

Рассчитать концентрацию веществ в кинетической схеме Робертсона $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, B + C \xrightarrow{k_3} A + C$, $k_1 = 0.04, k_2 = 3 \cdot 10^7, k_3 = 10^4$ в интервале времени 0-10⁵. Получить в символьном виде выражения для якобиана и собственных значений этой системы дифференциальных уравнений.

Обычно для решения учебных ДУ можно использовать любой из методов, реализованных в Mathcad: Рунге-Кутта 4-го порядка с фиксированным и адаптивным шагом (rkfixed, Rkadapt), Адамса (Adams), Булирша-Штера (Bulstoer). Однако имеется класс так называемых жестких (stiff) систем ДУ (СДУ), для которых стандартные методы практически неприменимы, поскольку решение оказывается устойчивым, только при исключительно малом значении шага численного метода. Для этих систем разработаны специальные алгоритмы: обратного дифференцирования (BDF), Радо 5-го порядка (Radau), Булирша-Штера для жестких систем (Stiffb), Розенброка (Stiffir).

Строгое определение жесткой СДУ выглядит довольно сложно. Для нас будет достаточно следующего: СДУ является жесткой, если собственные значения матрицы Якоби $J_{ij}(C)$ правых частей ДУ λ_i такие, что $\text{Re}(\lambda_i) < 0, |\text{Im}(\lambda_i)| < |\text{Re}(\lambda_i)|$ и $\max|\lambda_i|/\min|\lambda_i| \gg 1$.

Напомним, что Якобианом системы уравнений

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{dy_0}{dt} \\ \frac{dy_1}{dt} \\ \frac{dy_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_0(x_0, x_1, x_2) \\ f_1(x_0, x_1, x_2) \\ f_2(x_0, x_1, x_2) \end{pmatrix} \quad \text{называется матрица}$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_0(\mathbf{x})}{\partial x_0} & \frac{\partial f_0(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_0(\mathbf{x})}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_0} & \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2(\mathbf{x})}{\partial x_0} & \frac{\partial f_2(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(\mathbf{x})}{\partial x_2} \end{bmatrix}$$

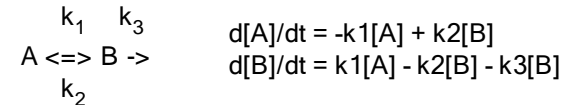
Например, для системы

$$\begin{pmatrix} \frac{dC_0}{dt} \\ \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{00}C_0 + a_{01}C_1 + a_{02}C_2 \\ a_{10}C_0 + a_{11}C_1 + a_{12}C_2 \\ a_{20}C_0 + a_{21}C_1 + a_{22}C_2 \end{pmatrix} \quad \text{Якобиан имеет вид}$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$$

Практические задачи химической кинетики обычно как раз являются жесткими из-за того, что константы скорости различных стадий часто различаются на несколько порядков. Несмотря на то, что в системе быстро устанавливается квазиравновесие за время $\tau \sim 1/\max|\lambda_i|$ и дальнейшее изменение концентраций происходит за время $T \sim 1/\min|\lambda_i|$ при использовании обычных методов все равно необходимо использовать шаг по времени $\sim \tau$.

Для начала в качестве простейшего примера возьмем кинетическую схему предыдущей задачи



В Mathcad существуют специальные функции для вычисления матрицы Якоби и собственных значений:

$$J(t, C) := \text{Jacob} \left[\begin{bmatrix} -k_1 \cdot C_0 + k_2 \cdot C_1 \\ k_1 \cdot C_0 - (k_2 + k_3) \cdot C_1 \end{bmatrix}, C \right] \rightarrow \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -k_2 - k_3 \end{pmatrix}$$

$$\lambda(k_1, k_2, k_3) := \text{eigenvals}(J(t, C)) \rightarrow \left(\begin{array}{c} \frac{k_1}{2} - \frac{k_2}{2} - \frac{k_3}{2} - \frac{\sqrt{k_1^2 + 2 \cdot k_1 \cdot k_2 - 2 \cdot k_1 \cdot k_3 + k_2^2 + 2 \cdot k_2 \cdot k_3 + k_3^2}}{2} \\ \frac{\sqrt{k_1^2 + 2 \cdot k_1 \cdot k_2 - 2 \cdot k_1 \cdot k_3 + k_2^2 + 2 \cdot k_2 \cdot k_3 + k_3^2}}{2} - \frac{k_2}{2} - \frac{k_3}{2} - \frac{k_1}{2} \end{array} \right)$$

