrane dolžine v naključno izbrani smeri. Če je, kjer želimo stopiti krog, se vrnemo v točko, iz katere delamo korak. Kako se oddaljenost od izhodišča spreminja s številom korakov in z gostoto krogov? Kako se oddaljenost spreminja v odvisnosti od števila korakov, če naredimo povprečje več hoj? Kakšen je delež neuspešnih korakov v odvisnosti od gostote in dolžine koraka?

Metode

Za začetno konfiguracijo sem uporabil program iz prve naloge, ki naključno nasuje delce v škatlo. Nasuti so s periodičnimi robnimi pogoji, čeprav sama hoja ni periodična ampak je omejena na škatlo. Kolikor bi modeliral gibanje delca z naključno hojo v velikem sistemu, ki je periodično razdeljen, bi seveda upošteval periodične robne pogoje. Konceptualno je program skoraj identičen kot postavljanje ali prejšnja kinetika v porozni škatli. Začetna točka je izhodišče razen, če se tam nahaja krog, potem je začetna točka prva možna točka na diagonali proti obema pozitivnima smerema. Za vsak korak se preveri, da ni kroga bliže novi točki, kot je radij kroga. Razdalja je preprosta evklidska razdalja med končno in začetno točko. Deleža neuspešnih nisem računal, ker se mi zdi nesmiseln. Sem pa shranjeval število neuspešnih poskusov in to uporabljal kot metriko. V namen, da se program ne zatakne na slepem mestu sem nastavil, da naredi prepovedan korak po 100000 neuspešnih poskusih.

Rezultati

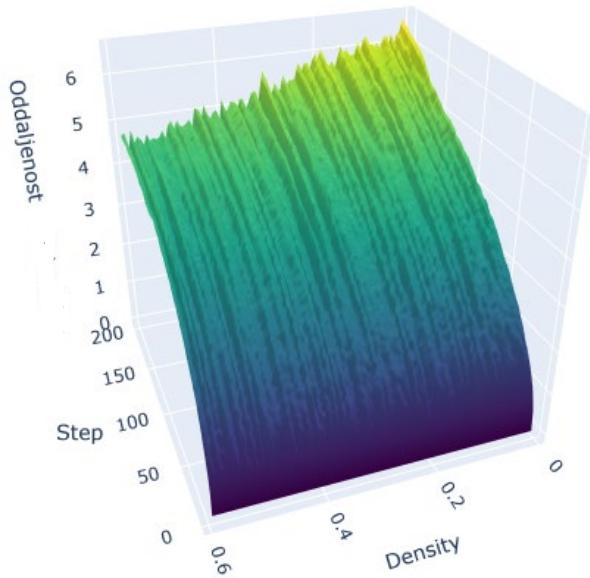
Najprej sem naredil nekaj simulacij hoj, da sem preveril, če program deluje. Predstavil sem jih tudi grafično.



Graf 14: Prikaz dveh naključnih hoj pri različnih gostotah in dolžinah korakov

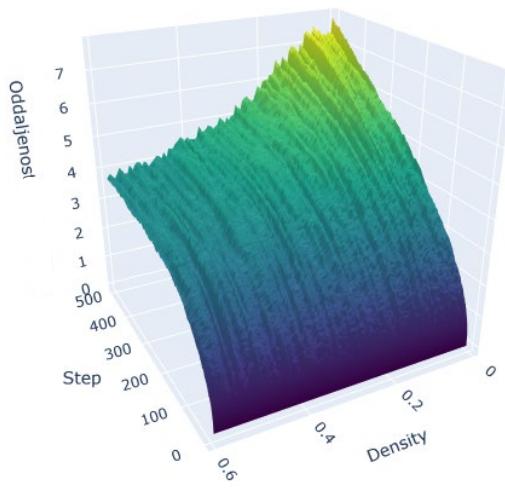
Program deluje kot pičakovano, delec ne stopa ven iz škatle ali v kroge. Naredil sem tudi nekaj animacij premikanja, ki so dostopne na: [Modeliranje](#). Na animaciji je črtkano prikazana škatla. Na zgornjih prikazih ni, ker sem se prepozno spomnil dodati škatlo.

