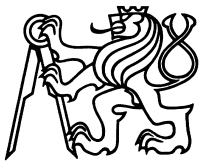
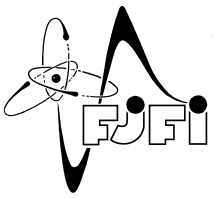


České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



# Modelování difuze komponent vícesložkové směsi pomocí Maxwellovy-Stefanovy teorie

# Modeling diffusion of components in a multicomponent mixture using the Maxwell-Stefan theory

Bakalářská práce

Autor: **Nikola Drnková**

Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D.**

Akademický rok: 2022/2023

Katedra: matematiky Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

| | |
|---|---|
| Student: | Nikola Drnková |
| Studijní program: | Aplikovaná algebra a analýza |
| Název práce (česky): | Modelování difuze komponent vícesložkové směsi pomocí Maxwellovy-Stefanovy teorie |
| Název práce (anglicky): | Modeling diffusion of components in a multicomponent mixture using the Maxwell-Stefan theory |

Pokyny pro vypracování:

1) Seznamte se s Maxwellovým-Stefanovým modelem difuze komponent ve vícesložkové směsi.
2) Na základě získaných poznatků zformulujte počátečně-okrajovou úlohu popisující daný problém.
3) Navrhněte numerický algortimus pro řešení této úlohy.
4) Navržený numerický algoritmus implementujte a testujte na vhodných testovacích úlohách.
5) Popište svoji zkušenost s navrženým algoritmem, diskutujte jeho přednosti, příp. nevýhody.

Doporučená literatura:


1) R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. Chemical Engineering Science 52(6), 1997, 861–911.

2) D. Bothe, On the Maxwell-Stefan approach to multicomponent diffusion. In: H. Brézis, et al. Parabolic Problems. Progress in Nonlinear Differential Equations and Their Applications 80, Springer, Basel, 2011, 81–93.

3) L. Boudin, B. Grec, F. Salvarani, A mathematical and numerical analysis of the Maxwell-Stefan diffusion equations. Discrete and Continuous Dynamical Systems - Series B 17(5), American Institute of Mathematical Sciences (AIMS), 2012, 1427–1440.

4) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport Phenomena (2nd ed.), Wiley, 2007.

5) J. B. Duncan, H. L. Toor, An experimental study of three component gas diffusion. AIChE Journal 8(1), 1962, 38–41.

6) A. Leahy-Dios, A. Firoozabadi, Unified model for nonideal multicomponent molecular diffusion coefficients. AIChE Journal 53(11), 2007, 2932–2939.


Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:


doc. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D.
Katedra matematiky FJFI ČVUT, Trojanova 13, 120 00 Praha 2


Jméno a pracoviště konzultanta:

Datum zadání bakalářské práce: 31.10.2022

Datum odevzdání bakalářské práce: 2.8.2023

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

V Praze dne 31.10.2022

garant oboru

vedoucí katedry

děkan

*Poděkování:*
Chtěla bych zde poděkovat svému školiteli prof. Ing. Jiřímu Mikyškovi, Ph.D. za pečlivost, ochotu, vstřícnost a trpělivost při vedení mé bakalářské práce.

*Čestné prohlášení:*
Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechnu použitou literaturu.

V Praze dne 2. srpna 2023 Nikola Drnková

*Název práce:*

**Modelování difuze komponent vícesložkové směsi pomocí Maxwellovy-Stefanovy teorie**

*Autor:* Nikola Drnková

*Obor:* Aplikovaná algebra a analýza

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* prof. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D., Katedra matematiky, FJFI ČVUT Trojanova 13, 120 00 Praha 2

*Abstrakt:* Tato práce se zaměřuje na matematické modelování difuze komponent vícesložkové směsi pomocí Maxwellovy-Stefanovy teorie. Obsahem první kapitoly je nejprve fyzikální a poté matematická formulace daného problému. Výstupem této kapitoly je soustava parciálních diferenciálních rovnic. Následuje kapitola druhá, v níž pro postupnou diskretizaci rovnic využijeme metodu konečných diferencí. Pro speciální případ třísložkové směsi je vyslovena podmínka stability. V závěru druhé kapitoly je podrobně popsán algoritmus, který byl pro řešení problému implementován. V poslední kapitole se algoritmus prakticky využije a testuje na testovacích úlohách. Jako první je zkoumán případ dvousložkové směsi, pro který je dále provedena konvergenční analýza. Poté následuje případ směsi třísložkové.

*Klíčová slova:* metoda konečných diferencí, numerické řešení, Stefanův-Maxwellův problém, vícesložková difuze

*Title:*

**Modeling diffusion of components in a multicomponent mixture using the Maxwell-Stefan theory**

*Author:* Nikola Drnková

*Abstract:* The thesis focuses on the modeling of diffusion of components in a multicomponent mixture using the Maxwell-Stefan theory. The first chapter includes the physical and mathematical description of the problem. The outcome of this chapter is a system of partial differential equations. Then follows the second chapter, in which we discretize the equations by using the finite-difference method. For the special case of a three component mixture, we mention the stability conditions for the numerical scheme. At the end of the second chapter the implemented algorithm is thoroughly described. The algorithm is tested on some practical problems. At first, the two component mixture case is studied, for which we also perform the convergence analysis. Then follows the three component mixture case.

*Key words:* finite-difference method, numerical solution, multicomponent diffusion, Stefan-Maxwell problem

# Obsah

**Úvod** **7**

**1 Formulace problému** **8**
1.1 Fyzikální formulace problému . . . . . 8
1.2 Matematická formulace úlohy . . . . . 9
1.3 Redukovaná formulace . . . . . 10

**2 Numerické schéma v 1D** **11**
2.1 Metoda konečných diferencí . . . . . 11
2.1.1 Časová a prostorová diskretizace . . . . . 11
2.1.2 Diskretizace rovnic . . . . . 12
2.2 Speciální případ pro třísložkovou směs . . . . . 13
2.2.1 Podmínka stability . . . . . 14
2.3 Speciální případ pro dvousložkovou směs . . . . . 14
2.4 Implementace algoritmu výpočtu v 1D . . . . . 15
2.4.1 Popis algoritmu . . . . . 15

**3 Numerické experimenty** **17**
3.1 Dvousložková směs . . . . . 17
3.1.1 Odvození analytického řešení . . . . . 17
3.1.2 Numerické řešení . . . . . 18
3.1.3 Konvergenční analýza . . . . . 19
3.2 Třísložková směs . . . . . 25
3.2.1 Duncanův-Toorův experiment . . . . . 25
3.2.2 Ověření konvergence . . . . . 26
3.2.3 Ilustrace osmotické a reverzní difuze . . . . . 28

**Závěr** **33**

# Úvod

V této práci se obecně zabýváme jevy ve vícesložkových směsích. Z pohledu mechanického modelování kontinua na makroskopické úrovni jsou toky chemických látek způsobeny konvekcí a difuzí. My budeme zkoumat právě difuzi, zatímco konvekci zanedbáme. *Difuze* je časově závislý proces způsobený pohybem látek, jež se samovolně rozptylují v prostoru. Nejčastěji se využívá Fickův popis difuze, zaznamenaný např. v [6] a [5]. Ten říká, že tok částic nějaké chemické látky směřuje z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s koncentrací nižší, s velikostí úměrnou gradientu koncentrace. Tato přímá úměrnost poskytuje v mnoha případech vhodnou aproximaci, avšak bylo experimentálně dokázáno, že někdy je toto tvrzení až příliš zjednodušující, neboť zanedbáváme vliv dalších komponent směsi.

Skutečně existují situace, kdy tok částic míří z prostředí nižší koncentrace do prostředí vyšší koncentrace. Toto chování se nazývá reverzní difuze. Difuze ve vícesložkových směsích byla poprvé správně popsána až v 19. století. Nezávisle na sobě se to povedlo Jamesi Clerku Maxwellovi v [3] a Josefu Stefanovi v [9]. Výsledkem jejich práce je soustava sdružených nelineární parciálních diferenciálních rovnic. Klasický Fickův popis difuze je pro popsaní jevů, jako je již zmíněná reverzní difuze, nedostatečný.

První kapitola práce obsahuje fyzikální a matematickou formulaci problému a jejím výstupem je soustava rovnic popisující tento problém. Následuje kapitola druhá, jejíž náplní je návrh numerického schématu pro řešení úlohy a podrobný popis vytvořeného numerického algoritmu. V poslední části práce je algoritmus testován na vhodných testovacích úlohách - nejprve na případu dvousložkové směsi a poté i na složitějším případu směsi třísložkové.

# Kapitola 1

# Formulace problému

V této kapitole se budeme zkoumat danou problematiku z fyzikálního hlediska, poté odvodíme jednotlivé rovnice a formulujeme úlohu matematické fyziky. Vycházet budeme zejména z [2].

## 1.1 Fyzikální formulace problému

Uvažujme směs $n \in \mathbb{N}$ ideálních plynů. Směs je popsána molárními zlomky $\xi_i$ jednotlivých složek $i, 1 \leq i \leq n$ a celkovou koncentrací směsi $c_{tot}$ $[mol\ m^{-3}]$. Molární zlomek $\xi_i$ je definován jako poměr počtu molů komponenty $i$ a celkového počet molů směsi. Jelikož je definován jako poměr, nemá jednotku. Molární zlomky jsou závislé na dvou parametrech – na čase $t$ a prostorové souřadnici $x \in \mathbb{R}^d$, $d \in \mathbb{N}$ a splňují *rovnici kontinuity*:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0, \quad 1 \leq i \leq n, \tag{1.1}$$

kde $J_i$ je *molární tok* složky $i$ $[mol\ s^{-1}\ m^{-2}]$. Molární tok můžeme vyjádřit pomocí rychlosti i-té komponenty $u_i$ $[m\ s^{-1}]$ následovně

$$J_i = \xi_i u_i \in \mathbb{R}^d. \tag{1.2}$$

Vztah mezi molárními toky a molárními zlomky závisí na volbě popisu difuze. V našem případě se vyhneme Fickově popisu difuze, neboť ten nám neumožňuje vysvětlení některých jevů, jako jsou **reverzní difuze, difuzní bariéra, osmotická difuze.** Tyto pojmy budou detailně popsány v kapitole 3. Pro vysvětlení těchto jevů je třeba prozkoumat vzájemné působení jednotlivých komponent směsi.

Síla působící na složku $i$ je dána jako $-\nabla p_i$, kde $p_i$ $[Pa]$ značí *parciální tlak* složky ve směsi. Jelikož uvažujeme ideální plyny, můžeme ze *stavové rovnice*

$$p_i = RTc_{tot}\xi_i \tag{1.3}$$

odvodit explicitní vyjádření síly působící na jeden mol složky $i$ jako $-RT\nabla\xi_i/\xi_i$. V tomto vzorci značí $R$ *molární plynovou konstantu* $[J\ mol^{-1}K^{-1}]$ a $T$ *absolutní teplotu* $[K]$. V rovnovážném stavu je tato síla vyvažována třecí silou vyvíjenou ostatními složkami směsi. Třecí síla mezi složkami $i$ a $l$ působící na $i$ má tvar $RT\xi_l(u_i - u_l)/D_{il}$, kde $D_{il}$ značí *difuzní koeficient* $[m^2\ s^{-1}]$ těchto složek. Poznamenejme, že difuzní koeficienty splňují podmínku symetrie, tj. $D_{il} = D_{li}$.

Pokud jsou síly v rovnováze, je splněna rovnice

$$-\frac{1}{\xi_i}\nabla\xi_i = \sum_{l \neq i} \frac{1}{D_{il}}\xi_l(u_i - u_l). \tag{1.4}$$

Po přenásobení obou stran rovnice výrazem $\xi_i$ a následném využití (1.2) dostáváme

$$-\nabla\xi_i = \sum_{l\neq i} \frac{\xi_l J_i - \xi_i J_l}{D_{il}}, \tag{1.5}$$

jež označujeme jako *Maxwellův-Stefanův zákon*. Poznamenejme, že tyto rovnice pro všech $n$ složek jsou lineárně závislé, neboť po vysčítání přes všechny složky$i$, $1 \leq i \leq n$ dostaneme

$$-\sum_{i=1}^{n} \nabla\xi_i = \sum_{i=1}^{n}\sum_{l\neq i} \frac{\xi_l J_i}{D_{il}} - \sum_{l=1}^{n}\sum_{i\neq l} \frac{\xi_i J_l}{D_{il}} = 0, \tag{1.6}$$

kde jsme využili vlastnost symetrie difuzních koeficientů.

