

**MÉTODOS NUMÉRICOS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS UN
PROBLEMA RÍGIDO EN CINÉTICA QUÍMICA**
(NUMERICAL METHODS ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS A RIGID PROBLEM IN CHEMICAL
KINETICS)

Luis A. Carrión T.¹, Edwin R. Haymacaña M.²

Resumen: En esta sección se presenta formalmente el Sistema Autónomo de Ecuaciones Diferenciales No Lineales Rígidas que se usa para describir la cinética de tres reacciones químicas elementales en paralelo que ocurren de manera simultánea. Para esto, se introducen algunos preliminares sobre las reacciones químicas y los aspectos que definen su comportamiento cinético. Posteriormente se presentará el modelo matemático completo que se deduce por medio de la Ley de Acción de Masas siguiendo muy de cerca las referencias [1] y [12]. La versión del modelo que se presenta se hará en términos de variables y constantes adimensionales como lo consideró Robertson (1966) [15]. La sección finaliza con la descripción del problema a estudiar desde el punto de vista matemático y sus aspectos cualitativos que deben ser consistentes para que pueda ser interpretado como un modelo del fenómeno cinético-químico considerado.

Palabras claves: Sistema autónomo, cinética, reacciones químicas, ley de acción de masas, Runge Kutta, ecuaciones diferenciales ordinarias.

Abstract: This section formally presents the Autonomous System of Rigid Nonlinear Differential Equations which is used to describe the kinetics of three elementary chemical reactions in parallel that occur simultaneously. Some basic contents about the chemical reactions and the aspects that define their kinetic behavior are introduced. Subsequently, the complete mathematical model that is deduced through the Law of Mass Action will be presented, following the references [1] and [12]. The version of the presented model will be made in terms of dimensionless variables and constants as considered by Robertson (1966) [15]. The section ends with the description of the problem to be studied from the mathematical point of view and its qualitative aspects that must be consistent so that it can be interpreted as a model of the considered chemical kinetic phenomenon.

Keywords: Autonomous system, kinetic, chemical reactions, law of mass action, Runge-Kutta, ordinary differential equations.

Recibido: Marzo 2018

Aceptado: Marzo 2018

1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza o en procesos diseñados y manipulados por el ser humano, unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas bajo condiciones apropiadas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, se dice que se ha llevado a cabo una reacción química [12]. Las sustancias que se transforman se les denominan reactantes y a las que se obtienen en la reacción de estos se les denominan productos. En química se estudian las reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos [13].

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción [11]. Es importante saber que el modo de expresar las leyes cinéticas (las que conducen al modelo matemático) dependen, en gran parte de: el tipo de reacción que se va efectuar y las variables que afectan a la velocidad de reacción [12]. Por esta razón, estos preliminares estarán enfocados en una introducción breve sobre la clasificación útil de las reacciones químicas, las variables que afectan a la velocidad de reacción y la manera de encontrar una relación entre la velocidad y la concentración de las especies químicas que intervienen en tales reacciones químicas.

1.1. Clasificación útil de las reacciones químicas

En la literatura especializada sobre reacciones químicas pueden encontrarse muchas maneras de clasificar las reacciones químicas (ver, por ejemplo: [2], [3], [4], [7], [8] y [20]). Sin embargo, el esquema más útil según Levenspiel (1981) [12] es que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: “sistemas homogéneos y heterogéneos”. Una reacción es homogénea si se efectúa en una fase (sólida, líquida o gaseosa), y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases (sólida-líquida, sólida-gaseosa o gaseosa-

¹Luis Carrión, Ing., Profesor de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL); (e-mail: lcarrion@espol.edu.ec)

²Edwin Haymacaña, Ing., Profesor de la Unidad Educativa Liceo los Andes (e-mail: edwr.hm@gmail.com)

líquida) para que transcurra a la velocidad que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones se tienen las catalíticas cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactivos ni productos. Estos materiales extraños, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

1.2. Definición de la velocidad de reacción

Teniendo claro el tipo de sistema a considerar y las variables que afectan su velocidad de reacción, el próximo paso es definir la expresión de tal velocidad de reacción de manera significativa y útil. Para ello los investigadores adoptan una serie de definiciones de velocidad de reacción que son equivalentes, empleando magnitudes intensivas (que no dependen de la cantidad de materia presente en el sistema) mejor que las extensivas (que dependen de la cantidad de materia presente en el sistema), seleccionando un componente i para definir la velocidad en función de este componente que se denota por r_i . Si la velocidad de cambio en el número de moles del componente i debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define del modo siguiente:

$$r_i := \alpha \frac{dN_i}{dt} \quad (1)$$

Donde α es un cociente de proporcionalidad relacionado con el escalamiento del espacio donde tiene lugar la reacción química. Esta velocidad de reacción es una función que depende del estado del sistema, es decir:

$$\alpha \frac{dN_i}{dt} := r_i = f(\text{estado del sistema}).$$

La forma de esta relación funcional f es independiente de la definición de la velocidad de reacción r_i [12]. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