V nadaljevanju sem konstruiral ploskev oddaljenosti od izhodišča kot funkcijo števila korakov in gostote. Za ta izračun sem naredil za vsako vrednost gostote, torej vsako konfiguracijo, 1000 naključnih hoj z 200 koraki in za vsak par vrednosti gostota, korak naredil povprečje vseh 1000 poskusov. Vrednost gostote sem spremenjal po 0.006.



Graf 15: Odvisnost oddaljenosti od gostote in števila korakov (200)

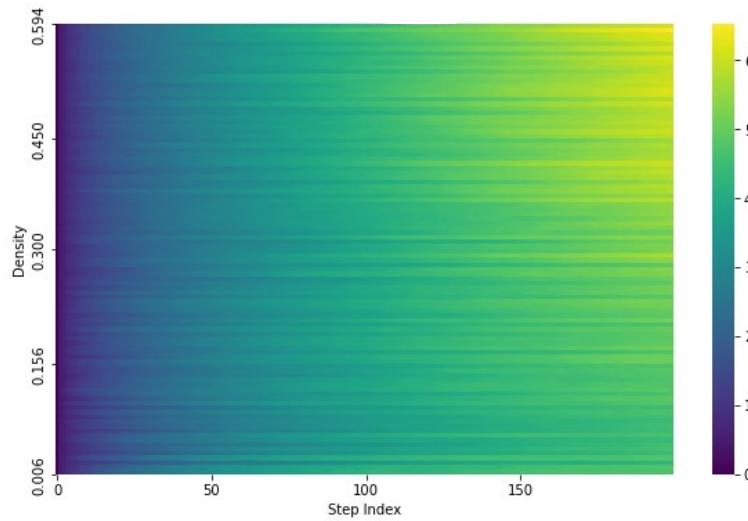
Lepo je razvidno, da se oddaljenost povečuje s številom korakov ne glede na gostoto. Pri nižji gostoti, kjer ima več prostora za premik, torej je manjša verjetnost, da je delec prisiljen obrniti smer, je oddaljenost večja. Dolžina koraka je bila nastavljena na 0.5, torej na polmer krogov. Nato sem povečal število korakov, da bi preveril ali se ploskev drastično spremeni.



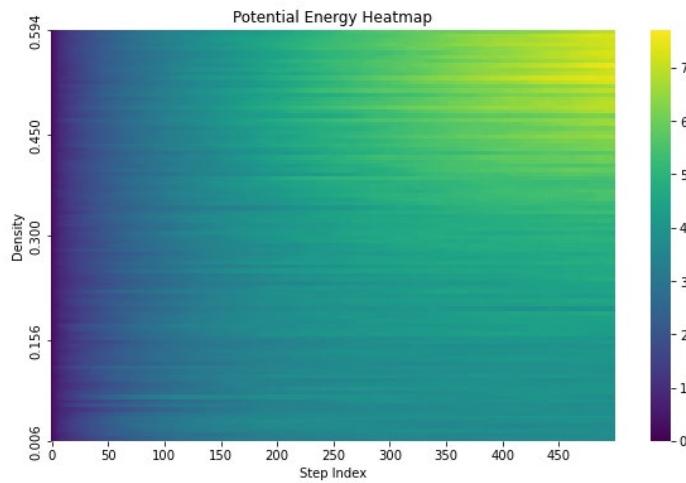
Graf 16: Odvisnost oddaljenosti od gostote in števila korakov (500)

Pri večjem številu korakov se bolj izrazito pozna vpliv gostote na oddaljenost.

Obe odvisnosti sem predstavil tudi kot topotni karti za lažjo preglednost.