Vzhledem k lineární závislosti Maxwellových-Stefanových zákonů musíme přidat ještě další rovnici. Pokud ve vícesložkové směsi zanedbáme konvekci, bude probíhat pouze difuze, a proto je celková suma molárních toků rovna nule

$$\sum_{i=1}^{n} J_i = 0. \tag{1.7}$$

Součet jednotlivých molárních zlomků musí být roven jedné

$$\sum_{i=1}^{n} \xi_i = 1. \tag{1.8}$$

V případě, že jsou všechny difuzní koeficienty stejné, tj. $D_{il} = D \geq 0$ pro $1 \leq i, l \leq n$, přechází Maxwellův-Stefanův zákon díky využití (1.8) a (1.7) na *Fickův zákon*

$$J_i = -D\nabla\xi_i. \tag{1.9}$$

Pokud jsou ale difuzní koeficienty různé, stává se Fickův zákon nevhodným pro popis chování směsi a je nutné využívat kompletní Maxwellův-Stefanův model.

## 1.2 Matematická formulace úlohy

Mějme směs tvořenou $n$ komponentami. Úlohu řešíme na ohraničené oblasti $\Omega \in \mathbb{R}^d$, $d \in \mathbb{N}$ s hranicí $\partial\Omega$ třídy $C^1$. Zabýváme se následujícím problémem

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0, \quad 1 \leq i \leq n, \tag{1.10}$$

$$\sum_{i=1}^{n} J_i = 0, \tag{1.11}$$

$$\sum_{l\neq i} \frac{\xi_l J_i - \xi_i J_l}{D_{il}} = -\nabla\xi_i, \quad 1 \leq i \leq n-1 \tag{1.12}$$

Vzhledem k lineární závislosti může být jedna z rovnic (1.12) nahrazena rovnicí pro $-\nabla\xi_n$.

Pro úplnost úlohy je nutné nastavit vhodné okrajové a počáteční podmínky. Molární zlomky splňují tyto počáteční podmínky

$$\xi_i(0,\cdot) = \xi_i^{in} \in L^\infty(\Omega), \quad 1 \leq i \leq n, \tag{1.13}$$

kde pro $\xi_i^{in}$ předpokládáme

$$\xi_i^{in} \geq 0, \quad 1 \leq i \leq n \qquad \text{a} \qquad \sum_{i=1}^{n} \xi_i^{in} = 1.$$

Jelikož platí (1.8), implikuje poslední rovnost

$$\sum_{i=1}^{n} \xi_i = 1 \qquad \text{na} \quad \mathbb{R}^+ \times \Omega. \tag{1.14}$$

Dále volíme Neumannovy okrajové podmínky

$$J_i \cdot \boldsymbol{n} = 0, \qquad \text{na} \quad \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega, \quad 1 \leq i \leq n, \tag{1.15}$$

kde $\boldsymbol{n}$ značí jednotkový vektor vnější normály na $\partial\Omega$.

## 1.3 Redukovaná formulace

Z (1.11) a (1.14) vyjádříme proměnnou $\xi_n$, resp. $J_n$. Toto vyjádření dosadíme do (1.10) a (1.12) a dostáváme novou sadu rovnic, která obsahuje pouze $n-1$ sad proměnných $(\xi_1, J_1), \ldots, (\xi_{n-1}, J_{n-1})$.

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0, \quad 1 \leq i \leq n-1, \tag{1.16}$$

$$\sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{n-1} \frac{\xi_l J_i - \xi_i J_l}{D_{il}} + \frac{\xi_i J_l - \xi_l J_i}{D_{in}} + \frac{J_i}{D_{in}} = -\nabla \xi_i, \quad 1 \leq i \leq n-1. \tag{1.17}$$

Nyní se zaměřme na redukovanou sadu rovnic (1.16), (1.17). Příslušné počáteční podmínky vypadají následovně

$$\xi_i(0, \cdot) = \xi_i^{in} \in L^\infty(\Omega), \quad 1 \leq i \leq n-1, \tag{1.18}$$

kde

$$\xi_i^{in} \geq 0, \quad 1 \leq i \leq n-1 \qquad \text{a} \qquad \sum_{i=1}^{n-1} \xi_i^{in} \leq 1.$$

Neumannovy okrajové podmínky mají podobu

$$J_i \cdot \boldsymbol{n} = 0, \qquad \text{na} \quad \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega, \quad 1 \leq i \leq n-1. \tag{1.19}$$

Poznamenejme, že pro případ dvousložkové, resp. třísložkové směsi máme jen jednu, resp. dvě rovnice (1.17). Tím se úloha značně zjednodušuje.

# Kapitola 2

# Numerické schéma v 1D

Tato kapitola se věnuje popisu numerického schématu pro řešení úlohy (1.16) – (1.19). K diskretizaci úlohy použijeme metodu konečných diferencí. Následně pro úlohu vyslovíme podmínku stability. Poznamenejme, že od této chvíle se budeme zabývat pouze jednodimenzionálním případem, což znamená, že oblast $\Omega$ na níž úlohu řešíme, je intervalem, ozn. $\Omega = (\alpha, \beta)$. Vycházíme opět z [2].

## 2.1 Metoda konečných diferencí

Metoda konečných diferencí, která bývá také nazývána *metoda sítí*, je založena na uvažování rovnic pouze v izolovaných bodech. Derivace jsou v těchto bodech aproximovány pomocí diferencí (dopředná, centrální, zpětná) a parciální diferenciální rovnice přejdou na rovnice algebraické. Již zmíněné izolované body jsou uzly sítě, kterou pokryjeme celou výpočetní oblast.

V našem případě tedy úlohu řešíme na rovnoměrné síti s konstantním prostorovým krokem $\Delta x$ a konstantním časovým krokem $\Delta t$. Rovnice, které mají v jedné dimenzi tento tvar

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial x} = 0, \quad 1 \le i \le n-1, \tag{2.1}$$

$$\sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{n-1} \frac{\xi_l J_i - \xi_i J_l}{D_{il}} + \frac{\xi_i J_l - \xi_l J_i}{D_{in}} + \frac{J_i}{D_{in}} = -\frac{\partial \xi_i}{\partial x}, \quad 1 \le i \le n-1 \tag{2.2}$$

$$\xi_i(0, \cdot) = \xi_i^{in} \in L^\infty(\Omega), \quad 1 \le i \le n-1, \tag{2.3}$$

$$J_i = 0, \qquad \text{na} \quad \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega, \quad 1 \le i \le n-1, \tag{2.4}$$

diskretizujeme v následující části práce.

### 2.1.1 Časová a prostorová diskretizace

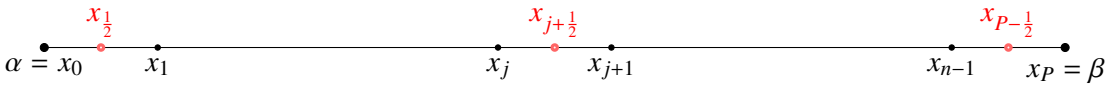
Začneme diskretizací prostorovou. Uvažujme ekvidistantní $(x_j)_{j=0}^P$ rozdělení intervalu $\Omega = (\alpha, \beta)$, kde $P \ge 1$. Tím se interval $\Omega$ rozpadne na menší intervaly $[x_j,\ x_{j+1}]$, $0 \le j \le P-1$ o délce

$$\Delta x = \frac{\beta - \alpha}{P}. \tag{2.5}$$

Odtud vidíme, jak vypadá prostorová souřadnice bodu $x_j$

$$x_j = \alpha + j\Delta x, \qquad 0 \le j \le P. \tag{2.6}$$

Celkově má interval $\Omega$ po rozdělení následující podobu




Molární zlomky $\xi_i$ budou vyčíslovány ve středech nově vzniklých intervalů

$$x_{j+\frac{1}{2}} = \alpha + \Big(j + \frac{1}{2}\Big)\Delta x, \qquad 0 \le j \le P-1, \tag{2.7}$$

zatímco molární toky $J_i$ vyčíslujeme v dělících bodech $x_j$, $0 \le j \le P$. Časová diskretizace spočívá v rozdělení intervalu $(0, T)$ na konečný počet menších intervalů, jejichž délka, tj. velikost časového kroku je $\Delta t \ge 0$. Pro každou složku $i \in \{1, 2, \ldots n-1\}$ dostáváme následující aproximace

$$\xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})} \simeq \xi_i(k\Delta t, x_{j+\frac{1}{2}}), \qquad k \in \mathbb{N}, \quad 0 \le j \le P-1, \tag{2.8}$$

$$J_i^{(k,j)} \simeq J_i(k\Delta t, x_j), \qquad k \in \mathbb{N}, \quad 0 \le j \le P. \tag{2.9}$$

Pro molární zlomky navíc položíme

$$\xi_i^{(k,j)} = \frac{1}{2}\Big(\xi_i^{(k,j-\frac{1}{2})} + \xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})}\Big), \qquad k \in \mathbb{N}, \quad 1 \le j \le P-1. \tag{2.10}$$

### 2.1.2 Diskretizace rovnic

Rovnice (2.1) – (2.4) nyní pro $i \in \{1, 2, \ldots n-1\}$ postupně diskretizujeme.

**Počáteční a okrajové podmínky:**

$$(2.3) \quad \rightarrow \quad \xi_i^{(0,j+\frac{1}{2})} = \xi_i^{in}(x_{j+\frac{1}{2}}), \qquad 0 \le j \le P-1, \tag{2.11}$$

$$(2.4) \quad \rightarrow \quad J_i^{(k,\,0)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}, \tag{2.12}$$

$$(2.4) \quad \rightarrow \quad J_i^{(k,\,P)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}. \tag{2.13}$$

**Rovnice kontinuity:** Rovnice (2.1) obsahuje časovou derivaci, kterou nahradíme dopřednou diferencí

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t}(k\Delta t, x_{j+\frac{1}{2}}) \approx \frac{\xi_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})} - \xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta t}. \tag{2.14}$$

To samé uděláme i s derivací prostorovou. Výsledný tvar je následující

$$\frac{\xi_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})} - \xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta t} + \frac{J_i^{(k,\,j+1)} - J_i^{(k,j)}}{\Delta x} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}, \qquad 0 \le j \le P-1. \tag{2.15}$$

Protože se v rovnici nachází člen $\xi_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})}$, tj. člen, který je na rozdíl od zbylých členů rovnice na $(k+1)$. časové vrstvě, použijeme rovnici k napočítání molárních zlomků $\xi_i$ na nové časové vrstvě $(k+1)$. Právě z tohoto důvodu je výhodnější následující tvar

$$\xi_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})} = \xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})} - \Delta t\, \frac{J_i^{(k,\,j+1)} - J_i^{(k,\,j)}}{\Delta x}, \qquad k \in \mathbb{N}, \qquad 0 \le j \le P-1. \tag{2.16}$$

**Maxwellův-Stefanův zákon:** Dále pokračujeme rovnicí (2.2). Prostorovou derivaci nahradíme centrální diferencí

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial x}(k\Delta t, x_j) \approx \frac{\xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})} - \xi_i^{(k,j-\frac{1}{2})}}{\Delta x}, \tag{2.17}$$

a tak dostáváme

$$\sum_{\substack{l=1 \\ l\neq i}}^{n-1} \frac{\xi_l^{(k,j)} J_i^{(k,\,j)} - \xi_i^{(k,j)} J_l^{(k,\,j)}}{D_{il}} + \frac{\xi_i^{(k,j)} J_l^{(k,\,j)} - \xi_l^{(k,j)} J_i^{(k,\,j)}}{D_{in}} + \frac{J_i^{(k,\,j)}}{D_{in}} = \frac{\xi_i^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_i^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x}, \tag{2.18}$$

pro $k \in \mathbb{N},\ 1 \leq i \leq n-1$. Rovnice (2.18) představují $\forall j, k$ soustavu nezávislých lineárních algebraických rovnic, kterou můžeme přepsat maticově, vyřešit pomocí *Gaussovy eliminační metody* a získat tak hodnoty $J_i$, které budeme potřebovat. Maticový zápis vypadá následovně

$$\mathbb{A}\boldsymbol{J} = \boldsymbol{b}, \qquad \mathbb{A} \in \mathbb{R}^{n-1\times n-1}, \qquad \boldsymbol{J},\ \boldsymbol{b} \in \mathbb{R}^{n-1}. \tag{2.19}$$

Matice $\mathbb{A}$ a vektory $\boldsymbol{b}$ a $\boldsymbol{J}$ mají pro obecný případ $n$-složkové směsi tvar

$$\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} J_1^{(k,\,j)} \\ \vdots \\ J_{n-1}^{(k,\,j)} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} \frac{\xi_1^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x} \\ \vdots \\ \frac{\xi_{n-1}^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_{n-1}^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x} \end{pmatrix}, \quad k \in \mathbb{N}, \quad 1 \leq j \leq P-1$$

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{1n}} + \sum\limits_{l=2}^{n-1} \xi_l^{(k,j)} \left(\frac{1}{D_{1l}} - \frac{1}{D_{1n}}\right) & \cdots & \frac{-\xi_1^{(k,j)}}{D_{1(n-1)}} + \frac{\xi_1^{(k,j)}}{D_{1n}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{-\xi_{n-1}^{(k,j)}}{D_{(n-1)1}} + \frac{\xi_{n-1}^{(k,j)}}{D_{(n-1)n}} & \cdots & \frac{1}{D_{(n-1)n}} + \sum\limits_{l=1}^{n-2} \xi_l^{(k,j)} \left(\frac{1}{D_{(n-1)l}} - \frac{1}{D_{(n-1)n}}\right) \end{pmatrix},$$

pro $k \in \mathbb{N},\ 1 \leq j \leq P-1$.