1.3. Cinética de las reacciones homogéneas

Como se indicó anteriormente, en las reacciones homogéneas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase:

gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase [11]. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante [12]. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a cualquier componente i se define con el coeficiente de proporcionalidad $\alpha = 1/V$ donde V denota el volumen en el fluido reaccionante. Por tanto:

$$r_i := \frac{1}{V} \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{Por reacción}} = \frac{(\text{moles de } i \text{ que aparecen por reacción})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})} \quad (2)$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si el compuesto i aparece como producto, mientras que será negativa si i es un reactante que se está consumiendo; es decir, $-r_i$ es la velocidad de desaparición del reactante.

Es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema [13]. Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente i , se puede escribir:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} := r_i = f(\text{estado del sistema}) = f(\text{temperatura, presión, composición}).$$

Las variables: presión, temperatura y composición, son interdependientes, en el sentido de que la presión queda determinada por la temperatura y la composición de la fase. Esta interdependencia solamente es aplicable en el equilibrio; sin embargo, al no disponer de una hipótesis mejor se puede suponer que también se cumple en los sistemas que, aun no estando en equilibrio, no cambian muy rápidamente [11]. Como consecuencia, se puede escribir, sin perder generalidad que

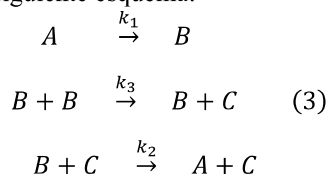
$$\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} := r_i = f(\text{composición})$$

para un sistema homogéneo junto con una relación termodinámica entre la presión y la temperatura.

2. MODELO COMPLETO

El modelo matemático que se describe a continuación ha sido considerado por muchos investigadores en el área de análisis numérico, apropiado para probar métodos numéricos diseñados en la resolución de sistemas rígidos de ecuaciones diferenciales ordinarias [5]. En este orden de ideas, Robertson (1986) en [15]

consideró como ejemplo la cinética de un sistema homogéneo de múltiples reacciones elementales, que involucra tres reactantes: A, B y C, cuyas ecuaciones estequiométricas están dadas por el siguiente esquema:



2.1. Forma matricial de las ecuaciones estequiométricas del sistema homogéneo de múltiples reacciones elementales

Aris (1988) en [1] introduce de forma matricial de N reacciones involucrando M reactantes para sistemas de reacciones simples. Con esta representación, la derivación del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que modela la cinética de tal sistema se puede derivar de manera sencilla empleando el algoritmo de Edsberg (1974) publicado en [9]; el cual además aplica la Ley de Acción de Masas de manera directa sin necesidad de tener conocimientos sólidos en química [1]. En este sentido, considerando que la reacción global se describe por N reacciones individuales involucrando un total de M sustancias químicas: G_1, \dots, G_M , entonces las ecuaciones estequiométricas pueden ser escritas en la forma:

$$\sum_{i=1}^M a_{ji} G_i \xrightarrow{k_j} \sum_{i=1}^M b_{ji} G_i, \quad j = 1, \dots, N \quad (4)$$

en donde los números enteros no negativos a_{ji} y b_{ji} son los coeficientes estequiométricos de la j-ésima reacción la cual tiene asociado una rapidez de reacción k_j . A la colección de todos los coeficientes estequiométricos se le denomina estequiometría de la reacción. Esta estequiometría describe el consumo de los reactantes y la formación de los productos en el sistema.

Para el esquema (3) se tiene que: $N = 3$ reacciones individuales, y se involucran los $M = 3$ reactantes: $G_1 = A$, $G_2 = B$ y $G_3 = C$. Es fácil ver que las matrices de coeficientes a_{ji} y b_{ji} son:

$$\bar{A}^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \bar{B}^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

respectivamente. Así que la representación matricial del esquema (3) es:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \xrightarrow[k_3]{k_1} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}, \quad (5)$$

que, de manera compacta, definiendo el vector $G = (A, B, C)^T$, se expresa de forma simple

$$\bar{A}^T G \xrightarrow{k} \bar{B}^T G, \quad (6)$$

donde $k = (k_1, k_2, k_3)^T$

2.2 Transformación del sistema de ecuaciones estequiométricos al sistema de ecuaciones diferenciales

Edsberg (1974) en [9] proporciona un algoritmo para transformar el sistema matricial de ecuaciones estequiométricas del tipo dada por (6) en un sistema de ecuaciones diferenciales que representan la Ley de Acción de Masas. Para encontrar esto, se introducen las concentraciones de los reactante (número de moles por unidad de volumen) G_i en el tiempo t mediante la notación $N_i/V = u_i = u_i(t)$ y se organizan en un vector de tamaño M : $u = (u_1, \dots, u_M)^T$. Las ecuaciones diferenciales están dadas en forma vectorial por:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \bar{C} p, \\ u(0) &= u_0, \end{aligned} \quad (7)$$