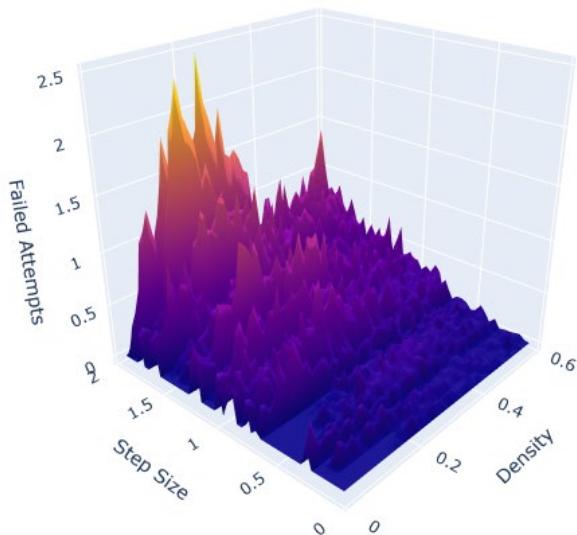


Graf 17: Odvisnost oddaljenosti od gostote in števila korakov (200)

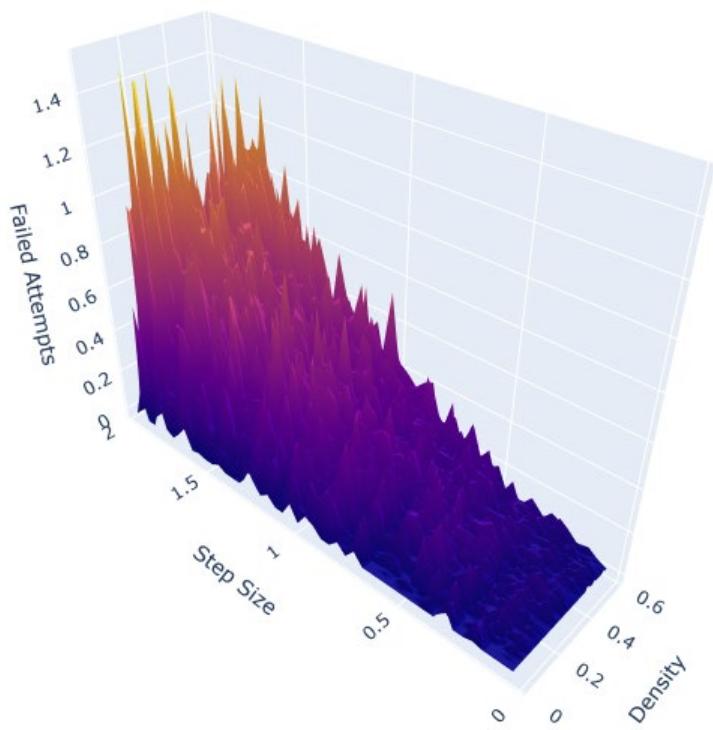


Graf 18: Odvisnost oddaljenosti od gostote in števila korakov (500)

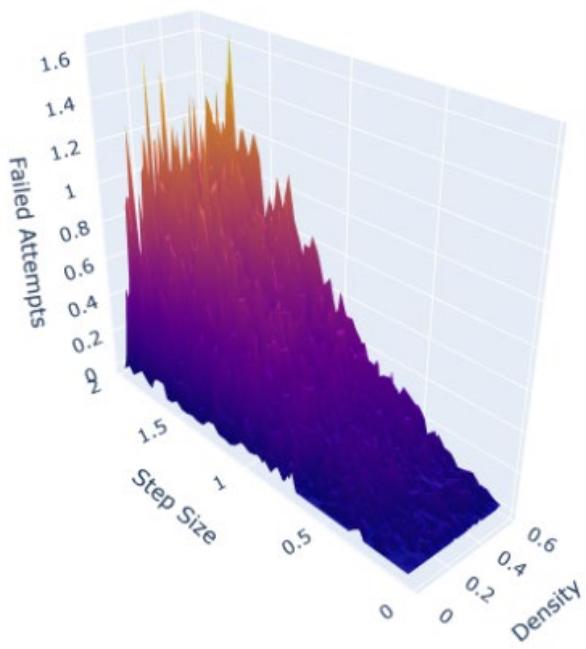
Naredil sem še prelet odvisnosti števila neuspešnih korakov od gostote, števila korakov in dolžine koraka. V tem primeru sem naredil manjši prelet, le 50 vrednosti gostot, 50 vrednosti dolžine koraka in 250 korakov, ker je bilo že to veliko datotek. Za vsako vrednost gostote in dolžine koraka sem naredil 500 ponovitev hoje in povračil število neuspešnih. Tu je zanimivo, da ker je v veliko primerih korak v prvo uspešen se v povprečju število neuspešnih močno zmanjša. Nikoli nisem naletel na problem, kjer ne bi bil možen korak, saj tudi naključna razporeditev delcev zasede le približno 55% prostora. Grafično ne morem prikazati 4 dimenzionalnega grafa zato sem vzelo ploskve števila neuspešnih v odvisnosti od dolžine koraka in gostote pri določenem zaporednem koraku.