Vyřešením soustavy (2.19) získáváme vztahy pro toky $J_i$.

$$J_i = -\sum_{l=1}^{n-1} \mathbb{B}_{il} \nabla \xi_l, \tag{2.20}$$

kde $\mathbb{B}_{il}$ jsou prvky matice $\mathbb{B} \in \mathbb{R}^{n-1\times n-1}$, která je inverzní k matici $\mathbb{A}$. Tento způsob výpočtu s inverzní maticí jsme převzali z [1].

## 2.2 Speciální případ pro třísložkovou směs

V následující podkapitole budeme chtít formulovat podmínku stability našeho numerického schématu. Ta je ale v [2] formulována pouze pro třísložkovou směs. Z tohoto důvodu explicitně uvedeme finální podobu schématu speciálně pro směs složenou ze třech komponent. Úprava rovnic a jejich diskretizace je analogická obecnému případu pro $n$ složek.

**Počáteční a okrajové podmínky:**

$$\xi_1^{(0,j+\frac{1}{2})} = \xi_1^{in}(x_{j+\frac{1}{2}}), \quad \xi_2^{(0,j+\frac{1}{2})} = \xi_2^{in}(x_{j+\frac{1}{2}}), \quad 0 \leq j \leq P-1, \tag{2.21}$$

$$J_1^{(k,\,0)} = 0, \qquad J_2^{(k,\,0)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}, \tag{2.22}$$

$$J_1^{(k,\,P)} = 0, \qquad J_2^{(k,\,P)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}. \tag{2.23}$$

**Rovnice kontinuity:**

$$\xi_1^{(k+1,j+\frac{1}{2})} = \xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})} - \Delta t \, \frac{J_1^{(k,\,j+1)} - J_1^{(k,\,j)}}{\Delta x}, \qquad k \in \mathbb{N}, \qquad 0 \le j \le P-1, \tag{2.24}$$

$$\xi_2^{(k+1,j+\frac{1}{2})} = \xi_2^{(k,j+\frac{1}{2})} - \Delta t \, \frac{J_2^{(k,\,j+1)} - J_2^{(k,\,j)}}{\Delta x}, \qquad k \in \mathbb{N}, \qquad 0 \le j \le P-1. \tag{2.25}$$

**Maxwellův-Stefanův zákon:**

$$\mathbb{A}\boldsymbol{J} = \boldsymbol{b}, \qquad \mathbb{A} \in \mathbb{R}^{2\times 2}, \qquad \boldsymbol{J},\, \boldsymbol{b} \in \mathbb{R}^2, \tag{2.26}$$

kde

$$\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} J_1^{(k,j)} \\ J_2^{(k,j)} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} \frac{\xi_1^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x} \\ \frac{\xi_2^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_2^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{13}} + \xi_2^{(k,j)}\left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}}\right) & \frac{-\xi_1^{(k,j)}}{D_{12}} + \frac{\xi_1^{(k,j)}}{D_{13}} \\ \frac{-\xi_2^{(k,j)}}{D_{21}} + \frac{\xi_2^{(k,j)}}{D_{23}} & \frac{1}{D_{23}} + \xi_1^{(k,j)}\left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}}\right) \end{pmatrix}, \tag{2.27}$$

pro $k \in \mathbb{N},\ 1 \le j \le P-1$.

### 2.2.1 Podmínka stability

V předchozích podkapitolách jsme představili numerické schéma pro řešení úlohy a nyní uvedeme podmínku jeho stability. Důkaz následujícího tvrzení lze najít v [2].

**Věta 1.** *Numerické schéma určené rovnicemi (2.21) - (2.26), v němž volíme* $\Omega = (0,1)$ *a* $D_{12} = D_{13} \le D_{23}$ *je prvního řádu přesnosti v čase a druhého řádu přesnosti v prostoru. Navíc, schéma je* $L^\infty$*-stabilní, pokud je splněna podmínka*

$$D_{23}\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \le \frac{1}{2}. \tag{2.28}$$

## 2.3 Speciální případ pro dvousložkovou směs

Nyní si ukážeme, jakou má úloha podobu pro případ směsi složené pouze ze dvou komponent. Činíme tak zejména z toho důvodu, že právě na případu dvousložkové směsi budeme testovat algoritmus popsaný níže. V tuto chvíli máme všechny rovnice jen pro $i = 1$.

**Počáteční a okrajové podmínky:**

$$\xi_1^{(0,j+\frac{1}{2})} = \xi_1^{in}(x_{j+\frac{1}{2}}), \quad 0 \le j \le P-1, \tag{2.29}$$

$$J_1^{(k,\,0)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}, \tag{2.30}$$

$$J_1^{(k,\,P)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}. \tag{2.31}$$

**Rovnice kontinuity:**

$$\xi_1^{(k+1,j+\frac{1}{2})} = \xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})} - \Delta t \, \frac{J_1^{(k,\,j+1)} - J_1^{(k,\,j)}}{\Delta x}, \qquad k \in \mathbb{N}, \qquad 0 \le j \le P-1. \tag{2.32}$$

**Maxwellův-Stefanův zákon:**

$$\mathbb{A}\boldsymbol{J} = \boldsymbol{b}, \qquad \mathbb{A} \in \mathbb{R}^{1\times 1}, \qquad \boldsymbol{J},\, \boldsymbol{b} \in \mathbb{R}^1, \tag{2.33}$$

kde

$$\boldsymbol{J} = \left(J_1^{(k,j)}\right), \quad \boldsymbol{b} = \left(\frac{\xi_1^{(k,j-\frac{1}{2})} - \xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})}}{\Delta x}\right), \quad \mathbb{A} = \left(\frac{1}{D_{12}}\right) \qquad k \in \mathbb{N},\ 1 \leq j \leq P-1. \tag{2.34}$$

Poznamenejme, že v tomto případě má rovnice pro $J_1$ podobu

$$J_1(k,j) = -D_{12}\frac{\xi_1^{(k,j+\frac{1}{2})} - \xi_1^{(k,j-\frac{1}{2})}}{\Delta x}, \tag{2.35}$$

což je diskrétní tvar Fickova zákona.

## 2.4 Implementace algoritmu výpočtu v 1D

Tato kapitola se věnuje popisu algoritmu určenému k nalezení numerického řešení úlohy. Algoritmus byl vytvořen speciálně pro případ dvousložkové a třísložkové směsi, neboť pro více složek neznáme analytické řešení, tedy nemůžeme porovnat, zdali je numerické řešení vygenerované algoritmem správné. Struktura algoritmu by nicméně byla stejná i pro případ $n$ složkové směsi, složitější by bylo pouze zapsat tvar jednotlivých prvků matice $\mathbb{A}$.

### 2.4.1 Popis algoritmu

Algoritmus byl psaný v programovacím jazyce C++. V následujících podkapitolách nerozlišujeme mezi algoritmem pro dvě a tři složky, neboť jsou totožné až na rozměry matic a vektorů. Aby byl jeho popis lépe pochopitelný, rozdělíme jej do několika částí.

#### 2.4.1.1 Načtení vstupů a inicializace

Jako první je nutné zavést proměnné – délka intervalu $\Omega$, celkový čas experimentu, počet prostorových kroků/intervalů a počet časových kroků. Z těchto údajů snadno vypočteme velikost časového a prostorového kroku. Dále pouze zavedeme vektory a matice, které budou potřeba později, mj. matici $\mathbb{A}$ a vektor $\boldsymbol{b}$.

Pokračujeme vytvořením matice, obsahující jednotlivé difuzní koeficienty. Její rozměry odpovídají počtu komponent a pro nás hrají roli jen prvky mimo diagonálu

$$D = \begin{pmatrix} 0 & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & 0 & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \text{resp.} \qquad D = \begin{pmatrix} 0 & D_{12} \\ D_{21} & 0 \end{pmatrix}.$$

Dále zadáme počáteční podmínky, které budou pro každou složku obsaženy ve vektoru $\boldsymbol{\xi_i^{(0,j+\frac{1}{2})}}$ (složky vektoru jsou hodnoty poč. podmínek v dělících bodech intervalu $\Omega$). V našem případě volíme počáteční podmínky jednoduše – na levé polovině intervalu $\Omega$ máme jedny hodnoty molárních zlomků $\xi_{i_L}^{in}$ a na pravé polovině hodnoty druhé $\xi_{i_R}^{in}$. Poté načteme okrajové podmínky.

Jako poslední vytvoříme vektor $\boldsymbol{x_{center}}$ obsahující souřadnice středů jednotlivých prostorových intervalů v intervalu $\Omega$. Právě v těchto bodech totiž vyčíslujeme molární zlomky.

#### 2.4.1.2 Cyklus přes časové kroky

Hlavní část našeho algoritmu tvoří for cyklus probíhající tolikrát, kolik je časových kroků. Na každé časové hladině $t_k = k\Delta t,\ k = 1, \dots C$, kde C je počet časových kroků, se provádí následující kroky:

- **Pro všechna** $j$ **od** 1 **do** $P - 1$**, provedeme následující:**
  - Výpočet $\boldsymbol{\xi}_i^{(k,j)}$ dle (2.10) pro každou z komponent.
  - Výpočet vektoru $\boldsymbol{b}$ a matice $\mathbb{A}$. Pro tři složky podoba viz (2.27), pro dvě viz (2.34). Výpočty tedy probíhají pro $n - 1$ složek.
  - Vyřešení soustavy lineárních rovnic $\mathbb{A}\boldsymbol{J}^{(k,j)} = \boldsymbol{b}$ pomocí Gaussovy eliminační metody, zkráceně GEM. Jedná se o malou soustavu rovnic na každém prostorovém intervalu, přes něž nyní provádíme výpočet. Získáváme vektor řešení $\boldsymbol{J}^{(k,j)}$.
- **Pro** $j = 1, \dots, P$
  - Napočtení vektoru $\boldsymbol{\xi}_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})}$ pro $n - 1$ komponent na základě (2.24) - (2.25), resp. (2.32). Při výpočtu jsou nutné i hodnoty $\boldsymbol{J}$ v krajních bodech intervalu $\Omega$, a to $x_0, x_n$, které jsme ale nenapočítali, neboť předchozí cyklus probíhal bez krajních intervalů. Tyto hodnoty však známe, neboť jsou obsahem okrajových podmínek (2.22), (2.23), resp. (2.30) a (2.31).
  - Dopočtení vektoru $\boldsymbol{\xi}_n^{(k+1,j+\frac{1}{2})}$ pro poslední složku ze znalosti (1.14).
  - $k \to k + 1$

#### 2.4.1.3 Vypsání výsledků

Po dokončení cyklu přes časové kroky máme finální hodnotu $\boldsymbol{\xi}_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})}$ pro 3, resp. 2 složky. Tyto hodnoty vypíšeme do textového souboru. V souboru se nachází 4, resp. 3 sloupce. První sloupec obsahuje složky vektoru $\boldsymbol{x_{center}}$ a ve zbylých najdeme postupně hodnoty $\boldsymbol{\xi}_i^{(k+1,j+\frac{1}{2})}$ pro všechny složky směsi.

Výstupem je tedy soubor obsahující kompletní informace o složení směsi ve středových bodech intervalů, vzniklých ekvidistantním rozdělením intervalu $\Omega$.

#### 2.4.1.4 Celková podoba algoritmu

**Algoritmus 1:** Algoritmus výpočtu

```
Načtení vstupů
for(1 ≤ k ≤ C)
  for(1 ≤ j ≤ P − 1)
    for(1 ≤ i ≤ n)
      Výpočet ξ_i^(k,j) pomocí (2.10);
    Výpočet 𝔸, b pomocí (2.27), resp. (2.34);
    Vyřešení soustavy 𝔸J = b → J = 𝔸^−1 b pomocí GEM;
  for(1 ≤ j ≤ P)
    for(1 ≤ i ≤ n − 1)
      Výpočet ξ_i^(k+1,j+1/2)) pomocí (2.24), (2.25) a (2.32).;
    Výpočet ξ_i^(k+1,j+1/2)) pro poslední složku;
    k → k + 1
Vypsání výsledků (x_center, ξ_i^(k+1,j+1/2))
```

# Kapitola 3

# Numerické experimenty

Třetí kapitola se zabývá testováním vytvořeného numerického algoritmu. Začneme s úlohou týkající se dvousložkové směsi, neboť pro ni známe analytické řešení, se kterým můžeme numerické řešení porovnat. Práci zakončíme testováním algoritmu pro případ směsi třísložkové.

