Linjär algebra och numerisk analys, 2018

Bonusuppgift nummer 6: Reaktionskinetik och styva problem, maximalt 4 bonuspoäng

En kemisk reaktion där ett ämne A reagerar med ett ämne B och bildar produkten P i förhållande 1:2:2 kan beskrivas med följande reaktionsformel:

$$\mathrm{A} + 2\mathrm{B} \longrightarrow 2\mathrm{P}. \tag{R}$$

Ett konkret exempel: Vatten, H_2O, bildas ur syrgas, O_2, och vätgas, H_2, enligt:

$$O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O.$$

Man är ofta i dessa sammanhang intresserad av att studera hur en kemisk reaktion utvecklar sig med tiden. Studiet av detta kallas (kemisk) reaktionskinetik och är relaterat till ordinära differentialekvationer.

För reaktionen (R) ovan skulle man kunna formulera följande uttryck för reaktionshastigheten r_{R}:

$$r_{\mathrm{R}} = k_{\mathrm{R}} c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}^2,$$

där c_{A} och c_{B} står för koncentrationer av ämnena A respektive B och k_{R} är en så kallad hastighetskonstant (specifik för denna reaktion, eventuellt beroende på temperatur) som återspeglar sannolikheten att en enhet av ämne A träffar på två enheter av ämne B på ett sådant sätt att de kan slås ihop till P.

Reaktionshastigheten r_{R} är relaterad till halterna av ämnena A, B och P enligt följande system av ordinära differentialekvationer:

$$\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt} = -r_{\mathrm{R}} \qquad \text{(Ämne A förbrukas med hastighet } r_{\mathrm{R}}\text{)}$$

$$\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt} = -2r_{\mathrm{R}} \qquad \text{(Ämne B förbrukas dubbelt så snabbt som ämne A,}$$

eftersom det krävs två enheter av ämne B för varje enhet av ämne A som förbrukas.)

$$\frac{dc_P}{dt} = 2r_{\mathrm{R}} \qquad \text{(Ämne P bildas med samma hastighet som ämne B förbrukas).}$$

Det ovanstående kan generaliseras till en reaktion där ämnen $\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_n$ reagerar och bildar ämnen $\mathrm{X}_{n+1}, \ldots, \mathrm{X}_m$ i förhållanden $\nu_1 : \cdots : \nu_m$ enligt

$$\nu_1 \mathrm{X}_1 + \cdots + \nu_n \mathrm{X}_n \longrightarrow \nu_{n+1} \mathrm{X}_{n+1} + \cdots + \nu_m \mathrm{X}_m \tag{R'}$$

med motsvarande reaktionshastighet

$$r_{\mathrm{R}'} = k_{\mathrm{R}'} x_1^{\nu_1} \cdots x_n^{\nu_n},$$

där x_i är koncentrationen av ämne X_i, $i = 1, \ldots, m$. Detta ger oss ett motsvarande system av differentialekvationer där

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= -\nu_i r_{\mathrm{R}'}, && i = 1, \ldots, n, \\ \frac{dx_i}{dt} &= \nu_i r_{\mathrm{R}'}, && i = n+1, \ldots, m. \end{aligned}$$

Om ett ämne skulle delta i flera reaktioner samtidigt kommer det att förbrukas eller bildas med en nettohastighet som ges av summan av hastigheterna för de enskilda reaktionerna. Vi illustrerar detta med följande exempel:

Betrakta ett ämne A som ingår i följande två reaktioner

$$\begin{aligned} &\text{(I)} && 2\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}, \\ &\text{(II)} && \mathrm{C} + \mathrm{D} \longrightarrow \mathrm{A}. \end{aligned}$$

Antag att reaktionshastigheterna för dessa reaktioner är r_{I} respektive r_{II}. Koncentrationen av ämnet A kommer då att förändras enligt

$$\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt} = -2r_{\mathrm{I}} + r_{\mathrm{II}}.$$

Detta exempel kan givetvis generaliseras till att betrakta ett eller flera ämnen som ingår i tre, fyra, fem och så vidare reaktioner.