Donde el vector de las condiciones iniciales u_0 está dado por el problema cinético-químico en sí. La matriz \bar{C} de tamaño $M \times N$ y el vector p de tamaño N están definidos como sigue: Los elementos c_{ij} de la matriz indican la generación neta del reactante G_i en la j-ésima reacción, esto es:

$$c_{ij} = (b_{ij} - a_{ij})^T; \quad (8)$$

Estos coeficientes c_{ij} son llamados coeficientes estequiométricos generalizados [9], ya que pueden ser enteros positivos o negativos, donde el signo indicará la generación neta o el consumo neto respectivamente. Por otro lado, los elementos del vector p modelan la velocidad de las reacciones. La j-ésima reacción, depende de la rapidez de reacción (en el lado izquierdo de la flecha), teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos. Por lo tanto, cada componente del vector p viene dada por:

$$p_j = k_j \prod_{i=1}^M u_i^{a_{ji}} \quad (9)$$

Aplicando el algoritmo al sistema estequiométrico matricial (5) se tiene que

$$\bar{c} = (\bar{B}^T - \bar{A}^T)^T = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

y el vector $p = (k_1 u_1, k_2 u_2^2, k_3 u_2 u_3)^T$. Por lo tanto:

$$\bar{c}_p = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 u_1 \\ k_2 u_2^2 \\ k_3 u_2 u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 u_1 + k_3 u_2 u_3 \\ k_1 u_1 - k_2 u_2^2 - k_3 u_2 u_3 \\ k_2 u_2^2 \end{pmatrix}$$

De ésta manera las ecuaciones diferenciales ordinarias asociadas al sistema estequiométrico (3) es el siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= -k_1 u_1 + k_3 u_2 u_3, \\ \frac{du_2}{dt} &= k_1 u_1 - k_2 u_2^2 - k_3 u_2 u_3, \\ \frac{du_3}{dt} &= k_2 u_2^2. \end{aligned} \quad (10)$$

2.3 El modelo adimensional

El modelo matemático completo consiste entonces en el siguiente problema de valores iniciales: Dado $\tau \in \mathbb{R}_+ \setminus \{0\}$, encontrar las funciones $u_1, u_2, u_3 : [0, \tau] \rightarrow \mathbb{R}_+$ que:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt}(t) &= -k_1 u_1(t) + k_3 u_2(t) u_3(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_1(0) &= u_{1,0}; \\ \frac{du_2}{dt}(t) &= k_1 u_1(t) - k_2 u_2^2(t) - k_3 u_2(t) u_3(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_2(0) &= u_{2,0}; \\ \frac{du_3}{dt}(t) &= k_2 u_2^2(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_3(0) &= u_{3,0}, \end{aligned} \quad (11)$$

en donde $u_{1,0}, u_{2,0}, u_{3,0}$, son constantes dadas. Observado el sistema de ecuaciones estequiométricas (3) se puede determinar que el reactante A es la sustancia cuya concentración en el instante inicial $t = 0$ es distinta de cero. Por lo tanto $u_{1,0} \neq 0$. Además como el compuesto A se transforma en el compuesto B, entonces en el tiempo inicial $t = 0$ necesariamente $u_{2,0} = 0$. Por otro lado, la segunda reacción indica que el compuesto C se forma a partir de dos moléculas del compuesto B que se forma en la primera reacción y por ende en el tiempo inicial $t = 0$ también $u_{3,0} = 0$ necesariamente. Como

consecuencia de este análisis, la condición inicial del sistema (11) es el vector $(u_{1,0}, 0, 0)^T$.

Note además que el sistema (11) queda establecido de una vez en forma adimensional, pues

$$\frac{du_1}{dt}(t) + \frac{du_2}{dt}(t) + \frac{du_3}{dt}(t) = 0$$

implicando que:

$$u_1(t) + u_2(t) + u_3(t) = C$$

Con $C > 0$ una constante arbitraria. Esta relación indica que la suma de las concentraciones es una cantidad conservada, y usualmente se toma $C=1$ [13]. De esta manera

$$u_1(0) + u_2(0) + u_3(0) = u_{1,0} + u_{2,0} + u_{3,0} = 1;$$

De donde se deduce que $u_{1,0} = 1$ y que $u_1(t), u_2(t), u_3(t) \in (0, 1]$ para todo $t \in (0, \tau]$. Esto último implica que los valores de u_i representan las fracciones másicas [12] de los componentes G_i que intervienen en el sistema de reacciones químicas homogéneas (6).