## 3.1 Dvousložková směs

V této části nejprve odvodíme analytické řešení. Dále získáme numerické řešení a tato dvě řešení srovnáme a provedeme experimentální konvergenční analýzu, tj. dokážeme, že při zjemňování prostorového a časového kroku schéma konverguje. Cílem je také spočítat hodnotu řádu konvergence metody.

### 3.1.1 Odvození analytického řešení

Nejzákladnějším případem je pro nás situace, kdy má směs pouze dvě složky, neboť v tomto případě dokážeme odvodit analytické řešení úlohy. Z tohoto důvodu zavedeme pojem *chybová funkce*, která je definována jako

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2)\, dt. \tag{3.1}$$

Komplementární funkci k $\operatorname{erf}(x)$ značíme $\operatorname{erfc}(x)$. Definuje se následovně

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x). \tag{3.2}$$

Pro představu uvádíme její graf na Obr. 3.1. . Pro nalezení analytického řešení řešíme úlohu na intervalu $(-\infty, \infty)$. Její podoba je následující

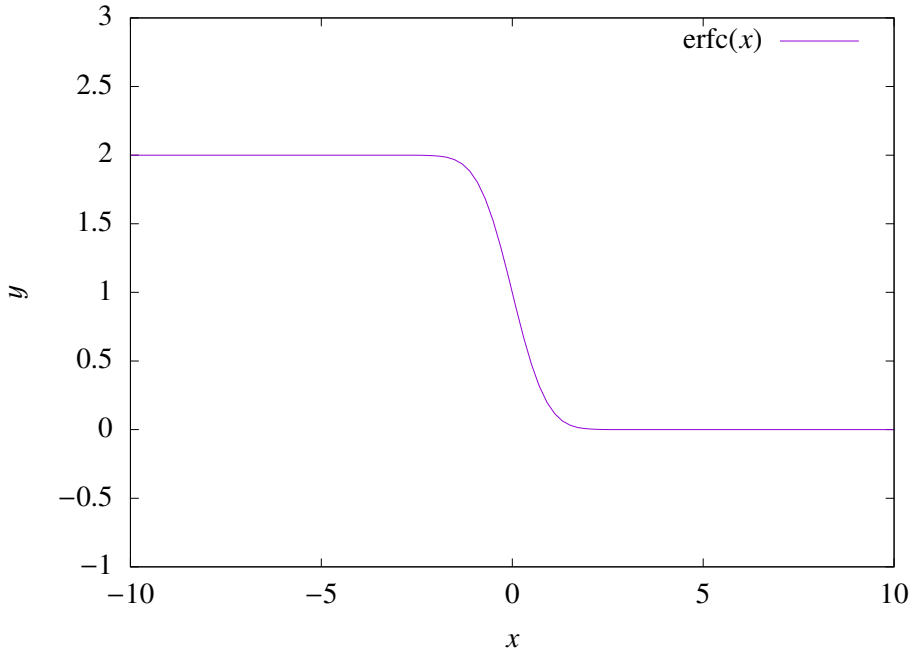
$$\frac{\partial \xi_1}{\partial t} - \nabla \cdot (D_{12} \nabla \xi_1) = 0 \tag{3.3}$$

$$\xi_1(x < 0, t = 0) = \xi_{1_L}^{in}, \tag{3.4}$$

$$\xi_1(x > 0, t = 0) = \xi_{1_R}^{in}, \tag{3.5}$$

$$\xi_1(x \to \infty, t) = \xi_{1_R}^{in}, \tag{3.6}$$

$$\xi_1(x \to -\infty, t) = \xi_{1_L}^{in}. \tag{3.7}$$




Obrázek 3.1: Graf funkce erfc($x$).

Po krátkém odvození získáme podobu analytického řešení pro $\xi_1$ na $\mathbb{R}$

$$\xi_1(x,t) = \xi_{1_R}^{in} + \frac{1}{2}(\xi_{1_L}^{in} - \xi_{1_R}^{in})\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{12}t}}\right), \tag{3.8}$$

kde

$\xi_{1_R}^{in}, \xi_{1_L}^{in}$ ... počáteční hodnota $\xi_1$ v pravém, resp. levém krajním bodě intervalu $\Omega$.

Snadno můžeme dopočítat hodnotu $\xi_2$, neboť víme, že součet molárních zlomků musí být vždy roven jedné

$$\xi_2(x,t) = 1 - \xi_1(x,t). \tag{3.9}$$

### 3.1.2 Numerické řešení

K získání numerického řešení použijeme námi vytvořený algoritmus. Jeho výstupem je textový soubor obsahující data odpovídající situaci v čase $T$, tj. na konci našeho experimentu. Výstupní soubor obsahuje tři sloupce dat - první odpovídá prostorové souřadnici a další dva jednotlivým molárním zlomkům $\xi_1, \xi_2$. Získané soubory a data nám zpracuje program gnuplot, který na jejich základě vygeneruje grafy.

Parametry problému volíme následovně:

$d = 20m$ ... délka intervalu $\Omega$

$T = 30000s$ ... doba trvání experimentu, tj. jak dlouho probíhala difuze

$D_{12} = 0.833 \cdot 10^{-4} m^2/s$ ... difuzní koeficient dusík-vodík.

Pro počáteční podmínky zadáváme následující hodnoty

$$\xi_{1_R}^{in} = 0.5 \ldots \text{počáteční podmínka pro } \xi_1 \text{ na pravé polovině intervalu } \Omega$$
$$\xi_{1_L}^{in} = 0.4 \ldots \text{počáteční podmínka pro } \xi_1 \text{ na levé polovině intervalu } \Omega.$$

Okrajové podmínky zůstávají ve stejné podobě

$$J_1^{(k,\,0)} = 0, \quad J_1^{(k,\,P)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}.$$

Dále volíme počet časových kroků $C$ a počet prostorových kroků $P$. Na základě těchto údajů můžeme poté dopočítat velikost časového, resp. prostorového kroku $\Delta t$, resp. $\Delta x$ jako

$$\Delta t = \frac{T}{C}, \quad \Delta x = \frac{d}{P}. \tag{3.10}$$

Při volbě proměnných $C$ a $P$ musíme mít na paměti, že je nutné dodržet podmínku stability (2.28). Tuto větu jsme sice vyslovili pro interval $\Omega = (0, 1)$ a třísložkovou směs, my ale předpokládáme, že platí také pro námi zvolený interval $\Omega = (0, 20)$ a směs dvousložkovou. Musí být proto splněna nerovnost

$$D_{12}\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2}. \tag{3.11}$$

V případě nesplnění podmínky stability numerické řešení osciluje, což lze vidět v Obr. 3.2. To nastává například při volbě

$$C = 3 \implies \Delta t = 10000s, \quad P = 40 \implies \Delta x = 0.5m,$$
$$D_{12}\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \doteq 3.33 \not\leqslant \frac{1}{2}.$$

Pokud zvolíme vhodné konstanty splňující podmínku stability, je výsledkem namísto nefyzikálních oscilací takové numerické řešení, které můžeme porovnat s řešením analytickým. To je obsahem další části práce.

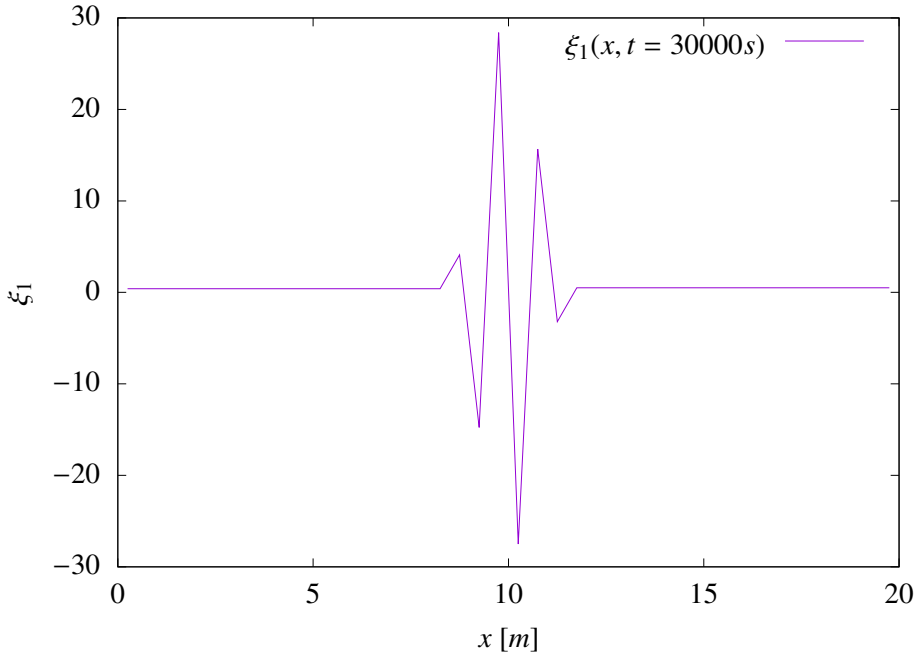
### 3.1.3 Konvergenční analýza

V tuto chvíli máme k dispozici dvě řešení úlohy. První – *tzv. numerické řešení* je výstupem vytvořeného algoritmu, druhé – *tzv. analytické řešení* jsme pro méně komplikovaný případ dvou složek dokázali odvodit. Pro úplnost uveďme jeho přesnou podobu pro námi zvolené konstanty a počáteční podmínky

$$\xi_1(x,t) = 0.5 + \frac{1}{2}(0.4 - 0.5)\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x - 10}{2\sqrt{0.833 \cdot 10^{-4}t}}\right). \tag{3.12}$$

Tento předpis se odliší jen posunem v čitateli o $\frac{d}{2}$. Posun je způsoben tím, že pracujeme na intervalu $\Omega = (0, 20)$, namísto nekonečného intervalu $(-\infty, \infty)$ použitého při odvození .

Zmíněná dvě řešení budeme porovnávat - konkrétně jejich podobu v čase $t = T = 30000s$. Dále budeme chtít provést konvergenční analýzu, tedy zjistit, zdali numerické řešení v případě postupného zjemňování sítí konverguje k řešení analytickému. Zjemňování sítí lze dosáhnout zmenšováním velikosti prostorového $\Delta x$ a časového kroku $\Delta t$, tedy postupným zvětšováním konstant $C$ a $P$.




Obrázek 3.2: Numerické řešení v případě nesplnění podmínky stability.

Otázkou je, jak máme konstanty zvětšovat. Odpověď nám poskytne podmínka stability (3.11) - aby byla splněna pro každé zjemnění, musíme vždy konstantu $C$ zčtyřnásobit a konstantu $P$ zdvojnásobit, neboť díky tomu bude hodnota na levé straně nerovnosti v podmínce stability konstantní. Pro velikosti časového a prostorového kroku to znamená

$$\Delta t_{k+1} = \frac{1}{4}\Delta t_k, \qquad \Delta x_{k+1} = \frac{1}{2}\Delta x_k, \qquad k \in \mathbb{N}.$$

Doplňme, že $k$ zde stále značí $k$-tou časovou hladinu. Aby byl dostatečný prostor pro zmenšování časového a prostorového kroku, spustíme poprvé algoritmus s hodnotami

$$C = 4 \implies \Delta t = 7500s$$
$$P = 4 \implies \Delta x = 5m.$$

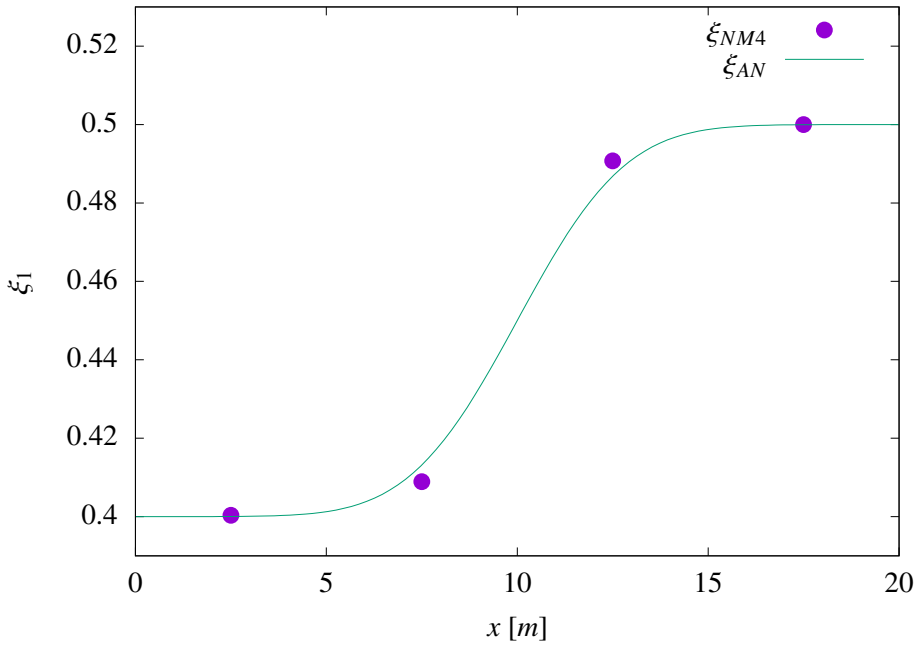
Pro ně je podmínka stability splněna, neboť

$$D_{12}\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \doteq 0.025 \leq \frac{1}{2}.$$

Z grafu na Obr. 3.3 můžeme zřetelně vidět první srovnání analytického a numerického řešení. Vzhledem k volbě $P = 4$ známe hodnotu numerického řešení jen ve 4 bodech intervalu $\Omega$. Doplňme, že odtud dále budeme analytické řešení značit $\xi_{AN}$ a numerické $\xi_{NM*}$, kde * odpovídá konstantě $P$. Řešení jsou porovnávána pouze pro první složku směsi, druhou lze dopočíst.

