

I.2. Méthodes de résolution des systèmes d'équations algébriques.

I-2-1- Systèmes d'équations linéaires algébriques

Les systèmes d'équations se posent dans toutes les branches de l'ingénierie et de la science. Cette partie est consacrée à la solution de systèmes d'équations linéaires algébriques de la forme suivante :

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases} \quad (1)$$

où

x_j ($j = 1, 2, \dots, n$) dénote les variables inconnues à déterminer,

$a_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) désigne les coefficients constants des variables inconnues,

(i , dénote équation i et le second indice, j , désigne variable x_j .)

et b_i ($i = 1, 2, \dots, n$) la matrice colonne, dénote les termes non homogènes, s'appelle second membre du système.

Le nombre d'équations peut varier de deux à des centaines, des milliers, voire des millions. Dans le cas général, le nombre de variables n'est pas tenu d'être le même que le nombre d'équations. Cependant, dans la plupart des problèmes d'ordre pratique, ils sont les mêmes, à savoir le cas considéré dans ce polycopié. Lorsque le nombre de variables est le même que le nombre d'équations, une solution unique peut exister, comme illustré par l'exemple de système de deux équations linéaires algébriques suivants :

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = b_2 \end{cases} \quad (2)$$

Si le second membre du système (2) $B = 0$, on dit que le système est un système d'équations linéaires homogènes. Les systèmes d'équations linéaires homogènes admettent toujours au moins une solution : la matrice colonne nulle.

Les méthodes itératives sont utilisées lorsque le nombre d'équations est grand et la plupart des coefficients sont nuls (c'est à dire, une matrice creuse). Les méthodes itératives divergent généralement à moins que le système d'équations est diagonalement dominant.

Il existe deux approches fondamentalement différentes pour la résolution des systèmes équations linéaires algébriques (19) :

- Méthodes d'élimination directes
- Méthodes itératives

Les méthodes d'élimination directes sont des procédures systématiques basées sur l'élimination algébrique, qui obtiennent la solution en un nombre fini d'opérations.

Parmi les méthodes d'élimination directes on trouve : La règle de Cramer, élimination de Gauss, élimination de Gauss- Jordane, la méthode de la matrice inverse et la factorisation LU. Par

contre les méthodes itératives, obtiennent la solution asymptotiquement par une procédure itérative.

Une solution d'essai est supposée, la solution d'essai est remplacée dans le système d'équations pour déterminer l'inadéquation ou l'erreur, dans la solution d'essai, et une solution améliorée est obtenue à partir des données inadéquates. Les méthodes **itératives** sont la méthode itérative de **Jacobi**, la méthode itérative de **Gauss-Seidel** et **successive-sur-relaxation**(SOR).

Bien qu'il n'y a pas absolument de règles d'applications rigides, les **méthodes d'élimination** directe sont généralement utilisées lorsque l'une ou plusieurs des conditions suivantes sont vérifiées :

- Le nombre d'équations est petit (100 ou moins),
- La plupart des coefficients dans les équations sont non nuls,
- Lorsque le système d'équations n'est pas diagonalement dominant ou
- Le système d'équations est mal conditionné.

A-2- Résolution d'équations algébriques non linéaires

Le numéricien est souvent confronté à la résolution d'équations algébriques de la forme:

$$f(x) = 0 \quad (2.1)$$

Nous avons tous appris au secondaire comment résoudre l'équation du second degré:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

dont les deux racines sont:

$$\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$F(x)=0$ ou F est un polynôme de $\deg \geq 3$ ou l'expression de F est complexe.

Les méthodes classiques de Résolution ne permettent pas de résoudre de tels problèmes. On fait donc appel aux techniques des méthodes numériques.