Por lo anterior, el modelo matemático adimensional completo viene enunciado como: Dado $\tau \in \mathbb{R}_+ \setminus \{0\}$, encontrar $u_1, u_2, u_3 : [0, \tau] \rightarrow [0, 1]$, que:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt}(t) &= -k_1 u_1(t) + k_3 u_2(t) u_3(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_1(0) &= 1; \\ \frac{du_2}{dt}(t) &= k_1 u_1(t) - k_2 u_2^2(t) - k_3 u_2(t) u_3(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_2(0) &= 0; \\ \frac{du_3}{dt}(t) &= k_2 u_2^2(t); \quad \forall t \in (0, \tau], \\ u_3(0) &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

2.4 Reducción del modelo

En el modelo matemático adimensional (12) se puede reducir a uno de dos ecuaciones diferenciales considerando la conservación de las fracciones másicas:

$$\sum_{i=1}^3 u_i(t) = 1, \quad \forall t \in (0, \tau].$$

En efecto, la concentración del compuesto $G_1 = A1$ se puede calcular partiendo de esta expresión como:

$$u_1(t) = 1 - u_2(t) - u_3(t) \quad (13)$$

Esto implica que la primera ecuación diferencial en (12) se puede descartar y la

segunda se puede transformar en una que no dependa de $u_1(t)$ por sustitución de (13) en dicha ecuación. De esta manera, el modelo matemático adimensional reducido viene dado por: Dado $\tau \in \mathbb{R}_+ \setminus \{0\}$, encontrar $u_2, u_3: [0, \tau] \rightarrow [0,1]$, que:

$$\begin{aligned} \frac{du_2}{dt}(t) &= k_1(1 - u_2(t) + u_3(t)) - k_2u_2^2(t) - k_3u_2(t)u_3(t); \forall t \in (0, \tau], \\ u_2(0) &= 0; \\ \frac{du_3}{dt}(t) &= k_2u_2^2(t); \forall t \in (0, \tau], \\ u_3(0) &= 0, \\ u_1(t) &= 1 - u_2(t) + u_3(t); \quad t \in (0, \tau], \\ u_1(0) &= 1 \end{aligned} \tag{14}$$

2.5 Rigidez del modelo

Siguiendo Shampine (1994) ([18], capítulo 8), el sistema (14) es rígido si el producto de la longitud del intervalo $[0, \tau]$ (denotada y definida por $||[0, \tau]|| := |\tau - 0| = \tau$) y la constante de Lipschitz $L > 0$ correspondiente a la función lado derecho:

$$f(u_2(t), u_3(t)) = \begin{pmatrix} f_1(u_2(t), u_3(t)) \\ f_2(u_2(t), u_3(t)) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1(1 - u_2(t) + u_3(t)) - k_2u_2^2(t) - k_3u_2(t)u_3(t) \\ k_2u_2^2(t) \end{pmatrix}.$$

Es muy grande. Para esto, es suficiente observar el orden de magnitud de la constante de Lipchitz para tener una idea de cuál será el orden de magnitud del producto τL . En este orden de ideas Shampine (1994) señala que el orden de magnitud de la constante de Lipchitz será el mismo que posee el máximo de los valores absolutos correspondiente a los valores propios de la matriz Jacobiana $\bar{J}(u_3(t), u_2(t))$ asociada a la función lado derecho f:

$$\max\{|\lambda|; \lambda \text{ pertenece al espacio del } \bar{J}(u_3(t), u_2(t))\}$$

En efecto, para

$$\bar{J}(u_3, u_2) := \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \frac{\partial f_1}{\partial u_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \frac{\partial f_2}{\partial u_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 - 2k_2u_2 - k_3u_3 & -k_1 - k_3u_2 \\ 2k_2u_2 & 0 \end{pmatrix}$$

El espectro se determina resolviendo la ecuación característica:

$$p(\lambda) = \det[\bar{J}(u_3, u_2) - \lambda \bar{I}] = 0$$

Donde \bar{I} es la matriz identidad de tamaño 2×2 . En efecto, determinando las raíces del polinomio de segundo grado en λ :

$$\lambda^2 + \lambda(k_1 + 2k_2 + k_3u_3) + 2k_2u_2(k_1 + k_3u_2) = 0 \tag{15}$$

Note que el comportamiento del espectro de la matriz Jacobina dependerá de los valores que el vector solución $(u_2(t), u_3(t))^T, \forall t \in [0, \tau]$, sin embargo es suficiente observar lo que sucede para tiempos t cercanos al inicial $t = 0$ y tiempos $t \rightarrow +\infty$ tal que $(u_2(t), u_3(t))^T \rightarrow (u_2^e, u_3^e)^T$, donde

el súper-índice e se usa para indicar que es la solución del estado de equilibrio del sistema.