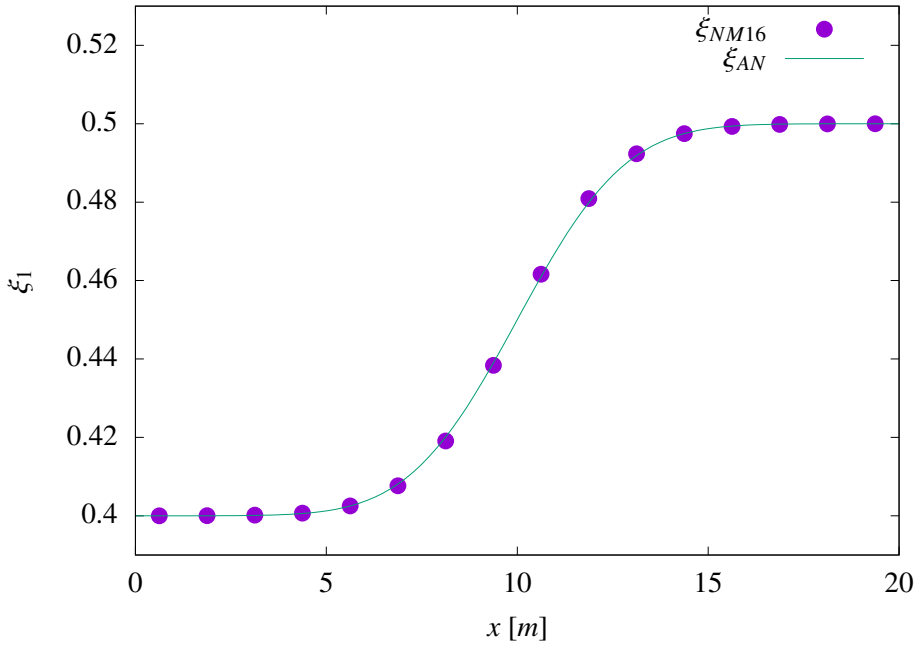
Pokračujeme, jak již bylo avizováno, zvětšováním konstant $C$ a $P$. Algoritmus nám vždy poskytne výstupní soubor, který ukládáme. Postupně je algoritmus spuštěn pro tyto hodnoty

$$\begin{array}{ll} C = 4 & P = 4 \\ C = 16 & P = 8 \\ \vdots & \vdots \\ C = 1048576 & P = 2048. \end{array}$$



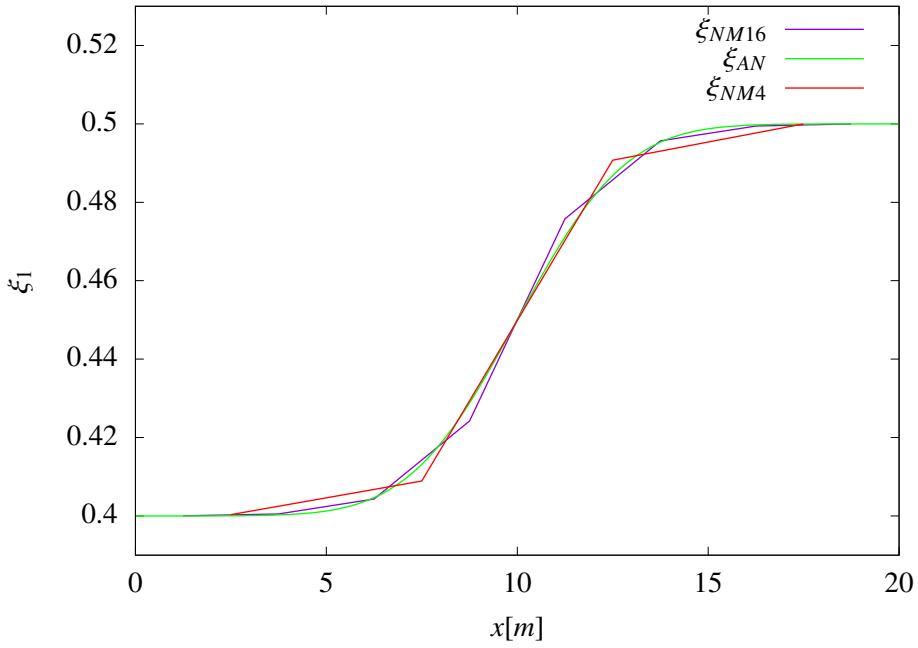

Obrázek 3.3: Analytické a numerické řešení pro hodnoty $C = 4$ a $P = 4$ v čase $30000s$.

Další graf - Obr. 3.4 znázorňuje, jak vypadá situace po dvou zjemněních, tj. pro volbu $C = 64$ a $P = 16$. Skutečně se zdá, že numerické řešení pro tyto hodnoty lépe aproximuje analytické řešení a tudíž by numerické schéma mělo být konvergentní.




Obrázek 3.4: Analytické a numerické řešení pro hodnoty $C = 64$ a $P = 16$ v čase $30000s$.

Pro lepší představu porovnáme $\xi_{NM4}$, $\xi_{NM16}$ a $\xi_{AN}$ v rámci jednoho grafu, viz Obr. 3.5. Je evidentní, že řešení pro jemnější síť $\xi_{NM16}$ znázorněné fialovou barvou aproximuje $\xi_{AN}$ na větší části intervalu přesněji než $\xi_{NM4}$ znázorněné červeně.




Obrázek 3.5: Analytické a numerické řešení pro hodnoty $P = 4$ a $P = 16$ v čase $30000s$.

Jako poslední uvádíme Obr. 3.6, na němž je viditelné, že po dalším zjemnění sítě, tedy pro volbu $P = 32$ a $C = 256$ už numerické a analytické řešení téměř splývají. Pro vyšší hodnoty $P$ grafy neuvádíme, neboť by řešení byla pouhým okem nerozlišitelná.

Z uvedených grafů máme jistou představu o tom, že náš algoritmus, vytvořený pro nalezení numerického řešení úlohy, funguje správně. To musíme nyní ověřit. Chceme tedy dokázat, že námi vytvořená numerická metoda je konvergentní. To znamená, že umíme získat libovolně přesné numerické řešení úlohy - právě již popsaným zmenšováním velikosti $\Delta t$ a $\Delta x$.

Z tohoto důvodu nyní spočteme řád konvergence metody $\alpha$ a to vzhledem ke změně prostorového kroku $\Delta x$. Pro ten, jak jsme určili dříve, platí

$$\Delta x_{k+1} = \frac{1}{2}\Delta x_k, \qquad k \in \mathbb{N}.$$

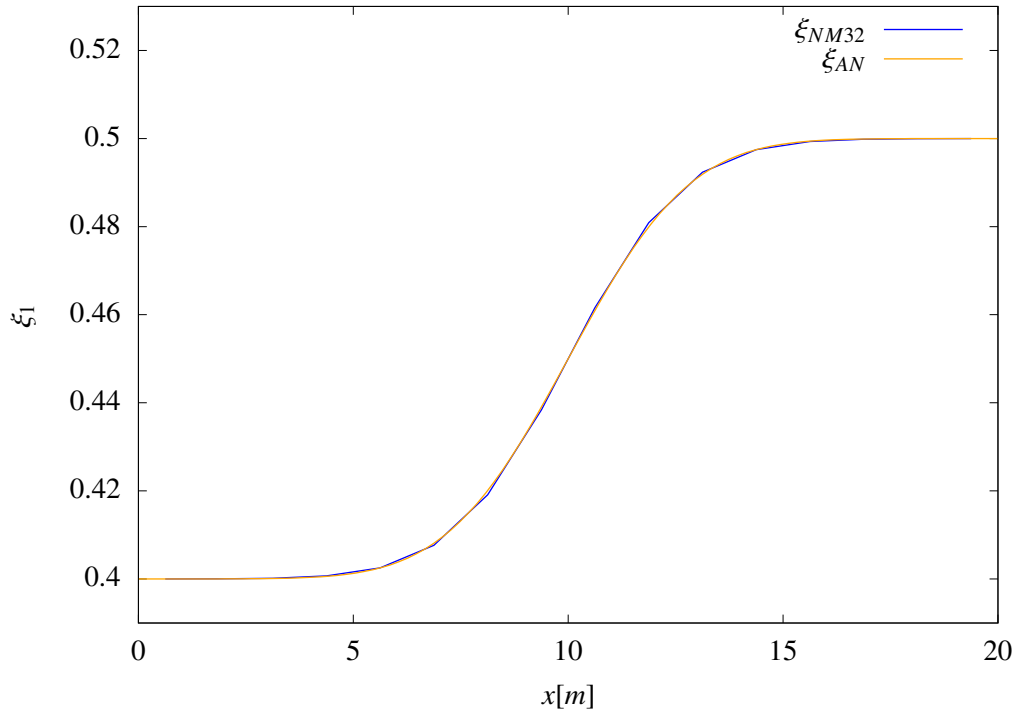
Označme "chybu"- rozdíl analytického a numerického řešení jako $E_n$

$$E_n = "\xi_{NM}(x) - \xi_{AN}(x)". \tag{3.13}$$

Rozdíl je uveden v uvozovkách, neboť se nejedná o klasický rozdíl funkcí, ale o rozdíl měřený v $L_1$, $L_2$ a $L_\infty$ normě

$$E_n = \sqrt[u]{\sum_{j=1}^{P} \int_{x_{j-1}}^{x_j} |\xi_{NM}(x) - \xi_{AN}(x)|^u}, \tag{3.14}$$

kde $u = 1, 2$. Vzhledem k tomu, že hodnoty numerického řešení známe pouze ve středových bodech intervalů $[x_{j-1}, x_j]$, považujeme rozdíl $\xi_{NM} - \xi_{AN}$ na těchto intervalech za konstantní. Navíc platí, že délka intervalu $[x_{j-1}, x_j]$ je konstantní pro $j \in \{1, \ldots, P\}$.




Obrázek 3.6: Analytické a numerické řešení pro $P = 32$ v čase $30000s$.

Předpis pro $E_n$ má tedy podobu

$$E_n = \sqrt[u]{\sum_{j=1}^{P} \Delta x \, |\xi_{NM}(x_{j-\frac{1}{2}}) - \xi_{AN}(x_{j-\frac{1}{2}})|^u}, \tag{3.15}$$

kde $u = 1, 2$. Pro $L_\infty$ normu platí

$$E_n = \max_{j \in \hat{P}} |\xi_{NM}(x_{j-\frac{1}{2}}) - \xi_{AN}(x_{j-\frac{1}{2}})|. \tag{3.16}$$

Nyní předpokládejme, že "chyba"$E_n$ je omezena výrazem $C \cdot h^\alpha$

$$E_n = C \cdot h^\alpha.$$

Potom platí

$$\ln E_n = \ln C + \alpha \ln h, \tag{3.17}$$

$$\ln E_{n+1} = \ln C + \alpha \ln \frac{h}{2}, \tag{3.18}$$

kde $E_n$ odpovídá chybě pro hodnotu $P$ a $E_{n+1}$ chybě pro následující zjemnění sítě, tj. hodnotu $2P$. Odečtením rovnic (3.17) a (3.18) a drobnými úpravami získáváme finální předpis pro $\alpha$

$$\alpha = \frac{\ln E_{n+1} - \ln E_n}{\ln 2}. \tag{3.19}$$

Poznamenejme, že při výpočtu $\alpha$ začínáme až s hodnotou $P = 8$, nikoli $P = 4$, neboť pro hodnotu $P = 4$ je síť příliš hrubá. Získané hodnoty $\alpha$ ale v tomto případě představují ostře klesající posloupnost konvergující k nule, jak můžeme vidět v tabulce 3.1

| **P** | $\alpha_{\mathbf{L_1}}$ | $\alpha_{\mathbf{L_2}}$ | $\alpha_{\mathbf{L_\infty}}$ |
|---|---|---|---|
| 8, 16 | 2.22 | 2.37 | 2.22 |
| 16, 32 | 2.06 | 2.09 | 2.1 |
| 32, 64 | 2.01 | 2.02 | 2.03 |
| 64, 128 | 2.01 | 2.01 | 2.0 |
| 128, 256 | 1.89 | 1.96 | 1.65 |
| 256, 512 | 1.45 | 1.65 | 1.24 |
| 512, 1024 | 0.5 | 0.59 | 0.56 |
| 1024, 2048 | 0.04 | 0.02 | 0.02 |

Tabulka 3.1: Řád konvergence numerické metody bez použití Simpsonova pravidla

Zdůvodnění tohoto neuspokojivého výsledku je snadné - rozdíl analytického a numerického řešení jsme považovali za konstantní na každém intervalu $[x_{j-1}, x_j]$, $j \in \{1, \ldots, P\}$. Naším důvodem k této aproximaci bylo to, že numerické řešení máme vyčíslené jen ve středových bodech těchto intervalů. Naopak analytické řešení ale můžeme vyčíslit v každém bodě intervalu $[x_{j-1}, x_j]$. Tudíž zejména v případě velkých hodnot $\Delta x$ jsme analytické řešení aproximovali hodnotou, která se od hodnoty v ostatních bodech (zejména krajních) výrazně liší.