2	Équations non linéaires	53
2.1	Introduction	53
2.2	Méthode de la bisection	54
2.3	Méthodes des points fixes	61
2.3.1	Convergence de la méthode des points fixes	64
2.3.2	Interprétation géométrique	70
2.3.3	Extrapolation d'Aitken	72
2.4	Méthode de Newton	75
2.4.1	Interprétation géométrique	77
2.4.2	Analyse de convergence	78
2.4.3	Cas des racines multiples	80

2.5	Méthode de la sécante	85
2.6	Applications	88
2.6.1	Modes de vibration d'une poutre	88
2.6.2	Premier modèle de viscosité	91
2.7	Exercices	95

2.4 Méthode de Newton

La méthode de Newton est l'une des méthodes les plus utilisées pour la résolution des équations non linéaires. Cette méthode possède également une belle interprétation géométrique. Nous commençons cependant par donner une première façon d'en obtenir l'algorithme, basée sur l'utilisation du développement de Taylor. Cette approche est également valable pour les systèmes d'équations non linéaires que nous verrons au chapitre 3.

Algorithme 2.4: Algorithme de la méthode de Newton

1. Étant donné ϵ , un critère d'arrêt
2. Étant donné N , le nombre maximal d'itérations
3. Étant donné x_0 , une valeur initiale de la solution
4. Effectuer: $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$
5. Si $\frac{|x_{n+1} - x_n|}{|x_{n+1}|} < \epsilon$:
 - convergence atteinte
 - écrire la solution x_{n+1}
 - arrêt
6. Si le nombre maximal d'itérations N est atteint:
 - convergence non atteinte en N itérations
 - arrêt
7. retour à l'étape 4 \square

Exemple 2.10

On cherche à résoudre l'équation $f(x) = e^{-x} - x = 0$. Pour utiliser la méthode de Newton, il faut obtenir la dérivée de cette fonction, qui est $f'(x) = -e^{-x} - 1$. L'algorithme se résume à :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} = x_n - \frac{e^{-x_n} - x_n}{-e^{-x_n} - 1}$$

Les résultats sont compilés dans le tableau suivant à partir de $x_0 = 0$.

n	x_n	$ e_n $	$\left \frac{e_n}{e_{n-1}}\right $
0	0,000 0000	$0,5671 \times 10^{+0}$	—
1	0,500 0000	$0,6714 \times 10^{-1}$	$0,1183 \times 10^{+0}$
2	0,566 3110	$0,8323 \times 10^{-3}$	$0,1239 \times 10^{-1}$
3	0,567 1432	$0,1250 \times 10^{-6}$	$0,1501 \times 10^{-3}$
4	0,567 1433	$0,4097 \times 10^{-9}$	$\simeq 0$

I-2-2-Résolution des équations d'état RK et RKS

ÉQUATIONS D'ÉTAT

- La résolution des équations d'état nous permet de trouver le volume spécifique d'un mélange gazeux de produits chimiques à une température et une pression spécifiées.

Sans les équations d'état, il serait pratiquement impossible de concevoir une usine de produits chimiques. En connaissant ce volume spécifique, vous pouvez déterminer la taille - et donc le coût - de l'installation, y compris le diamètre des tuyaux, la puissance des compresseurs et des pompes et le diamètre des tours de distillation et réacteurs chimiques. Imaginez à quel point il serait difficile de concevoir une usine sans connaître cette information importante!

ÉQUATIONS D'ÉTAT - FORMULATION MATHÉMATIQUE

L'équation d'état du gaz parfait (idéal), qui relie la pression, la température et le volume spécifique, est une équation bien connue:

$$pV = nRT \quad \text{or} \quad p\hat{v} = RT \quad \text{where} \quad \hat{v} = \frac{V}{n} \quad (2.1)$$

Le terme p est la pression absolue, V le volume, n le nombre de moles, R la constante des gaz, T la température absolue.

\hat{v}
volume molaire

Les unités de R doivent être appropriées pour les unités choisies pour les autres variables. Cette équation est tout à fait **adéquate** lorsque **la pression est basse** (telle qu'**une atmosphère**). Cependant, de nombreux processus chimiques se déroulent à très haute pression. Par exemple, l'ammoniac est fabriqué à des pressions de **220 atmosphères ou plus**. Dans ces conditions, l'équation d'état du gaz parfait(idéal) peut **ne pas être** une représentation **valable** de la réalité.