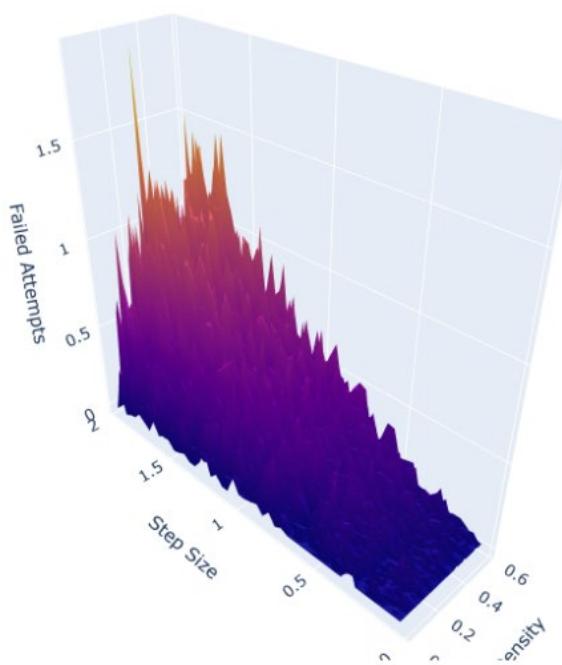
Graf 19: Število neuspešnih pri 1. koraku



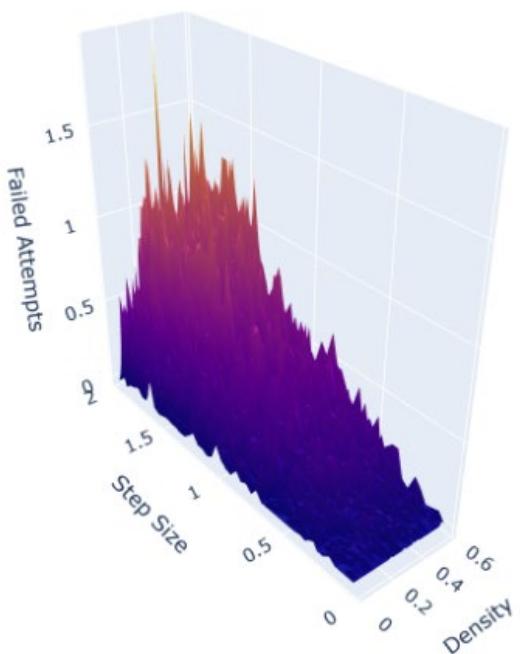
Graf 20: Število neuspešnih pri 10. koraku