Pro přesnější aproximaci rozdílu $\xi_{AN}$ a $\xi_{NM}$ využijeme tzv. *Simpsonovo pravidlo* pro numerický výpočet určitých integrálů. Toto pravidlo je známo i pod názvem Simpsonovo $\frac{1}{3}$ pravidlo a pro funkci $f$ má podle [10] podobu

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx (b-a)\cdot\left[\frac{1}{6}f(a) + \frac{2}{3}f\left(\frac{a+b}{2}\right) + \frac{1}{6}f(b)\right]. \tag{3.20}$$

Na integrál pod odmocninou v (3.14) použijeme Simpsonovo pravidlo a dostáváme

$$E_n = \sqrt[u]{\sum_{j=1}^{P}(x_j - x_{j-1})\cdot\left[\frac{1}{6}f^u(x_{j-1}) + \frac{2}{3}f^u\left(\frac{x_{j-1}+x_j}{2}\right) + \frac{1}{6}f^u(x_j)\right]}, \tag{3.21}$$

kde

$$\forall j \in \{1, \ldots, P\} \quad f(x) = |\xi_{AN}(x) - \xi_{NM}(x_{j-\frac{1}{2}})|. \tag{3.22}$$

Pro úplnost doplňme ještě novou podobu $E_n$ pro $L_\infty$ normu. Ponecháme značení (3.22) a položíme

$$\forall j \in \{1, \ldots, P\} \quad f_j = \max\{f(x_{j-1}), f(x_{j-\frac{1}{2}}), f(x_j)\}. \tag{3.23}$$

Pak můžeme psát

$$E_n = \max_{j\in\hat{P}} f_j. \tag{3.24}$$

Pro nově odvozené předpisy $E_n$ v jednotlivých normách spočteme hodnoty řádu konvergence $\alpha$. Výsledky jsou k dispozici v tabulce 3.2. Použití Simpsonova pravidla se ukazuje jako správný krok, neboť průměrná hodnota $\alpha_{avg} \doteq 1 \implies$ námi vytvořená numerická metoda pro řešení numerické úlohy je metoda prvního řádu.

| **P** | $\alpha_{\mathbf{L_1}}$ | $\alpha_{\mathbf{L_2}}$ | $\alpha_{\mathbf{L_\infty}}$ |
|---|---|---|---|
| 8, 16 | 1.27 | 1.12 | 1.15 |
| 16, 32 | 1.12 | 1.02 | 1.05 |
| 32, 64 | 1.06 | 1.01 | 1.01 |
| 64, 128 | 1.03 | 1.00 | 1.00 |
| 128, 256 | 1.01 | 1.00 | 1.00 |
| 256, 512 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 512, 1024 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 1024, 2048 | 0.98 | 1.00 | 1.00 |
| $\alpha_{\mathbf{avg}}$ | 1.06 | 1.02 | 1.03 |

Tabulka 3.2: Řád konvergence s použitím Simpsonova pravidla

## 3.2 Třísložková směs

V této části práce vycházíme z [4], [7] a [8]. V případě třísložkové směsi nejsme schopni odvodit analytické řešení. Můžeme ale stejně jako u směsi dvousložkové ověřit konvergenci schématu. Hlavním cílem je ovšem ukázat existenci jevů, na jejichž popis nestačí Fickova teorie a lze je popsat pouze při použití Maxwellovy-Stefanovy teorie.

### 3.2.1 Duncanův-Toorův experiment

Vzhledem k tomu, že se nyní zaměřujeme na difuzi v třísložkové směsi, musíme zmínit významný experiment, jež se právě touto problematikou zabýval. Jedná se o Duncanův-Toorův experiment, viz [4]. Tento experiment se zabývá konkrétně směsí tvořenou vodíkem, dusíkem a oxidem uhličitým. Zejména se zaměřuje na odlišnosti difuzního chování směsí dvou a třísložkových. Poznamenejme, že naopak přidáním dalšího prvku do směsi bychom žádné nové odlišné chování nepozorovali. V třísložkové směsi mohou nastat následující tři situace:

- **difuzní bariéra** ... Složka se nehýbe (její tok je nulový) i přesto, že gradient koncentrace dané složky je nenulový.
- **osmotická difuze** ... Složka se pohybuje (tok je nenulový) i přesto, že je gradient koncentrace nulový.
- **reverzní difuze** ... Jedna ze složek se pohybuje z místa s nízkou koncentrací do místa z koncentrací vysokou.

Nyní popíšeme, jak experiment probíhá a jak vypadají všechny součásti nutné k jeho provedení. Hlavní část tvoří dvě kulovité nádoby, které jsou spojeny úzkou kapilární trubicí. Označme je A a B. Objemy jednotlivých nádob jsou 77.99 *ml* a 78.63 *ml* a trubice o průměru 2.08 *mm* má délku 8.59 *cm*. Uprostřed trubice je kohoutek rozdělující trubici na dvě oddělené části. Celý aparát je umístěn ve vodní lázni o teplotě 35.2 $^\circ C$.

Každá z nádob je naplněna směsí z již dříve zmíněných 3 plynů. Tyto směsi mají navzájem různé složení, tj. jednotlivé molární zlomky v nádobě A a nádobě B se liší. Po dosažení tepelné rovnováhy a vyrovnání tlaků v nádobách na hodnotu atmosférického tlaku, dojde k otevření kohoutku oddělující obě nádoby. Začne docházet k difuzi, která v tomto experimentu probíhala až 18 hodin. Po skončení experimentu jsou obsahy jednotlivých nádob analyzovány plynovou chromatografií. To je typ separační metody, která od sebe odděluje jednotlivé složky obsahu nádoby.

Duncanův-Toorův experiment byl prováděn pro různé počáteční hodnoty molárních zlomků v nádobách, také se měnila doba, během které difuze probíhala.

### 3.2.2 Ověření konvergence

Nejprve ověříme konvergenci schématu, tj. budeme sledovat profily molárních zlomků jednotlivých složek v určitém čase $t$ pro postupně se zjemňující prostorové a časové kroky. Zabýváme se situací Duncanova-Toorova experimentu, tudíž některé parametry problému volíme takto

$d = 0.2m$ ..... délka intervalu $\Omega$, zde přibližná délka celého aparátu
$T = 64800s = 18h$ ..... čas difuze (kohoutek otevřen)
$D_{12} = 0.833 \cdot 10^{-4} m^2/s$ ... difuzní koeficient dusík-vodík
$D_{23} = 0.680 \cdot 10^{-4} m^2/s$ ... difuzní koeficient vodík-oxid uhličitý
$D_{31} = 0.168 \cdot 10^{-4} m^2/s$ ... difuzní koeficient oxid uhličitý-dusík
$P = 6,\ C = 18000$ ..... počet prostorových a časových kroků.

Připomeňme, že platí

$$D_{ab} = D_{ba} \qquad \forall a, b \in \{1, 2, 3\}$$
$$D_{aa} = 0 \qquad \forall a \in \{1, 2, 3\}.$$

Jak již bylo zmíněno, Duncanův-Toorův experiment byl proveden pro různé počáteční hodnoty molárních zlomků, tj. různé počáteční podmínky. My volíme počáteční podmínky stejně jako autor v [7].

| | **Dusík** | **Vodík** | **Oxid uhličitý** |
|---|---|---|---|
| **Nádoba A:** | $\xi_1 = 0.50086$ | $\xi_2 = 0.0$ | $\xi_3 = 0.49914$ |
| **Nádoba B:** | $\xi_1 = 0.49879$ | $\xi_2 = 0.50121$ | $\xi_3 = 0.0$ |

Pro úplnost doplňme podobu okrajových podmínek

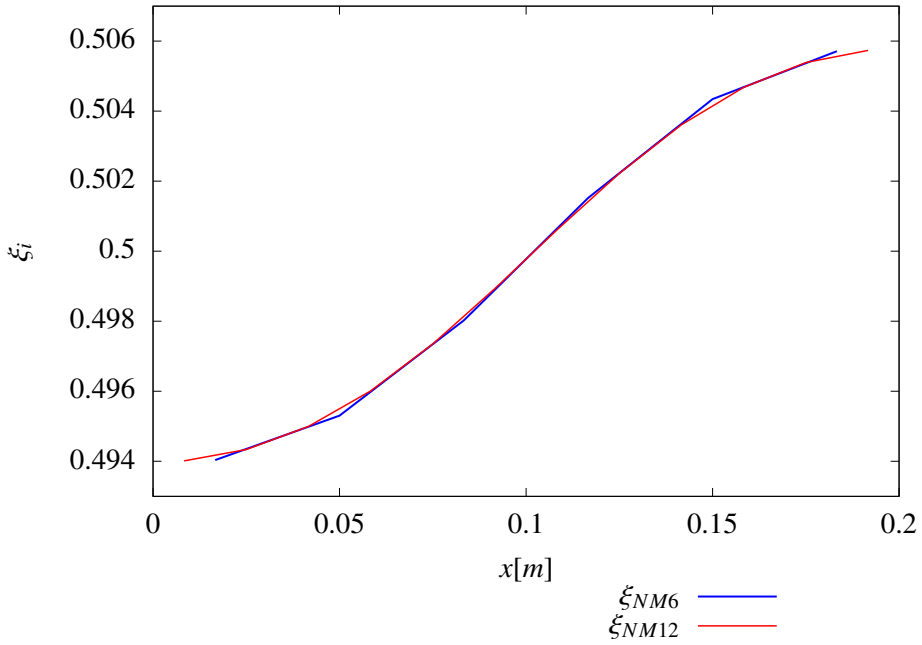
$$J_1^{(k,\,0)} = 0, \qquad J_2^{(k,\,0)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}, \tag{3.25}$$
$$J_1^{(k,\,P)} = 0, \qquad J_2^{(k,\,P)} = 0, \qquad k \in \mathbb{N}. \tag{3.26}$$

Konstanty zvětšujeme stejným způsobem jako u směsi dvousložkové. Při každém zjemnění $P$ zvětšíme dvojnásobně a $C$ čtyřnásobně

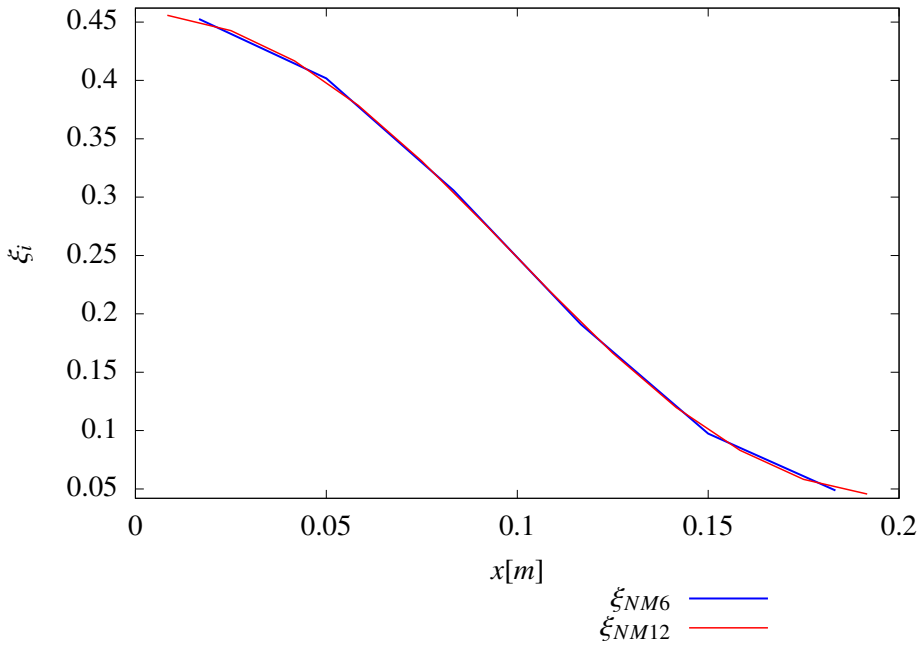
$$\begin{array}{cc} C = 18000 & P = 6 \\ C = 72000 & P = 12 \\ C = 288000 & P = 24 \\ C = 1152000 & P = 48 \end{array}$$

Pro lepší viditelnost konvergence schématu uvedeme dva grafy, na Obr. 3.7 je vyobrazena situace pro dusík v čase $t = 64.8s$ pro $P = 6, 12$. Konvergence je evidentní, pro větší hodnoty $P$ graf neuvádíme, neboť jednotlivá numerická řešení by už byla pouhým okem nerozlišitelná.

