

Углубленный курс информатики

Численные методы решения систем обыкновенных
дифференциальных уравнений
на примере кинетики химических реакций



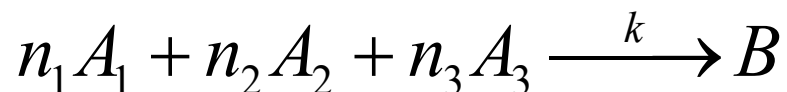
Чузлов Вячеслав Алексеевич

к.т.н., доцент ОХИ ИШПР

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

- Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Пусть дана схема химической реакции:



Скорость данной реакции можно выразить:

$$r = k \cdot [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot [A_3]^{n_3}$$

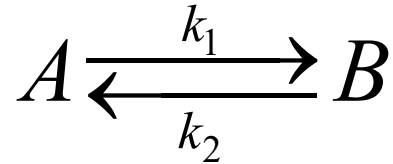
где k – константа скорости химической реакции; C_{A1} , C_{A2} , C_{A3} , C_B – концентрации веществ (моль/л), участвующих в химической реакции, n_1 , n_2 , n_3 – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Изменение концентрации каждого компонента во времени:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{A_1}}{\partial t} = -n_1 \cdot r \\ \frac{\partial C_{A_2}}{\partial t} = -n_2 \cdot r \\ \frac{\partial C_{A_3}}{\partial t} = -n_3 \cdot r \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = r \end{array} \right.$$

ПРИМЕР

- Пусть дана схема химической реакции:



$$r_1 = k_1 \cdot C_A \quad r_2 = k_2 \cdot C_B$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_A}{\partial t} = -r_1 + r_2 \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = r_1 - r_2 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Константы скоростей реакций:} \\ k_1 = 0.85 \\ k_2 = 0.1 \\ C_A, C_B - \text{концентрации компонентов А и В} \end{array}$$

Необходимо определить изменение концентраций каждого компонента по времени методами Эйлера и Рунге-Кутты на отрезке $[0; 1]$ с шагом $h = 0.1$.

Начальные условия: $C_A(0) = 1$ (моль / л); $C_B(0) = 0$ (моль / л).

МЕТОД ЭЙЛЕРА

Формула Эйлера:

$$\begin{cases} y_{(i+1),1} = y_{i,1} + h \cdot f_1(x_i, y_{i,1}, y_{i,2}) \\ y_{(i+1),2} = y_{i,2} + h \cdot f_2(x_i, y_{i,1}, y_{i,2}) \\ x_{i+1} = x_i + h \end{cases}$$

где h – шаг вычисления;

$f(x_i, y_{i,j})$ – правая часть дифференциального уравнения

РЕАЛИЗАЦИЯ

```
function equations(time: real; c,
                  k: array of real): array of real;

begin
    result := ArrFill(c.Length, 0.0);
    result[0] := -k[0] * c[0] + k[1] * c[1];
    result[1] := k[0] * c[0] - k[1] * c[1];
end;

function Euler(f: function(time: real; c,
                          k: array of real): array of real;
              time, c0, k: array of real;
              h: real): array of array of real;

begin
    var count := Trunc((time[1] - time[0]) / h) + 1;
    SetLength(result, count);
    for var i := 0 to result.High do
        SetLength(result[i], c0.Length);

    var t := time[0];
    result[0] := c0;
    for var i := 1 to count-1 do
        begin
            var right_parts := f(t, result[i-1], k);
            for var j := 0 to result[i].High do
                result[i][j] := result[i-1][j] + h * right_parts[j];
            t += h
        end;
    end;
end;
```

```
begin
    var time := Arr(0.0, 1.0);
    var c0 := Arr(1.0, 0.0);
    var k := Arr(0.85, 0.1);
    var c := Euler(equations, time, c0, k, 0.1);

    for var i := 0 to c.High do
        begin
            for var j := 0 to c[i].High do
                write(c[i][j]:8:4);
            writeln
        end;
    end.
```