D'autres équations d'états ont été développées, généralement en association avec des simulateurs de processus, afin de traiter les processus chimiques à haute pression.

La première généralisation de la loi des gaz parfaits a été l'équation d'état de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}^2} \quad (2.2)$$

Dans cette équation, le compte b représente le volume exclu (une deuxième molécule ne peut pas utiliser le même espace que celui déjà utilisé par la première molécule), et le compte a pour la force d'interaction entre deux molécules. Cette extension n'est cependant qu'une première étape, car elle ne sera pas une bonne approximation à des pressions extrêmement élevées.

L'équation d'état Redlich-Kwong est une modification de l'équation d'état de van der Waal:

$$p = \frac{RT}{\widehat{v} - b} - \frac{a}{\widehat{v}(\widehat{v} + b)} \quad (2.3)$$

Soave a ensuite modifié l'équation d'état Redlich - Kwong pour donner l'équation d'état Redlich - Kwong - Soave (appelée RK - Soave dans Aspen Plus), qui est courante dans les simulateurs de processus:

Maintenant, le paramètre a est donné par une formule différente,

Pour un composant pur, les paramètres a et b sont déterminés à partir de la température et de la pression critiques et éventuellement du facteur acentrique (acentric factor).

Pour les mélanges, il est nécessaire de combiner les valeurs de a et b pour chaque composant en fonction de la composition du mélange gazeux. Puisque les paramètres a et b résultent de l'énergie potentielle intramoléculaire, il peut être justifié que, lorsque l'espèce 1 est en mélange avec l'espèce 2, la molécule 1 interagira différemment avec la molécule 2 par rapport à une autre molécule 1. En outre, l'interaction de la molécule 1 avec une autre molécule 1 sera la même que celle d'une espèce pure (généralement) et sera proportionnelle à la fraction molaire au carré (c'est-à-dire la quantité relative des deux).

Ainsi, la seule différence entre le problème d'un composant pur et celui d'un mélange réside dans l'évaluation des paramètres a et b.

TABLE 2.1 Equations of State for Pure Components

Model	EOS	a	b	α	ω	Z_c
Ideal gas	$pV = nRT$					
van der Waal	$p = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}^2}$	$a = 0.42188 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right)$	$b = 0.125 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right)$			0.375
Redlich–Kwong	$p = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}(\hat{v} + b)}$	$a = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right) \alpha$	$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right)$	$\alpha = \frac{1}{T_r^{0.5}}$		0.333
RK–Soave	$p = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}(\hat{v} + b)}$	$a = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right) \alpha$	$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right)$	$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$	$m = 0.480$ $+ 1.574\omega$ $- 0.176\omega^2$	0.333
Peng–Robinson	$p = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}(\hat{v} + b) + b(\hat{v} - b)}$	$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right) \alpha$	$b = 0.07780 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right)$	$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$	$m = 0.37464$ $+ 1.54226\omega$ $- 0.26992\omega^2$	0.307

TABLE

Model

Redlich

RK–So

Peng–R

Où

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Dans ces équations, T_c est la température critique, p_c est la pression critique et T_r est la température «réduite».

Le ω est le facteur "acentrique", qui est une quantité tabulée pour de nombreuses substances. Ainsi, la valeur d'un ω peut être calculée pour chaque produit chimique et chaque température réduite.

Le facteur acentrique est un nombre conceptuel introduit par Kenneth Pitzer en 1955 et couramment utilisé dans la description de la matière en thermodynamique¹, notamment pour la caractérisation de composés purs (voir par exemple son usage dans les équations d'état cubiques).

Le tableau suivant donne les facteurs acentriques de quelques espèces chimiques courantes^{3,4,5}.