Теперь зададим параметры и проведем расчет.

$$k_1 := 20000 \quad k_3 := 1 \\ k_2 := 10000$$

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -k_1 \cdot C_0 + k_2 \cdot C_1 \\ k_1 \cdot C_0 - (k_2 + k_3) \cdot C_1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} C_0 - [A] \\ C_1 - [B] \end{array} \quad C_0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$t_0 := 0 \quad t_1 := 20 \quad N_{\text{ww}} := 215419 \quad dt_{\text{ww}} := \frac{t_1}{N} = 9.284232 \times 10^{-5}$$

$$R_{\text{ww}} := \text{rkfixed}(C_0, t_0, t_1, N, D)$$

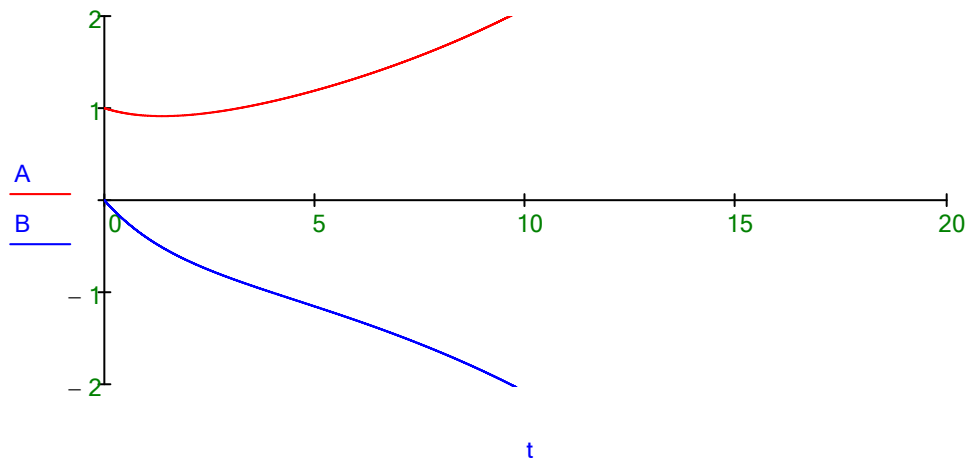
$$t := R_{\text{ww}}^{(0)}$$

$$A_{\text{ww}} := R_{\text{ww}}^{(1)} \quad B := R_{\text{ww}}^{(2)}$$

$$\lambda(k_1, k_2, k_3) = \begin{pmatrix} -3.000033 \times 10^4 \\ -0.666659 \end{pmatrix} \quad \frac{1}{\lambda(k_1, k_2, k_3)} = \begin{pmatrix} -3.333296 \times 10^{-5} \\ -1.500017 \end{pmatrix}$$

Можно убедиться, что только при шаге по времени $dt < \sim 3/\max|\lambda_i|$ метод Рунге-Кутты 4-го порядка с фиксированным шагом дает правильный результат.

Другие, не предназначенные для решения жестких систем методы, тем не менее, справляются с данной задачей гораздо лучше (возможно благодаря переменному шагу интегрирования). Однако нет гарантии, что они столь же успешно (отсутствие расходимости, скорость счета) будут работать для других систем жестких СДУ.



```

R := Rkadapt(C0, t0, t1, N, D)
R := rkfixed(C0, t0, t1, N, D)
R := Bulstoer(C0, t0, t1, N, D)
R := Adams(C0, t0, t1, N, D, 10-12)

```

Использование функций для решения жестких систем, продемонстрируем на примере СДУ Робертсона (1966).

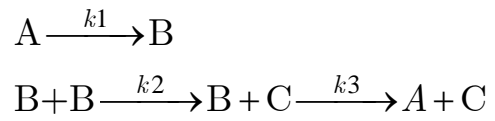
$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_3 BC$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B^2 - k_3 BC$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B^2$$

где
 $k_1 = 0.04$
 $k_2 = 3 \cdot 10^7$
 $k_3 = 10^4$
 $t = [0; 10^{11}]$

Она уже стала классической и используется как тестовая для проверки эффективности и точности различных методов решения СДУ. Эта СДУ моделирует автокаталитическую реакцию, протекающую по следующей схеме:



Ниже определим правые части СДУ, матрицу Якоби (J), матрицу AJ размерности n; n+1 образованную добавлением слева к матрице Якоби столбца частных производных по t правых частей СДУ, которая необходима для некоторых методов решающих жесткие СДУ, а также собственные числа СДУ сначала в символьном виде, а затем в численном.