1.0000	0.0000
0.9150	0.0850
0.8381	0.1619
0.7685	0.2315
0.7055	0.2945
0.6484	0.3516
0.5968	0.4032
0.5501	0.4499
0.5079	0.4921
0.4696	0.5304
0.4350	0.5650

$$\begin{cases} y_{(i+1),1} = y_{i,1} + (k_{11} + 2 \cdot k_{21} + 2 \cdot k_{31} + k_{41}) \cdot h / 6 \\ y_{(i+1),2} = y_{i,2} + (k_{12} + 2 \cdot k_{22} + 2 \cdot k_{32} + k_{42}) \cdot h / 6 \\ x_{i+1} = x_i + h \end{cases}$$

$$k_{11} = f_1(x, y_1, y_2)$$

$$k_{12} = f_2(x, y_1, y_2)$$

$$k_{21} = f_1(x + h/2, y_1 + k_{11} \cdot h/2, y_2 + k_{12} \cdot h/2)$$

$$k_{22} = f_2(x + h/2, y_1 + k_{11} \cdot h/2, y_2 + k_{12} \cdot h/2)$$

$$k_{31} = f_1(x + h/2, y_1 + k_{21} \cdot h/2, y_2 + k_{22} \cdot h/2)$$

$$k_{32} = f_2(x + h/2, y_1 + k_{21} \cdot h/2, y_2 + k_{22} \cdot h/2)$$

$$k_{41} = f_1(x + h, y_1 + k_{31}, y_2 + k_{32})$$

$$k_{42} = f_2(x + h, y_1 + k_{31}, y_2 + k_{32})$$

где h – шаг вычисления;

$f(x_i, y_{i,j})$ – правая часть дифференциального уравнения

РЕАЛИЗАЦИЯ

```
function equations(time: real; c,
                  k: array of real): array of real;
begin
    result := ArrFill(c.Length, 0.0);
    result[0] := -k[0] * c[0] + k[1] * c[1];
    result[1] := k[0] * c[0] - k[1] * c[1]
end;

function RK(f: function(time: real; c,
                        k: array of real): array of real;
            time, c0, k: array of real;
            h: real): array of array of real;

    function sum(a: real;
                arr1, arr2: array of real): array of real;
    begin
        result := ArrFill(arr1.Length, 0.0);
        for var i := 0 to result.High do
            result[i] += arr1[i] + a * arr2[i]
        end;
    end;

begin
    var count := Trunc((time[^1] - time[0]) / h) + 1;
    SetLength(result, count);
    for var i := 0 to result.High do
        SetLength(result[i], c0.Length);
```

```
    var t := time[0];
    var k1, k2, k3, k4: array of real;
    result[0] := c0;
    for var i := 1 to count-1 do
        begin
            k1 := f(t, result[i-1], k);
            k2 := f(t + h / 2,
                    sum(h / 2, result[i-1], k1), k);
            k3 := f(t + h / 2,
                    sum(h / 2, result[i-1], k2), k);
            k4 := f(t + h, sum(h, result[i-1], k3), k);

            for var j := 0 to result[i].High do
                result[i][j] := result[i-1][j] + h / 6 *
                    (k1[j] + 2 * k2[j] + 2 * k3[j] + k4[j]);
            end;

            t += h
        end;
    end;
```