Molécule	Facteur acentrique
Acétone	0,307
Acétylène	0,187
Ammoniac	0,253
Argon	0,000
Azote	0,040
Butane	0,200
Chlorométhane	0,156
Chlorure d'hydrogène	0,125
Difluorométhane	0,278
Dioxyde de carbone	0,228
Décane	0,484
Eau	0,344
Éthane	0,099
Éthanol	0,645

Toutes ces équations peuvent être réorganisées en une fonction cubique de volume spécifique. La forme de Redlich - Kwong et Redlich - Kwong - Soave est la suivante:

$$v^3(p) - v^2(RT) + v(a - pb^2 - RTb) - ab = 0$$

$$\hat{v}^3(p) - \hat{v}^2(RT) + \hat{v}(a - pb^2 - RTb) - ab = 0$$

Lorsque la température et la pression d'un mélange gazeux, ainsi que les paramètres a et b sont spécifiés, vous devez résoudre le volume spécifique EOS pour obtenir le volume spécifique, \hat{v} . Cela représente une équation algébrique dans une inconnue, le volume spécifique. L'EOS Peng - Robinson a pour résultat

$$v^3(p) + v^2(bp - RT) + v(a - 3pb^2 - 2RTb) + (pb^3 + RTb^2 - ab) = 0 \quad (2.6)$$

)

$$\hat{v}^3(p) + \hat{v}^2(bp - RT) + \hat{v}(a - 3pb^2 - 2RTb) + (pb^3 + RTb^2 - ab) = 0$$

Problème

Voici un problème mathématique à résoudre. À partir d'un ensemble de produits chimiques, de température et de pression, trouvez le volume spécifique du mélange. Pour ce faire, vous devez trouver la température et la pression critiques de chaque produit chimique, plus éventuellement les facteurs acoustiques. Une fois que vous avez les paramètres, vous devez résoudre l'équation cubique, Eq. (2.5 ou 2.6), qui est une équation non linéaire à une variable. Puisqu'il s'agit d'une équation cubique, il est possible de trouver la solution en une série d'étapes analytiques (Perry et Green, 2008, p. 3-10), mais cela n'est généralement pas fait car il est plus rapide de trouver la solution numériquement, quoique de manière itérative.

Des programmes tels qu'Excel et MATLAB nous permettent de résoudre facilement des volumes spécifiques. Cependant, l'un des avantages des simulateurs de processus tels qu'Aspen Plus est que les propriétés physiques de nombreux composants sont enregistrées dans une base de données accessible aux utilisateurs. En fait, les utilisateurs n'ont pas besoin de rechercher les valeurs (numéros), car Aspen Plus le fera quand il en aura besoin. En outre, certaines des équations d'état impliquent de nombreux calculs, lesquels sont sujets à des erreurs. Cependant, il peut arriver que vous deviez programmer vous-même les équations. La section suivante montre comment utiliser chacun de ces programmes pour résoudre des équations d'état.

Exemple de problème d'ingénierie chimique

Trouver le volume spécifique de n-butane à 393,3 K et 16,6 atm à l'aide de l'équation de Redlich – Kwong. La structure moléculaire du n-butane étant symétrique, nous nous attendons donc à ce que l'EOS Redlich – Kwong donne des valeurs proches de celles expérimentales. L'utilisation de Redlich – Kwong – Soave ou de Peng – Robinson peut ne pas être nécessaire. Comme la pression est supérieure à 10 atm, nous nous attendons à des différences entre les prédictions de l'une de ces équations et les résultats obtenus pour un gaz idéal.

	A	B	C	D	E	F	G
18			Redlich-Kwong Equation of State				
19			n-Butane				
20			Bruce Finlayson				
21							
22		Parameters - n-Butane				Data	
23	Tc	425.2	K		T	393.3	K
24	pc	37.5	atm		p	16.6	atm
25	R	0.08206	liter-atm/g mol K				
26							
27		Formulas				Results	
28	Tr	F23/B23			Tr	0.9250	
29	a	0.42748*(B25^2*B23^2/B24)*(B23/F23)^0.5			a	14.4301	
30	b	0.08664*(B25*B23/B24)			b	0.0806	
31	f(v)	F24*F31^3-B25*F23*F31^2			v	1.5064	liter/g mol
32		+(F29-B25*F23*F30-F24*F30^2)*F31-F29*F30			f(v)	1.358E-08	Eq. (2.4)
33	idealgas	volume	B25*F23/F24		idealgas	1.9442	Eq. (2.1)

FIGURE 2.1 Feuille de calcul Excel pour trouver le volume d'un gaz non idéal.