3. MÉTODO PARA LA RESOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO

Para la resolución numérica del modelo matemático es necesario el uso de un método numérico de aproximación. En este sentido, en el presente trabajo fue empleado el esquema numérico de Runge Kutta (MRK) por ser uno de los métodos (explícitos o implícitos) que se han probado con buenos resultados en múltiples aplicaciones reales [10, 19]. Este tipo de esquema se puede plantear a partir de expansiones de Taylor bajo las hipótesis de regularidad exploradas sobre el modelo matemático; por ejemplo, la propiedad Lipschitz del lado derecho f. También, en la teoría general de análisis numérico para EDO's, el MRK en un contexto general se enmarca dentro de los métodos multipasos a un solo paso de discretización; es decir, de los que sólo requieren como iterado de arranque la condición inicial dada en el problema. Otra razón de uso es su robustez por el uso de técnicas de adaptación de pasos en problemas Rígidos y su fácil implementación computacional.

En esta sección, se darán los esquemas fundamentales de los MRK empleado y se mencionarán algunas propiedades sobre su convergencia. Para detalles de un análisis numérico del tema, se pueden consultar las referencias [16] y a las mencionadas arriba.

3.1. Esquema de Runge Kutta

Sin pérdida de generalidad, se considerará la aproximación numérica a la solución del problema de valor inicial siguiente:

$$\begin{cases} \text{Encontrar y tal que} \\ \frac{du}{dt}(t) = f(t, u), \forall t \in [t_0, \tau] \\ u(t_0) = \varphi_0 \end{cases} \tag{16}$$

El cual será denotado por las siglas PVI. La idea del MRK, al igual que otros métodos de diferencias divididas, consiste en obtener valores aproximados para la solución del PVI en un conjunto de puntos de malla o de red

$$t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n < \dots$$

Y la aproximación en cada t_n se obtiene usando alguno de los valores obtenidos en los pasos anteriores. Como antes, $\varphi(t)$ denotará la solución exacta del PVI (16). Sea entonces intervalo de integración y , correspondientemente, para $h > 0$, sea:

$$t_n = t_0 + nh \text{ con } n = 0, 1, \dots, N_h,$$

la sucesión de nodos de discretización que definen una partición de \bar{I} en subintervalos

$$I_n = [t_n, t_{n+1}].$$

El ancho, $h = t_{n+1} - t_n$, de tales subintervalos es llamado paso de discretización. Por otro lado, $N_h = N(h)$ es el máximo entero tal que:

$$t_{N_h} \leq b, t_{N_h+1} > \tau$$

Si denotamos por $u(t)$ la solución aproximada de $\varphi(t)$, entonces $u(t_j) = u_j, j = 0, 1, \dots$, denotará la aproximación en el nodo t_j de la solución exacta. $\varphi(t_j) = \varphi_j$, de manera similar, f_j denotará el valor $f(t_j, u_j)$ y obviamente $u_0 = u(t_0) = \varphi(t_0) = \varphi_0$. El esquema iterativo de Runge-Kutta a un paso, que genera una sucesión $\{u_j\}_{j=1,2,\dots}$ de valores aproximados de la solución $\varphi(t)$ del PVI (16), en el conjunto de nodos t_j mediante la función aproximante $u(t)$ es el siguiente:

$$\begin{cases} \text{Dado } u_0 = \varphi_0, \\ u_{n+1} = u_n + hF(t_n, u_n, h; f), \quad n \geq 0 \end{cases}$$

Donde F es la función incremental definida de la manera siguiente

$$F(t_n, u_n, h; f) = \sum_{i=1}^s b_i K_i,$$

$$K_i = f\left(t_n + c_i h, u_n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} K_j\right), \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (18)$$

Y s denota el número de etapas del método. Los coeficientes $\{a_{ij}\}, \{c_i\}, \{b_i\}$ caracterizan el MRK a utilizar y usualmente se toman de un arreglo, generado sistemáticamente, llamado arreglo de Butcher [16].