$$\text{Sys}(t, x) := \begin{bmatrix} -k_1 \cdot x_0 + k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ k_1 \cdot x_0 - k_2 \cdot (x_1)^2 - k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ k_2 \cdot (x_1)^2 \end{bmatrix}$$

$$J(t, x) := \text{Jacob}(\text{Sys}(t, x), x) \rightarrow \begin{pmatrix} -k_1 & k_3 \cdot x_2 & k_3 \cdot x_1 \\ k_1 & -2 \cdot k_2 \cdot x_1 - k_3 \cdot x_2 & -k_3 \cdot x_1 \\ 0 & 2 \cdot k_2 \cdot x_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\lambda J(t, \mathbf{x}) := \text{augment}(\text{Jacob}(\text{Sys}(t, \mathbf{x}), t), \text{Jacob}(\text{Sys}(t, \mathbf{x}), \mathbf{x})) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -k_1 & k_3 \cdot x_2 & k_3 \cdot x_1 \\ 0 & k_1 & -2 \cdot k_2 \cdot x_1 - k_3 \cdot x_2 & -k_3 \cdot x_1 \\ 0 & 0 & 2 \cdot k_2 \cdot x_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_{\text{min}}(k_1, k_2, k_3, \mathbf{x}) := \text{eigenvals}(J(t, \mathbf{x})) \text{ simplify} \rightarrow \begin{bmatrix} -\frac{k_1}{2} - k_2 \cdot x_1 - \frac{k_3 \cdot x_2}{2} - \frac{\sqrt{k_1^2 - 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot x_1 + 2 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot x_2 + 4 \cdot k_2^2 \cdot (x_1)^2 - 8 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot (x_1)^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + k_3^2 \cdot (x_2)^2}}{2} \\ \frac{\sqrt{k_1^2 - 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot x_1 + 2 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot x_2 + 4 \cdot k_2^2 \cdot (x_1)^2 - 8 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot (x_1)^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + k_3^2 \cdot (x_2)^2}}{2} \\ 0 \end{bmatrix} - k_2 \cdot x_1 - \frac{k_3 \cdot x_2}{2} - \frac{k_1}{2}$$

В данном случае $\min|\lambda_i| = 0$, т.е. задача является "очень" жесткой.

Теперь можно перейти непосредственно к расчету СДУ с использованием конкретных значений констант скоростей и начальных концентраций

Константы скорости:

$$k_1 := 0.04 \quad k_2 := 3 \cdot 10^7 \quad k_3 := 10^4$$

$$C0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{- вектор начальных концентраций} \\ 0 \text{ - A} \\ 1 \text{ - B} \\ 2 \text{ - X} \end{array}$$

$$\text{Sys}(t, \mathbf{x}) := \begin{bmatrix} -k_1 \cdot x_0 + k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ k_1 \cdot x_0 - k_2 \cdot (x_1)^2 - k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ k_2 \cdot (x_1)^2 \end{bmatrix} \quad \text{- правые части СДУ}$$

$$J(t, \mathbf{x}) := \begin{pmatrix} -k_1 & k_3 \cdot x_2 & k_3 \cdot x_1 \\ k_1 & -2 \cdot k_2 \cdot x_1 - k_3 \cdot x_2 & -k_3 \cdot x_1 \\ 0 & 2 \cdot k_2 \cdot x_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$AJ(t, \mathbf{x}) := \begin{pmatrix} 0 & -k_1 & k_3 \cdot x_2 & k_3 \cdot x_1 \\ 0 & k_1 & -2 \cdot k_2 \cdot x_1 - k_3 \cdot x_2 & -k_3 \cdot x_1 \\ 0 & 0 & 2 \cdot k_2 \cdot x_1 & 0 \end{pmatrix}$$

(Используется в функциях BDF, Radau)