De system av ordinära differentialekvationer som uppstår inom reaktionskinetiken utgör inte sällan så kallade styva problem (se avsnitt 10.5 i kurskompendiet). Ett sådant system är det som erhålls från följande reaktioner mellan cesium (Cs) syrgas (O_2) och kvävgas (N_2):

$$\begin{aligned} &(1) && \mathrm{O}_2^- + \mathrm{Cs}^+ \longrightarrow \mathrm{Cs} + \mathrm{O}_2, && k_1 = 5 \cdot 10^{-8}, \\ &(2) && \mathrm{Cs}^+ + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Cs}, && k_2 = 1 \cdot 10^{-12}, \\ &(3) && \mathrm{Cs} \longrightarrow \mathrm{Cs}^+ + \mathrm{e}^-, && k_3 = 3.24 \cdot 10^{-3}, \\ &(4) && \mathrm{O}_2^- \longrightarrow \mathrm{O}_2 + \mathrm{e}^-, && k_4 = 4 \cdot 10^{-1}, \\ &(5) && \mathrm{O}_2 + \mathrm{Cs} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{CsO}_2 + \mathrm{M}, && k_5 = 1 \cdot 10^{-31}, \\ &(6) && 2\mathrm{O}_2 + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{O}_2^- + \mathrm{O}_2, && k_6 = 1.24 \cdot 10^{-30}, \\ &(7) && \mathrm{O}_2 + \mathrm{e}^- + \mathrm{N}_2 \longrightarrow \mathrm{O}_2^- + \mathrm{N}_2, && k_7 = 1 \cdot 10^{-31}. \end{aligned}$$

Här är två påpekanden på sin plats: För det första så kan M i reaktion (5) vara antingen Cs, CsO_2, O_2 eller N_2, därför kan halten av M i uttrycket för reaktionshastigheten för denna reaktion tas som summan av halterna av dessa fyra ämnen. För det andra så förekommer vissa ämnen ibland på båda sidor om reaktionspilen i några av reaktionerna ovan. Till exempel står O_2 på båda sidor i reaktion (6) och N_2 på båda sidor i reaktion (7). Det betyder att allt eller något av ämnet blir kvar oförbrukat under reaktionen och således att uttrycket för reaktionshastigheten kan beräknas som tidigare, men att man för att beräkna nettoförändringen i ämnets halt måste studera *skillnaden* mellan mängden på högra och mängden på vänstra sidan.

Reaktionerna (1) - (7) har tidigare studerats just i syfte att testa lösningsmetoder för styva ODE-problem[1] och det ska också göras i denna bonusuppgift.

Uppgifter:

a. Inför lämplig notation och formulera med hjälp av exemplen och kommentarerna ovan systemet av ordinära differentialekvationer som svarar mot reaktionerna (1) - (7).

b. Lös systemet med hjälp av Matlabs `ode15s` (lämplig för styva problem). Välj absolut feltolerans 10^{-10} genom 'AbsTol' i odeset. Låt tiden variera från 0 till 1000 och använd följande startvärden:

Ämne	O_2^-	Cs^+	O_2	Cs	e^-	CsO_2	N_2
Halt	1	1	10	10	2	0	5

Rita upp hur koncentrationerna varierar som funktioner av tiden.

c. Implementera metoderna Euler framåt, Euler bakåt och trapetsmetoden för att lösa problemet. Notera att problemet inte är linjärt och att det därför är lämpligt att lösa ett ekvationssystem numeriskt för varje steg med de implicita metoderna. Välj en likformig steglängd och så många punkter som `ode15s` använde för att lösa problemet. Rita åter grafer över resultaten.

d. Som indikation på de olika metodernas noggrannhet tar vi

$$e = \|\hat{x}(1000) - x_{\text{ode15s}}(1000)\|_2,$$

där $\hat{x}(t)$ är vektorn av koncentrationer som har räknats ut av den metod som studeras och $x_{\text{ode15s}}(t)$ är det värde som `ode15s` kommer fram till (som vi här betraktar som exakt). Undersök hur stort felet e blir för metoderna i c)-uppgiften med en aktuella steglängden. Vad säger resultatet om de olika metodernas stabilitetsegenskaper?

e. Undersök hur liten steglängden behöver väljas för att Eulers framåtmetod ska bli stabil.

f. Undersök hur liten steglängd vi måste ta med de tre olika metoderna för att få ett fel $e \leq 10^{-2}$. Vad säger resultatet om de olika metodernas noggrannhet?

[1] Den intresserade hittar artikeln via: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999100966051