V druhém grafu, viz Obr. 3.8, lze vidět situaci pro oxid uhličitý opět v čase $t = 64.8s$ a $P = 6, 12$. Konvergence funguje i pro poslední složku - vodík. Numerické řešení opět značíme $\xi_{NM*}$, kde * odpovídá konstantě $P$.




Obrázek 3.7: Ověření konvergence schématu pro případ třísložkové směsi pro $t = 64.8s$ - dusík.




Obrázek 3.8: Ověření konvergence schématu pro případ třísložkové směsi pro $t = 64.8s$ - oxid uhličitý.

### 3.2.3 Ilustrace osmotické a reverzní difuze

Pro dokázání existence jevů zmíněných při popisu Duncanova-Toorova experimentu, testujeme algoritmus ještě na jedné, lehce pozměněné, úloze. Použijeme stejné hodnoty jako autor v [2] při testování vlastního algoritmu, tj. $P = 100$ a $\Omega = (0,1) \implies d = 1cm$. Okrajové podmínky jsou stejné jako v (3.26), počáteční podmínky mají podobu

$$\begin{aligned} &\xi_1^{in}(x) = 0.8 \qquad 0 \le x < 0.5, \qquad \xi_1^{in}(x) = 0 \qquad 0.5 \le x \le 1 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad \xi_2^{in}(x) = 0.2 \qquad \forall x \in \Omega \\ &\xi_3^{in}(x) = 0 \qquad 0 \le x < 0.5, \qquad \xi_3^{in}(x) = 0.8 \qquad 0.5 \le x \le 1. \end{aligned}$$

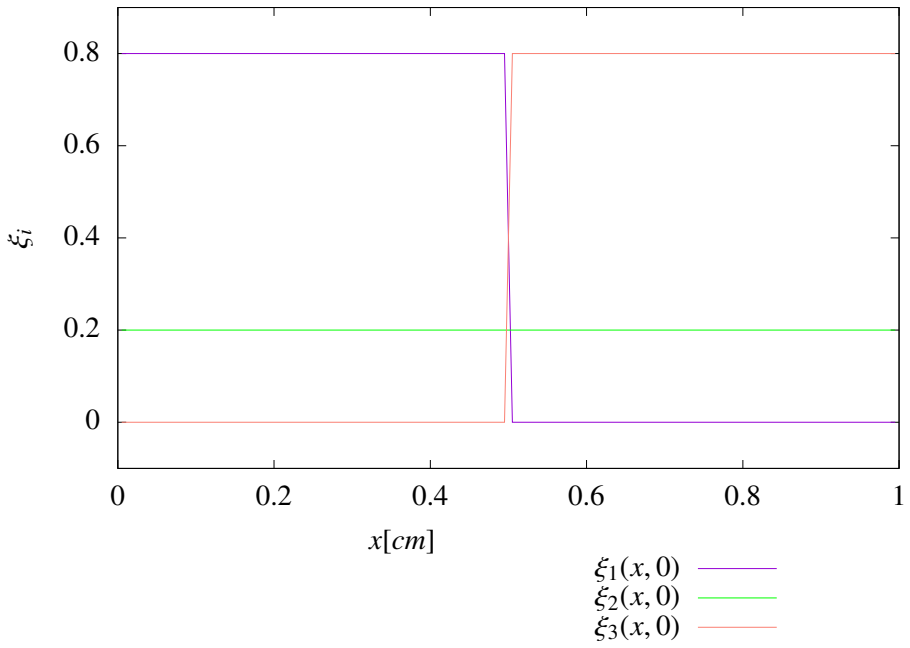
Autor pracuje se stejnou třísložkovou směsí, která byla použita při Duncanově-Toorově experimentu, tj. směsí dusík, vodík, oxid uhličitý

$$D_{12} = 0.833cm^2/s, \qquad D_{23} = 0.680cm^2/s, \qquad D_{31} = 0.168cm^2/s.$$

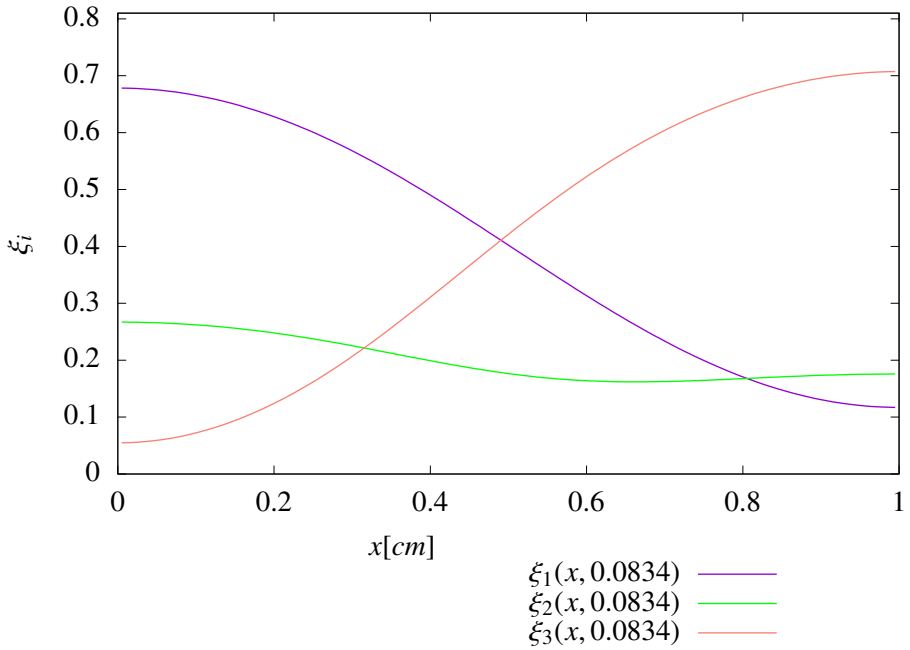
Zbývající konstanty volíme libovolně, jediným omezením je splnění podmínky stability, proto

$$\begin{aligned} T &= 1s, \\ C &= 30000. \end{aligned}$$

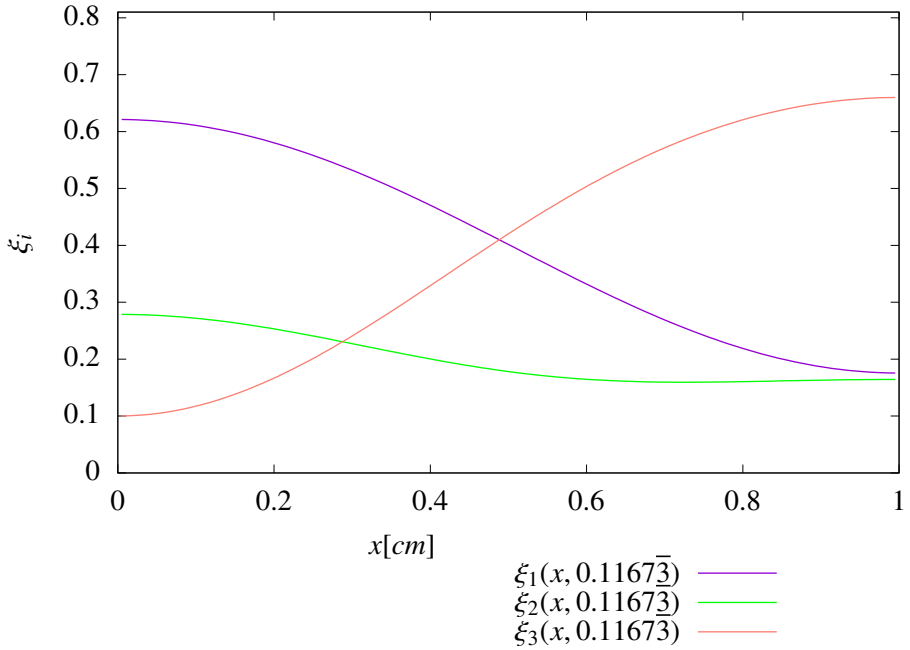
Jako první uvedeme Obr. 3.9 ilustrující profily molárních zlomků v čase $t = 0$, který vychází z počátečních podmínek. Vzhledem k tomu, co chceme dále ilustrovat, využijeme výstupní soubory obsahující profily všech molárních zlomků v navzájem různých časech - Obr. 3.10, Obr. 3.11, Obr. 3.12, Obr. 3.13, Obr. 3.14, Obr. 3.15. Mezi každými dvěma z nich je rozdíl $0.0\overline{3}s$. Na základě těchto grafů lze ukázat různé typy chování jednotlivých složek.



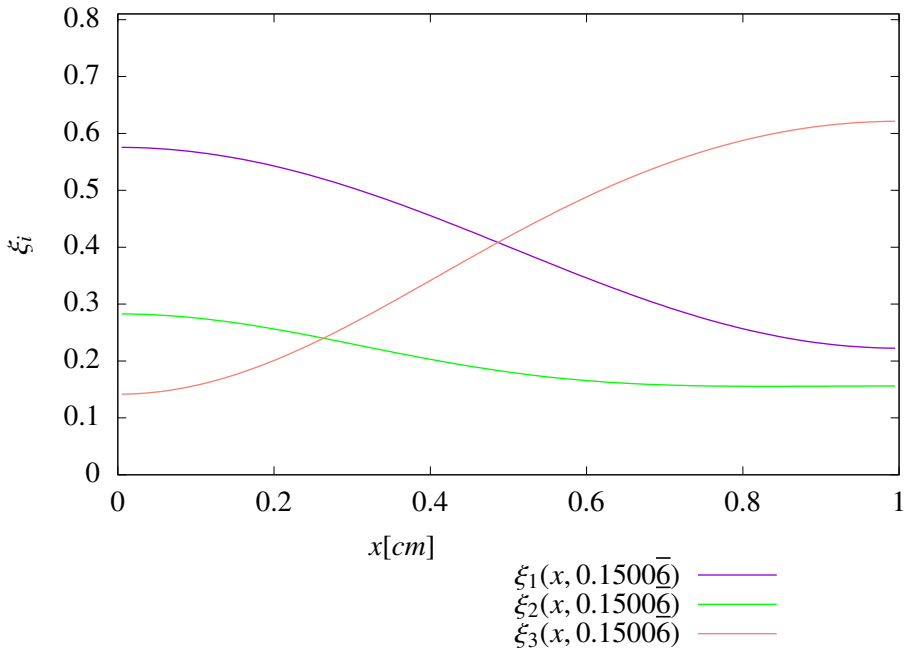

Obrázek 3.9: Profily molárních zlomků v čase $t = 0$.



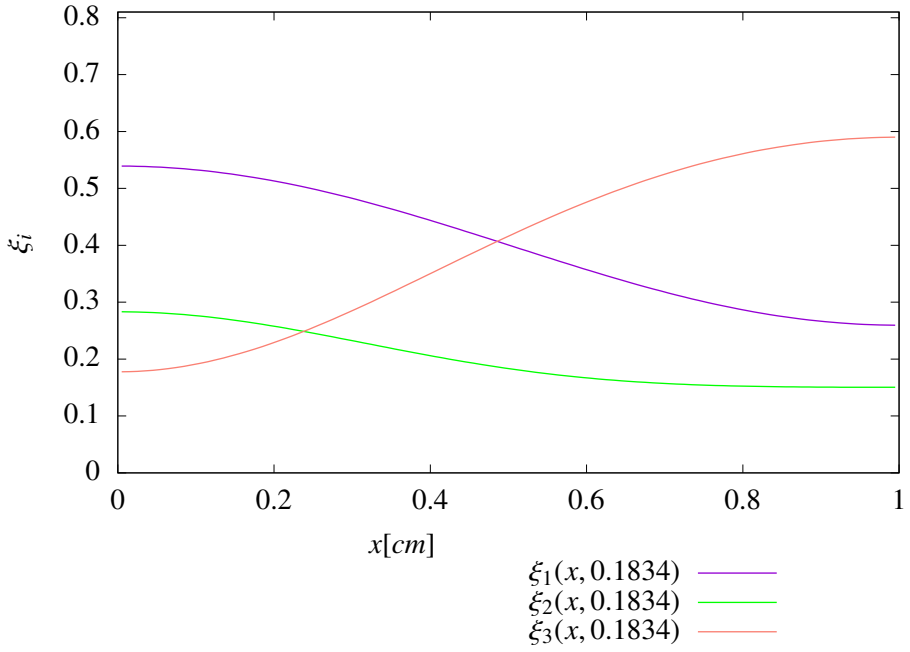

Obrázek 3.10: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.0834$.