Para el análisis de consistencia, estabilidad y convergencia del MRK, se considera que

$$c_i = \sum_{j=1}^s a_{ij}, \quad i = 1, \dots, s.$$

Si los coeficientes a_{ij} dispuestos en una matriz $A \in \mathbb{R}^{s \times s}$ son iguales a cero para $j \geq i$, con $i = 1, 2, \dots, s$, entonces cada k_i puede calcularse explícitamente en términos de los $(i-1)$ -coeficientes k_1, \dots, k_{i-1} , que ya se han determinado. En tal caso el MRK es un método explícito. En otro caso, es implícito y se debe resolver un sistema de ecuaciones no lineales de

tamaño s para calcular los coeficientes k_i ; un método de Newton para sistemas de ecuaciones no lineales puede ser usado de manera adecuada.

El incremento de esfuerzo computacional para los esquemas implícitos hace su uso absolutamente costoso; un costo aceptable es proporcionado por el MRK semi-implícito, en el cual $a_{ij} = 0$ para $j > i$ de manera tal que cada k_i es la solución de la ecuación no lineal

$$K_i = f\left(t_n + c_i h, u_n + h a_{ij} K_j + h \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} K_j\right).$$

Entonces, el esquema semi-implícito requiere que s ecuaciones no lineales como la anterior se resuelvan; en efecto se puede hacer uso del método de iteración sucesiva o el de Newton [5].

El error local de truncamiento $\varepsilon_{n+1}(h)$ en el nodo t_{n+1} para el MRK (17) se define mediante la siguiente ecuación residual:

$$h\varepsilon_{n+1}(h) = \varphi_{n+1} - \varphi_n - hF(t_n, \varphi_n, h; f),$$

donde $\varphi(t)$ es la solución exacta del PVI (16). Se dice que el método (17) es consistente si

$$\varepsilon(h) = \max_n |\varepsilon_n(h)| \rightarrow 0$$

(17) Cuando $h \rightarrow 0$. Se puede demostrar que esto pasa (ver [16]) si y sólo si

$$\sum_{i=1}^s b_i = 1.$$

Como es usual, se dice que (17) es un método de orden $p (\geq 1)$ con respecto a h si $\varepsilon(h) = \mathcal{O}(h^p)$ cuando $h \rightarrow 0$.

En cuanto a la convergencia, ya que los MRK's son métodos a un solo paso, consistencia implica estabilidad y viceversa (ver detalles de la prueba en [16]). Es de hacer notar que aunque la estimación $\varepsilon(h)$ pueda obtenerse, su expresión es muy complicada de usar como en todo los casos de métodos tipo multipasos. Por tal razón, solamente se comentará que si un MRK tiene error local de truncamiento $\varepsilon_n(h) = \mathcal{O}(h^p)$, para cualquier n , entonces también su orden o velocidad de convergencia será igual a p .

El siguiente resultado, muy usado en problema prácticos, establece la relación que existe entre el orden y el número de etapas de los MRK's explícitos.

Proposición. El orden de un MRK explícito de s -etapas no puede ser más grande que s . también, no existen MRK's explícitos a s -etapas con orden s si $s \geq 5$. Se sugiere la referencia [6] para la prueba de este resultado y los resultados

que se darán a continuación. En particular, para rangos de orden entre 1 y 8, el mínimo número de etapas s_{min} requerido para arrancar un método de orden correspondiente se muestra a continuación:

TABLA 1
[Elaboración: Autor]

Orden	S_{min}
1	1
2	2
3	3
4	4
5	6
6	7
7	9
8	11

Nótese que 4 es el número máximo de etapas para el cual el orden del método no es menor que el número de etapas en sí.

Para concluir, se señala que en el caso de sistemas de EDO's (caso que concierne en este trabajo) el MRK puede extenderse de manera directa. Sin embargo, el orden de un MRK en el caso escalar tratado no necesariamente coincide con el del caso vectorial. En particular, para $p \geq 4$, un método con orden p en el caso de sistemas autónomos,

$$\frac{du}{dt} = f(u),$$

mantiene el mismo orden p cuando se aplica a la ecuación escalar autónoma $\frac{du}{dt} = f(u)$, lo inverso no es cierto.

3.2. Esquema de Runge-Kutta Predictor-Corrector (MRK-PC) para aproximar la solución del modelo

El esquema usado en este trabajo fue uno del tipo Predictor-Corrector (denotado por P-C en lo sucesivo) construido mediante una combinación de un esquema MRK explícito como predictor y un esquema MRK implícito como corrector. Ambos esquemas fueron elegidos a 2-etapas y de orden 2, y el esquema Runge-Kutta Predictor-Corrector (MRK-PC) que se describe a continuación para un PVI del tipo (16): Por un lado, el esquema MRK implícito viene dado por:

$$\begin{aligned} K_1 &= f(u_n), \\ K_2 &= f\left(u_n + \frac{h}{2}(K_1 + K_2)\right), \\ u_{n+1} &= u_n + \frac{h}{2}(K_1 + K_2). \end{aligned} \quad (19)$$