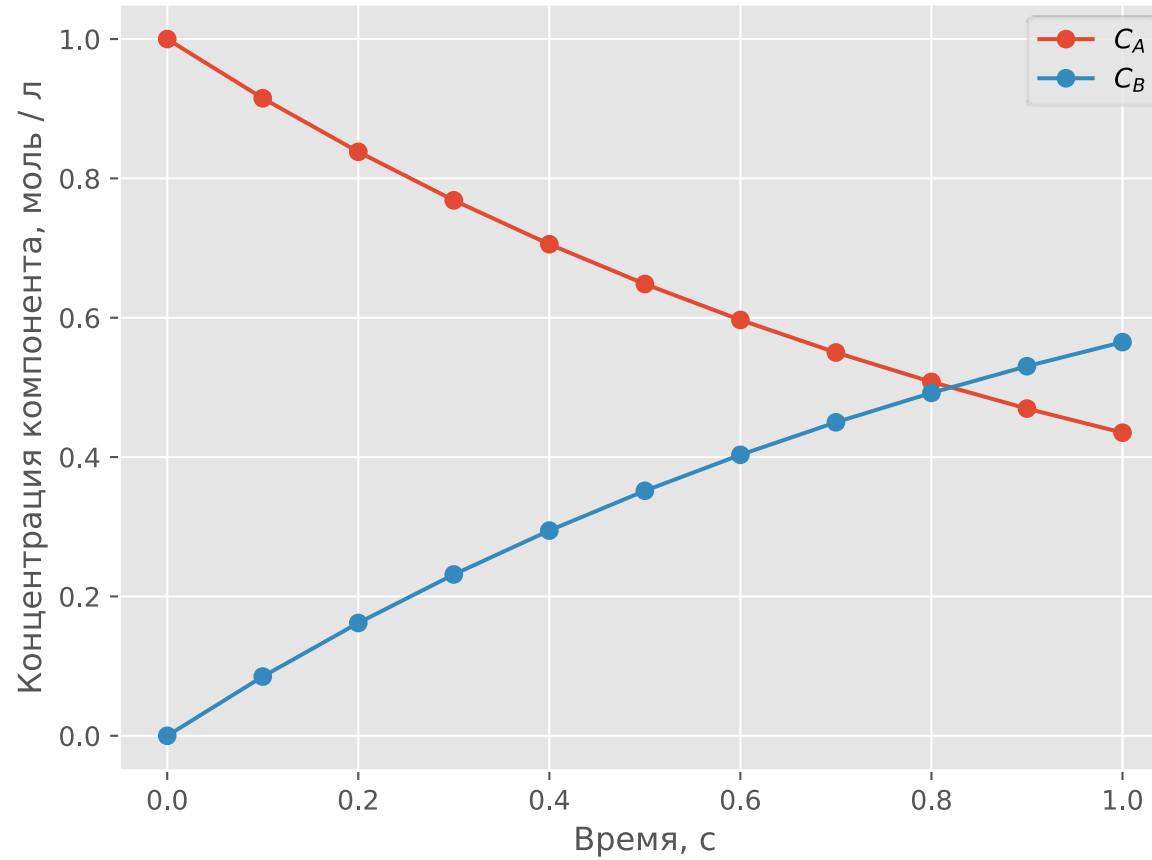
```
begin
  var time := Arr(0.0, 1.0);
  var c0 := Arr(1.0, 0.0);
  var k := Arr(0.85, 0.1);
  var c := RK(equations, time, c0, k, 0.1);

  for var i := 0 to c.High do
    begin
      for var j := 0 to c[i].High do
        write(c[i][j]:8:4);
        writeln
      end;
    end.
end.
```

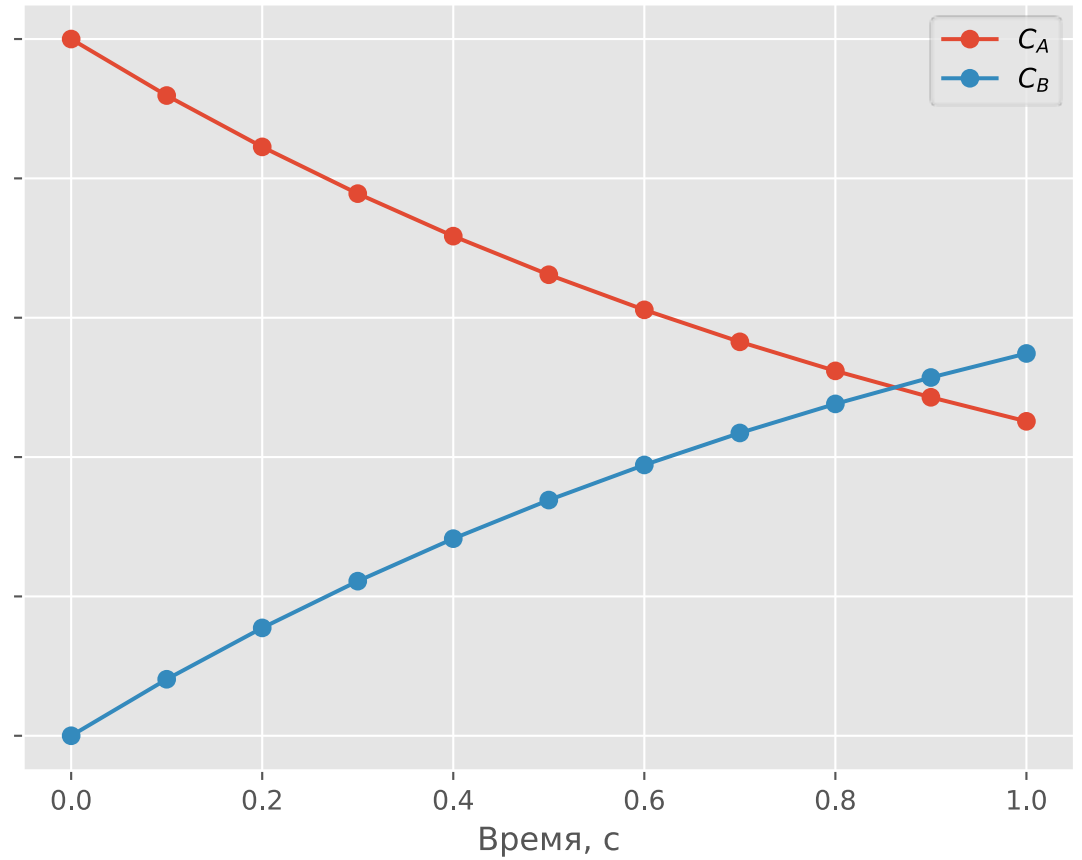
```
1.0000  0.0000
0.9189  0.0811
0.8452  0.1548
0.7781  0.2219
0.7171  0.2829
0.6617  0.3383
0.6113  0.3887
0.5654  0.4346
0.5237  0.4763
0.4858  0.5142
0.4513  0.5487
```