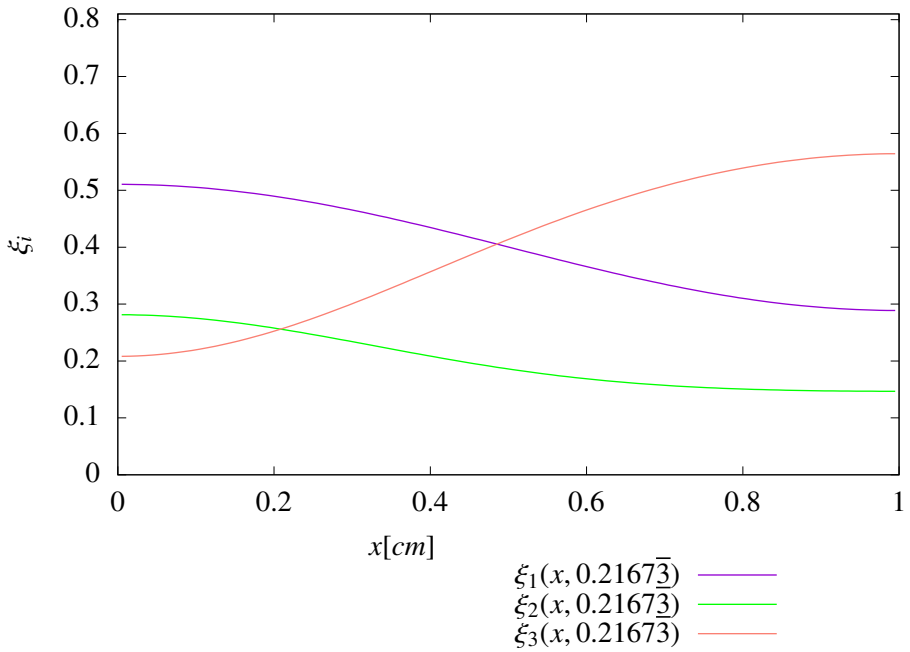

Obrázek 3.11: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.11673$.



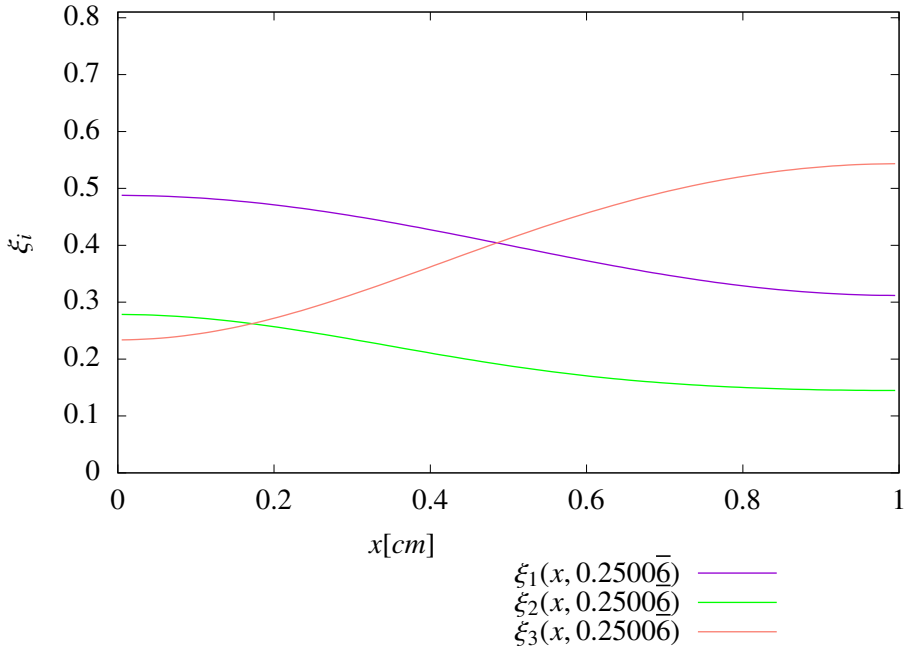

Obrázek 3.12: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.1500\overline{6}$.




Obrázek 3.13: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.1834$.




Obrázek 3.14: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.2167\overline{3}$.

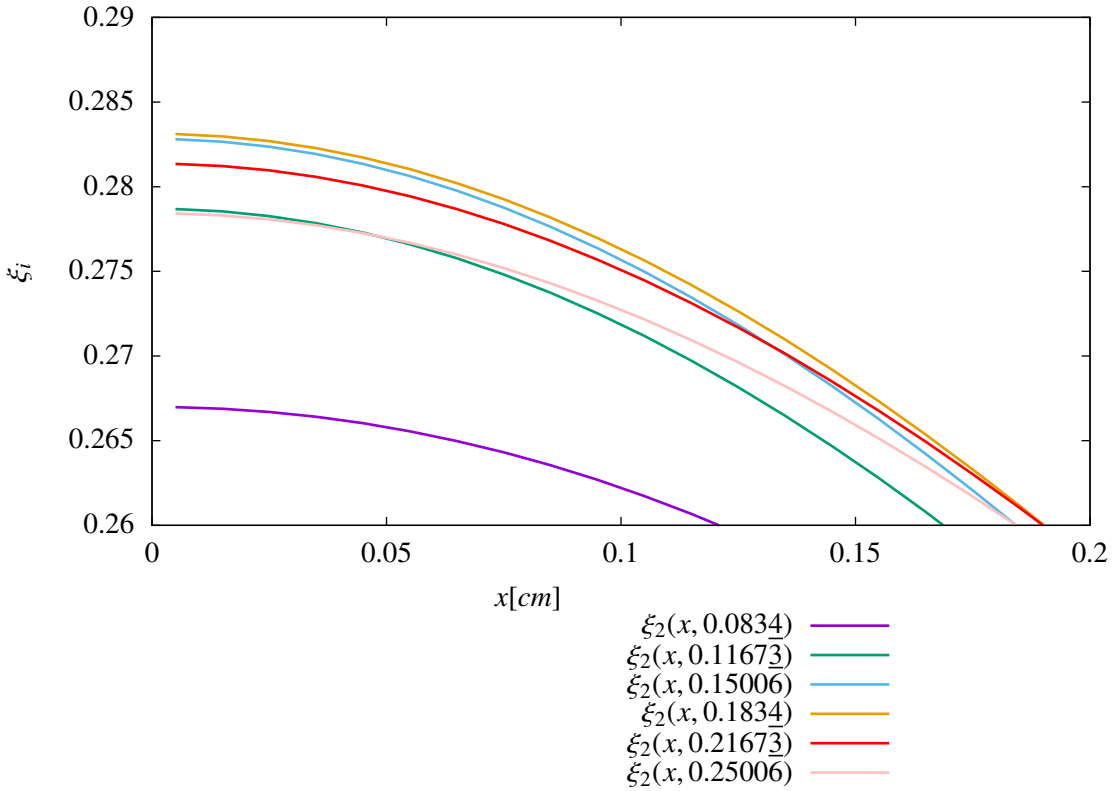



Obrázek 3.15: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.2500\overline{6}$.

Zaměřme se na profily molárních zlomků složky č.1 - dusíku. V Obr. 3.10 je vyšší koncentrace v levé části intervalu Ω, zatímco napravo je koncentrace nižší. S ubíhajícím časem se však koncentrace na levé a pravé straně pomalu Ω vyrovnává, viz Obr. 3.15, probíhal tedy pohyb částic z místa vyšší koncentrace do místa s koncentrací nižší, což je klasická difuze. Stejný jev můžeme popsat pro oxid uhličitý, pouze s obrácenou levou a pravou stranu. Pro tyto dvě složky žádný z jevů popsaných na začátku kapitoly nenastává.

Rozmanitější chování pozorujeme u složky č.2 - vodíku. V čase $t = 0s$ je $\xi_2$ konstantní, což znamená, že je gradient molárního zlomku (i koncentrace) nulový. S přibývajícím časem ale začínáme pozorovat nekonstantní profil $\xi_2$. Vodík se tedy pohybuje, i přes nulovost gradientu, tj. probíhá **osmotická difuze**.

V Obr. 3.16 lze vidět situaci na levé straně Ω v jednotlivých časech. Po osmotické difuzi nejprve probíhá další z námi hledaných jevů - **reverzní difuze**. Koncentrace složky na levé straně intervalu (místě s vyšší koncentrací) totiž roste i přesto, že místo s nižší koncentrací je na pravé straně intervalu. Od $t = 0.1834s$ už můžeme vidět klasické difuzní chování, neboť se složka pohybuje směrem do místa s nižší koncentrací a systém směřuje ke stavu termodynamické rovnováhy, kdy jsou koncentrace všech komponent v prostoru vyrovnány.




Obrázek 3.16: Profily molárních zlomků v čase $t = 0.2500\overline{6}$.

Tímto jsme dokázali, že námi vytvořený algoritmus, postavený na Maxwellových-Stefanových rovnicích, dokáže ve třísložkové směsi popsat jevy, na které Fickův popis difuze nestačí. Konkrétně jsme názorně ukázali, že u dusíku dochází k osmotické a reverzní difuzi. To bylo jedním z cílů této práce.

# Závěr

V této práci jsme obecně popsali difuzi komponent vícesložkové směsi a to pomocí Mawellovy-Stefanovy teorie. Po fyzikální a matematické formulaci problému, kdy jsme získali soustavu parciálních diferenciálních rovnic, jsme přešli k tvorbě numerického schématu. Pomocí metody konečných diferencí jsme problém zdiskretizovali a představili konkrétní podobu rovnic pro speciální případ dvousložkové a třísložkové směsi.

Po časově nejnáročnější části práce, kterou byla tvorba numerického algoritmu, jehož podrobný popis je obsahem druhé kapitoly práce, jsme vytvořený algoritmus testovali na testovacích úlohách. V případě dvousložkové směsi jsme odvodili analytické řešení. Následně byla provedena konvergenční analýza, která dokázala, že při postupném zjemňování časového a prostorového kroku skutečně numerická řešení vyprodukovaná algoritmem konvergují k analytickému řešení. Řád konvergence metody vyšel $\alpha \doteq 1$. V případě třísložkové směsi jsme se inspirovali Duncanovým-Toorovým experimentem. Nejprve bylo provedeno ověření konvergence numerického schématu. S využitím dalšího zdroje se na závěr povedlo dokázat, že pro jednu ze složek směsi probíhají osmotická a reverzní difuze.

Jako námět pro další pokračování práce můžeme zmínit zejména vylepšování algoritmu. Do budoucna bychom chtěli porovnávat výstupy algoritmu s experimentálními daty z Duncanova-Toorova experimentu.

# Literatura


[1] Dieter Bothe. On the Maxwell-Stefan approach to multicomponent diffusion. *Parabolic problems: the Herbert Amann festschrift*, pages 81–93, 2011.

[2] Laurent Boudin, Bérénice Grec, and Francesco Salvarani. A mathematical and numerical analysis of the Maxwell-Stefan diffusion equations. *Discrete and Continuous Dynamical Systems-Series B*, 17(5):1427–1440, 2012.

[3] James Clerk Maxwell. On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series I*, 157:49–88, 1867.

[4] John Bruce Duncan and HL Toor. An experimental study of three component gas diffusion. *AIChE Journal*, 8(1):38–41, 1962.

[5] Adolf Fick. Annalen der Physik und Chemie. *Ueber Diffusion*, 94:59–86, 1855.

[6] Adolf Fick. V. On liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(63):30–39, 1855.

[7] Jan Franců and Jiří Mikyška. An alternative model of multicomponent diffusion based on a combination of the Maxwell-Stefan theory and continuum mechanics. *Journal of Computational Physics*, 400:108962, 2020.

[8] Rajamani Krishna and Johannes A Wesselingh. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical engineering science*, 52(6):861–911, 1997.

[9] Josef Stefan. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, 63:63–124, 1871.

[10] Wikipedia. Simpson's rule — Wikipedia, the free encyclopedia. `http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Simpson's\%20rule&oldid=1157777374`, 2023. [Online; accessed 30-July-2023].