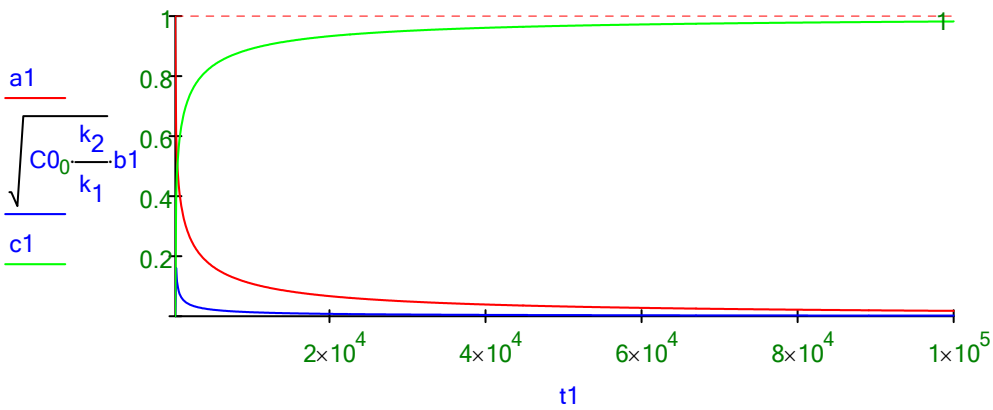
(Используется в функциях Stiff, Stiffb)

$$tb := 0 \quad te := 1 \cdot 10^5 \quad N_{\text{w}} := 900 \quad \frac{te}{N} = 111.111111$$

$$M1 := \text{Radau}(C0, tb, te, N, \text{Sys}, J, 10^{-8})$$

$$M1 := \text{Stiffb}(C0, tb, te, N, \text{Sys}, AJ) \blacksquare$$

$$t1_{\text{min}} := M1^{(0)} \quad a1 := M1^{(1)} \quad b1 := M1^{(2)} \quad c1 := M1^{(3)}$$

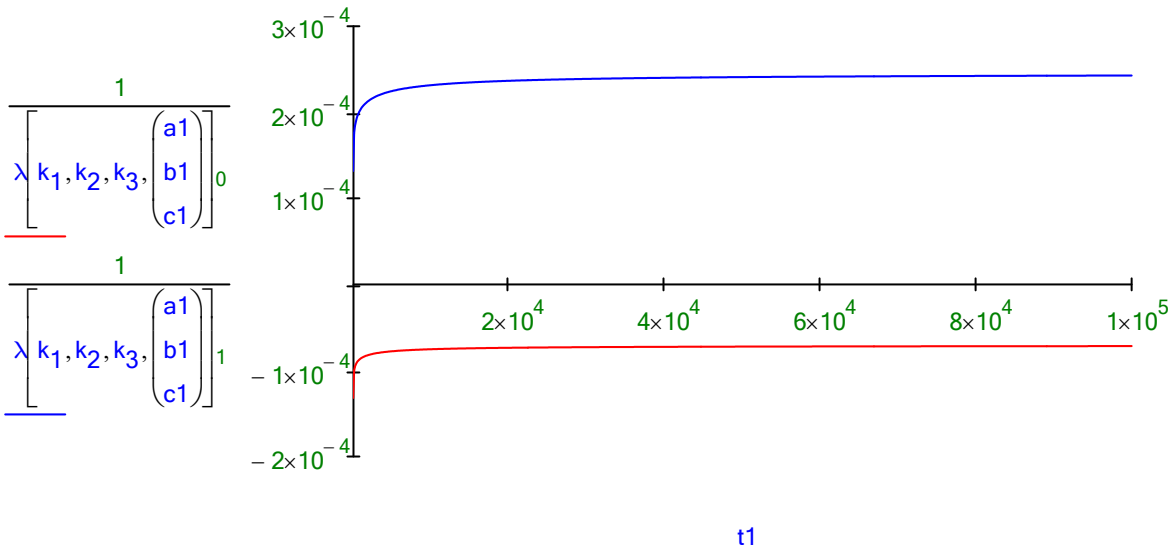


Обратите внимание на то, что концентрация вещества В на графике построена с

$$\text{коэффициентом } \left(\frac{[A] \cdot k_2}{k_1} \right)^{1/2} = \sqrt{C_{00} \cdot \frac{k_2}{k_1}} = 2.738613 \times 10^4, \text{ соответствующим}$$

квазистационарной концентрации В при $t=0$: $\frac{dB}{dt}|_{(t=0)} = k_1 \cdot [A]_0 - k_2 \cdot [B]_0^2 = 0$

Зависимость численных значений собственных чисел СДУ от времени:



$1/\max|\text{Re}(\lambda_i)|$ определяет характерный шаг по времени, который необходимо использовать при решении данной СДУ явными методами. Видно, что он должен

быть достаточно малым на протяжении всего диапазона t . В данном случае интервал $[0, t_e]$ пришлось бы разбить на $\sim 10^9$ точек! Для методов же BDF, Radau, Stiffb, Stiffr при той же точности решения достаточно всего 10^2 точек.