18	A	R	C	D	F	F	G
19	Redlich-Kwong Equation of State						
20	n-Butane						
21	Bruce Finlayson						
22	Parameters - n-Butane				Data		
23	Tc	425.2	K	T	393.3	K	
24	pc	37.5	atm	p	16.6	atm	
26	R	0.08206	liter atm/g mol K				
27	Formulas				Results		
28	Tr	F23/B23		Tr	0.9250		
29	a	0.42748*(B25^2*B23^2/B24)*(B23/F23)^0.5		a	14.4301		
30	b	0.08664*(B25*B23/B24)		b	0.0806		
31	f(v)	F21*F31^3-B25*F23*F31^2		v	1.5064 liter/g mol		
32		-(Γ29-D25*Γ23*Γ30-Γ24*Γ30^2)*Γ31-Γ29*Γ30		f(v)	1.350E-08 Eq. (2.4)		
33	ideal gas	volume	B25*F23/F24	ideal gas	1.9442 Eq. (2.1)		

FIGURE 2.1 Excel spreadsheet to find the volume of a nonideal gas.

Étape 1 Vous devez d’abord trouver la température et la pression critiques; Perry et Green (2008) donnent $T_c = 425,2$ K et $p_c = 37,5$ atm.

Étape 2 Calculez les valeurs de «a» et de «b» en utilisant les formules du tableau 2.1. La valeur de la constante des gaz dans ces unités est de 0,08206 L-atm / g mol K.

Étape 3 Préparez la feuille de calcul illustrée à la figure 2.1. Le titre, le nom et les données vous seront utiles lorsque vous revenez sur le problème à une date ultérieure.

Étape 4 Vous entrez les paramètres dans la zone de paramètres. Les cellules contenant les paramètres critiques ainsi que la température et la pression peuvent être nommées, T_c , p_c , T et p , respectivement. De cette façon, l’équation de $f(v)$ serait plus facile à comprendre.

Étape 5 La case du bas donne les équations réellement utilisées ainsi que les résultats. Utilisez la commande «Recherche d’objectif» pour rendre $f(v)$ (cellule F32) égal à zéro en modifiant la cellule v (F31).

Étape 6 Pour référence, le résultat pour un gaz idéal est également présenté, et en effet le n-butane n'est pas bien représenté par un gaz idéal dans ces conditions.

Étape 7 Comment vérifier ce résultat? Tout d'abord, vous devez vous assurer que vous avez mis les bonnes formules dans le tableur et que les unités sont cohérentes. Cela ne peut être déterminé que par référence aux équations originales et aux propriétés critiques. Il est facile de dire que $f(v) = 0$, mais la solution n'est correcte que si l'équation de $f(v)$ est correcte. En fait, la partie la plus difficile de la vérification de ce calcul est le travail au crayon et au papier avant l'élaboration de la feuille de calcul - pour tester les équations de la feuille de calcul. Calculez la valeur de a sur votre calculatrice - est-ce la même chose que dans le tableur? Vous pouvez également trouver un problème publié, insérer les valeurs de a et b et voir que vous obtenez le résultat publié. (Cela fonctionne aussi lorsque vous allez résoudre les problèmes à la fin du chapitre.) Attention, il est possible que, pour une pression et une température données, certains termes dans le cube soient trop petits pour révéler une erreur lorsque la seule vérification est le résultat final. Nous verrons plus loin dans ce chapitre qu'Aspen Plus donne une réponse de 1,49 L / g mol, en utilisant des propriétés critiques légèrement différentes. Nous nous attendons donc à ce que le calcul présenté dans le tableau 2.1 soit correct. Nous notons que le volume de gaz idéal est environ 29% plus élevé que le résultat obtenu avec l'équation de Redlich-Kwong, comme prévu à des pressions supérieures à 10 atm. Si nous cherchons dans la littérature un essai expérimental

Exemple 1 : problème de génie chimique résolu à l'aide de MATLAB

Déterminez le volume spécifique de n-butane à 393,9 K et 16,6 atm à l'aide de l'EOS Redlich – Kwong.