Изменение концентрации компонентов по времени

Метод Эйлера

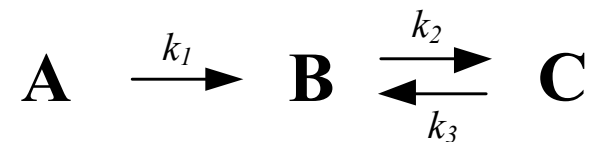


Метод Рунге-Кутты



Задание 1

Дана схема химических превращений:



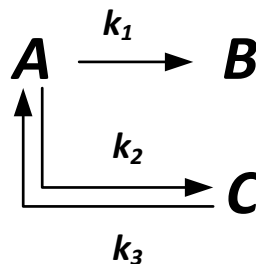
$$\begin{aligned} C_{A0} &= 0.8 \text{ (моль/л);} & k_1 &= 0.6 \text{ (с}^{-1}\text{);} \\ C_{B0} &= 0.2 \text{ (моль/л);} & k_2 &= 0.26 \text{ (с}^{-1}\text{);} \\ C_{C0} &= 0.0 \text{ (моль/л).} & k_3 &= 0.1 \text{ (с}^{-1}\text{).} \end{aligned}$$

Решите систему дифференциальных уравнений изменения концентраций веществ во времени методами Эйлера и Рунге-Кутты на отрезке $[0; 2]$ с шагом $h = 0.1$. По результатам расчетов постройте зависимость $C(t)$ для каждого компонента в MS Office Excel.

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B + k_3 C_C \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_3 C_C \end{cases}$$

Задание 2

Дана схема химических превращений:



$$C_{A0} = 0.7 \text{ (моль/л)}$$

$$k_1 = 0.21 \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

$$C_{B0} = 0.0 \text{ (моль/л)}$$

$$k_2 = 0.12 \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

$$C_{C0} = 0.0 \text{ (моль/л)}$$

$$k_3 = 0.18 \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A + k_3 C_C \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A - k_3 C_C \end{cases}$$

Решите систему дифференциальных уравнений изменения концентраций веществ во времени методами Эйлера и Рунге-Кутты на отрезке $[0; 10]$ с шагом $h = 1$. Определите значение степени превращения компонента А на каждом отрезке времени. Степень превращения вещества А определяется по следующей формуле:

$$\chi = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \right) \cdot 100\%$$


Дополнительно по желанию:


Определите значение времени t , при котором степень превращения вещества А превысит 98 %.


КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЧУЗЛОВ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСЕЕВИЧ

к.т.н., доцент ОХИ ИШПР

 Учебный корпус №2, ауд. 136

 +7-962-782-66-15

 chuva@tpu.ru