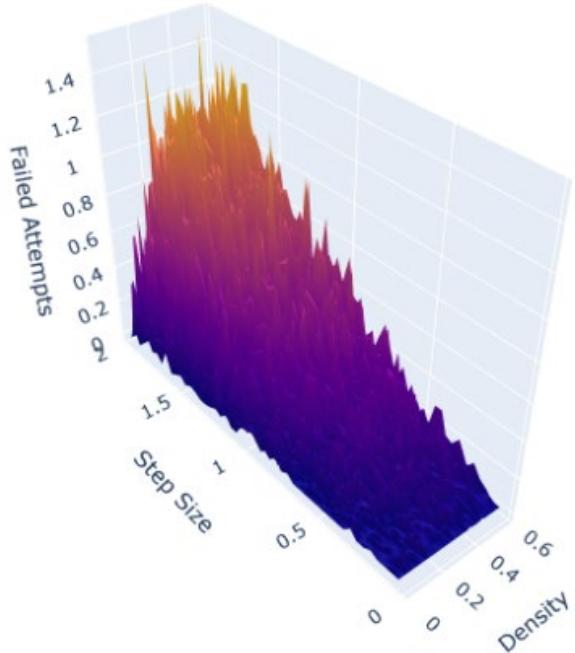
Graf 21: Število neuspešnih pri 20. koraku



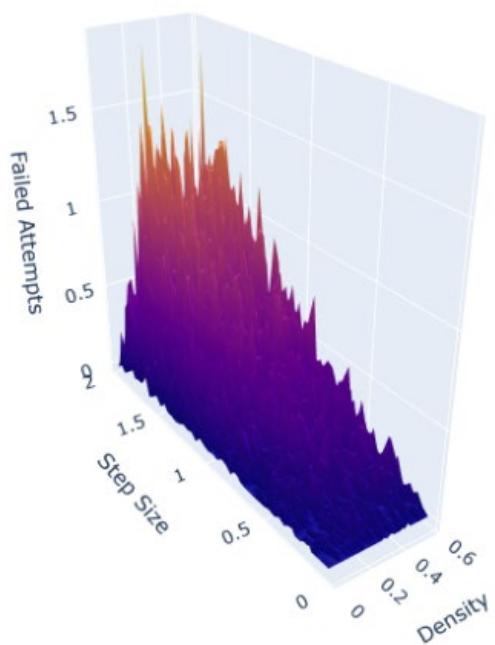
Graf 22: Število neuspešnih pri 30. koraku



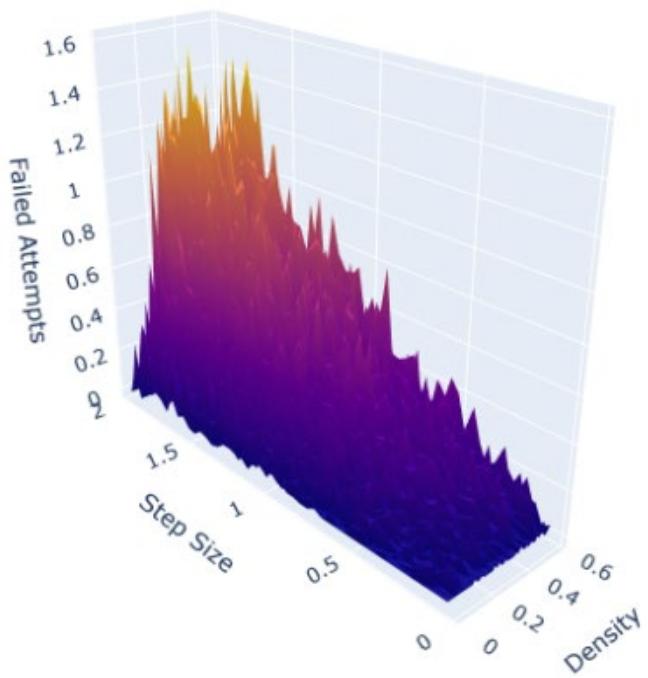
Graf 23: Število neuspešnih pri 40. koraku



Graf 24: Število neuspešnih pri 50. koraku



Graf 25: Število neuspešnih pri 100. koraku



Graf 26: Število neuspešnih pri 200. koraku

Število neuspešnih je večje pri večjih gostotah in večjih dolžinah korakov, kar je v skladu s pričakovanji. Zanimivo je, da se veliko število neuspešnih poskusov pojavi pri najdaljšem izbranem koraku in manjši gostoti. To se zgodi, ker so krogi dovolj neredko postavljeni, da so ravno na pravšnjih razdaljah, kjer blokirajo daljše zaporedne korake.