Por otro lado, el MRK explícito con las etapas necesarias que permiten aplicar el MRK (19) se escribe como:

$$\begin{aligned} \hat{K}_1 &= f(u_n), \\ \hat{K}_2 &= f(u_n + h\hat{K}_1), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\hat{u}_{n+1} = u_n + \frac{h}{2}(\hat{K}_1 + \hat{K}_2).$$

Es posible tomar $K_{2,0} = f(\hat{u}_{n+1})$ como buena aproximación de K_2 para el MRK (19), realizando entonces una sola mejora de K_2 y dejando el método que se ha denominado MRK-PC de la forma práctica, para su implementación, como:

$$\begin{aligned} K_1 &= \hat{K}_1 = f(u_n), \\ \hat{K}_2 &= f(u_n + h\hat{K}_1), \\ \hat{u}_{n+1} &= u_n + \frac{h}{2}(\hat{K}_1 + \hat{K}_2), \\ K_{2,0} &= f(\hat{u}_{n+1}), \end{aligned} \quad (21)$$

$$K_2 = f\left(u_n + \frac{h}{2}(K_1 + K_{2,0})\right),$$

$$u_{n+1} = u_n + \frac{h}{2}(K_1 + K_2).$$

El Algoritmo se resume la forma de implementar de manera secuencial el esquema MRK-PC (21) para resolver el modelo matemático adimensional (14). Se debe tener en cuenta sobre tal Algoritmo la siguiente notación:

1. h es el paso de discretización del intervalo $[0, \tau]$.
2. n es el número entero que indica en cuantos sub-intervalos se ha dividido $[0, \tau]$; se toma $n = \tau/h$ si el paso h se fija.
3. t^0 es el tiempo inicial que es igual a cero.
4. Las cantidades con sub-índices C se refieren a cantidades asociadas con el esquema MRK explícito que se usa como predictor, y las cantidades con sub-índices P se refieren a cantidades asociadas con el esquema MRK implícito que se usa como corrector.
5. Vectores u_p^0 y u_c^0 : Estos vectores contienen los valores iniciales de las funciones $u_i(t)$ en el tiempo t^0 tanto para el Predictor (P) como para el Corrector (C).
6. Funciones $f_2(u), f_3(u)$: Son las componentes del vector lado derecho del sistema de ecuaciones, para $u(t) =$

$(u_2(t), u_3(t))^T$, que antes se denotaron por f_1 y f_2 respectivamente. Es decir:

$$f(u_2(t), u_3(t)) = \begin{pmatrix} f_2(u(t)) \\ f_3(u(t)) \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} k_1(1 - u_2(t) + u_3(t)) - k_2 u_2^2(t) - k_3 u_2(t) u_3(t) \\ k_2 u_2^2(t) \end{pmatrix}$$

7. Toda cantidad que tenga como primer sub-índice el número uno (1) está asociada con el K_1 de los MRK, y toda cantidad que tenga como primer sub-índice el número dos (2) está asociada con el K_2 de los MRK.

4. CONCLUSIONES

Algoritmo MRK-PC: Método de Runge-Kutta Predictor-Corrector

Entrada: $h, n, t^0, u_p^0, u_c^0, k_1, k_2, k_3, f_2(u), f_3(u)$

Salida: $\{u^n\}$ // la solución obtenida por el corrector $u^n = (u_{1C}^n, u_{2C}^n, u_{3C}^n)^T$

- 1: mientras $t_n < t_{max}$ hacer
- 2: $n = n + 1$
- 3: $t^n = t^{n-1} + \delta t$
- 4: // Predictor: MRK explícito para calcular los valores precedidos u_{2P}^n y u_{3P}^n
- 5: $k_{12P} = f_2(u_{2P}^{n-1}, u_{3P}^{n-1})$
- 6: $k_{22P} = f_2(u_{2P}^{n-1} + (h/2) * k_{12P}, u_{3P}^{n-1} + (h/2) * k_{12P})$
- 7: $k_{13P} = f_3(u_{2P}^{n-1}, u_{3P}^{n-1})$
- 8: $k_{23P} = f_3(u_{2P}^{n-1} + (h/2) * k_{12P}, u_{3P}^{n-1} + (h/2) * k_{12P})$
- 9: $u_{2P}^n = u_{2C}^{n-1} + \frac{h}{2} (k_{12P} + k_{22P})$
- 10: $u_{3P}^n = u_{3C}^{n-1} + \frac{h}{2} (k_{13P} + k_{23P})$
- 11: //Corrector: MRK implícito para calcular los valores corregidos u_{2C}^n y u_{3C}^n
- 12: $k_{12C} = k_{12P}$
- 13: $k_{13C} = k_{13P}$
- 14: $K_{22C}^0 = f_2(u_{2P}^n, u_{3P}^n)$
- 15: $K_{23C}^0 = f_3(u_{2P}^n, u_{3P}^n)$
- 16: $k_{22C} = f_2(u_{2C}^{n-1} + (h/2) * (k_{12C} + K_{22C}^0), u_{3C}^{n-1} + (h/2) * (k_{13C} + K_{23C}^0))$

$$17. \quad k_{23C} = f_3(u_{2C}^{n-1} + (h/2) * (k_{12C} + K_{22C}^0), u_{3C}^{n-1} + (h/2) * (k_{13C} + K_{23C}^0))$$

$$18. \quad u_{2C}^n = u_{2C}^{n-1} + \frac{h}{2} (k_{12C} + k_{22C})$$

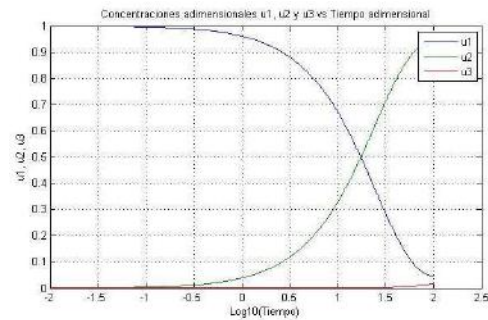
$$19. \quad u_{3C}^n = u_{3C}^{n-1} + \frac{h}{2} (k_{13C} + k_{23C})$$

20. $u_{1C}^n = 1 - u_{2C}^n - u_{3C}^n$ // cálculo de la solución u_{1C}^n empleando la expresión de conservación de masa.

21. fin mientras.

La resolución del sistema numéricamente haciendo implementaciones en Matlab es la siguiente:

FIG. 1
 Métodos numéricos
 Ecuaciones diferenciales ordinarias
 Un problema rígido en cinética química
 Resultado con R-K explícito de segundo orden (Euler modificado) y R-K implícito de segundo orden (Heun).
H=0.01



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ELECTRÓNICAS

- [1]. **Aris R.** (1988). *Análisis de Reactores*, Editorial Alhambra, España.
- [2]. **Atkins P. y Jones L.** (1998). *Química. Moléculas. Materia. Cambio*, Ediciones Omega S.A., Barcelona, España.
- [3]. **Atkins P. y Jones L.** (2006). *Principios de Química. Los caminos del descubrimiento*, Editorial Panamericana, Barcelona, España.
- [4]. **Brow T., LeMay H. y Bursten B.** (1998). *Química la ciencia central*, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., México.
- [5]. **Butcher J. C. and Rattenbury N.** (2005). *ARK methods for stiff problems*. Appl. Numer. Math., 53, 165-181.
- [6]. **Butcher J. C.** (2008). *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, England.
- [7]. **Burns J.** (1996). *Fundamentos de Química*, Prentice-Hall, México.
- [8]. **Chang R.** (2006). *Química*. McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., México.
- [9]. **Edsberg L.** (1974). *Integration package for chemical kinetics*, in *Stiff Differential Systems*, R. A. Willoghby, ed., Plenum Press, New York, pp. 81-94.
- [10]. **Golubitsky M. y Dellnitz M.** (2001). *Algebra lineal y ecuaciones diferenciales, con uso de MATLAB*, International Thomson, México.
- [11]. **Laidler K.J.** (1965). *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- [12]. **Levenspiel O.** (1981). *INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*, Editorial Re-verté, S.A, Barcelona.
- [13]. **Moore W. J.** (1950). *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New York, Cap. 17.
- [14]. **Murray J. D.** (1984). *Asymptotic Analysis*, Springer, New York.
- [15]. **Robertson H. H.** (1966). *The solution of a set of reaction rate equations*. In J. Walsh (ed.) *Numerical Analysis: An Introduction*, Academic Press, London, 178-182.
- [16]. **Quarteroni A., Sacco R. and Saleri F.** (2000). *Numerical Mathematics, Texts in Applied Mathematics*, Springer-Verlag, New York.
- [17]. **Segel L. A. and Slemrod M.** (1989). *The quasy-steady-state assumption: A case in Perturbation*, SIAM, Review, (31), pp.446-477.
- [18]. **Shampine L. F.** (1994). *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations*. Chapman & Hall, New York.
- [19]. **Stuart A. M. and Humphries A. R.** (1998). *Dynamical System and Numerical Analysis, Cambridge Monographs on Applied and Computational Mathematics*. CAMBRIDGE University Press, USA.
- [20]. **Whitten K., Davis R. y Peck M.** (1998). *Química General*. McGraw-Hill Interamericana de España S.A.U., España.