Étape 1 : Tout d'abord, vous devez préparer un fichier m qui calculera les propriétés $f(x)$ ou ici $f(v)$, en fonction de la température, de la pression et des propriétés thermodynamiques. Le fichier est montré dans le texte suivant.

```
% calculate Eq. (2.4), Chapter 2
function [y] = specvol(v)
% in K atm l/gmol
% parameters for n-butane
Tc = 425.2;
pc = 37.5;
T = 393.3;
p = 16.6;
R = 0.08206;
aRK = 0.42748*(R*Tc)^2/pc;
aRK = aRK*(Tc/T)^0.5;
bRK = 0.08664*(R*Tc/pc);
y = p*v^3 - R*T*v^2 + (aRK - p*bRK^2 - R*T*bRK)*v -
aRK*bRK;
end
```

Cette fonction, appelée «specvol», définit le problème que vous souhaitez résoudre.

Étape 2 Pour tester la fonction “specvol”, vous exécutez l'une des commandes suivantes.

```
feval ('specvol',2) or ans =specvol (2)
```

La fonction feval force MATLAB à calculer la valeur de y (la sortie définie dans specvol) à l'aide du fichier m nommé specvol lorsque $v = 2$.

Le résultat obtenu est

```
>>feval ('specvol',2)
```

```
ans =
```

```
25.9808
```

Vous devriez vérifier ces résultats ligne par ligne, en particulier le calcul de aRK, bRK et y. Alternativement, vous pouvez utiliser la feuille de calcul que vous avez développée, insérée dans $v = 1,506$ et voir ce que $f(v)$ est; il devrait être identique à celui de MATLAB car la fonction cubique et les paramètres sont les mêmes.

Étape 3 Lorsque vous utilisez «fzero», la fonction «specvol» sera évaluée pour une variété de v . Ainsi, il n'est pas pratique d'avoir les constantes imprimées à l'écran à chaque itération. Pour éviter cela, modifiez la fonction "specvol" en ajoutant un point-virgule (;) à la fin de chaque ligne. Cela supprime la sortie. Faites ceci et enregistrez le fichier m, "specvol".

Étape 4 Ensuite, vous lancez la commande

```
v =fzero(@specvol,2)
```

```
v = 1.5064
```

```
v = fzero ('specvol',2)
```

```
v =
```

```
1.5064
```

En feval, le 2 était le v à utiliser dans le calcul, alors que pour fzero, le 2 est une première estimation de la réponse. Pour vérifier, vous pouvez évaluer la fonction afin de déterminer le niveau proche de zéro $f(v)$.

```
ans = specvol (v)
```

```
ans =
```

```
1.7764e-015
```

Bien entendu, vous vous attendez à une valeur nulle (ou très proche de zéro), car vous vous attendez à ce que MATLAB fonctionne correctement. Si MATLAB ne

trouve pas de solution, il vous le dira. Vous pouvez également utiliser la commande «fsolve» de la même manière. Pour en savoir plus sur «fzero» et «fsolve», entrez la commande «help fzero» ou «help fsolve». Si vous utilisez une estimation initiale de 0,2, vous obtiendrez peut-être le volume spécifique du liquide plutôt que celui du gaz.

1.2.3 EQUILIBRIE VAPOR - LIQUID

Considérons le schéma de traitement présenté à la figure 3.1. Supposons que vous connaissiez la température, la pression et la composition générale du flux d'entrée. Les fractions molaires des produits chimiques dans l'entrée sont appelées $\{z_i\}$. Dans le séparateur de phases, cependant, le liquide et la vapeur sont séparés. Les fractions molaires des produits chimiques en phase vapeur s'appellent $\{y_i\}$ et celles en phase liquide s'appellent $\{x_i\}$. Lorsque la vapeur et le liquide sont à l'équilibre, vous pouvez relier les fractions molaires de chaque produit chimique dans la vapeur et le liquide à l'aide de l'équation

$$y_i = K_i x_i \quad (3.1)$$

le coefficient d'équilibre K_i

31

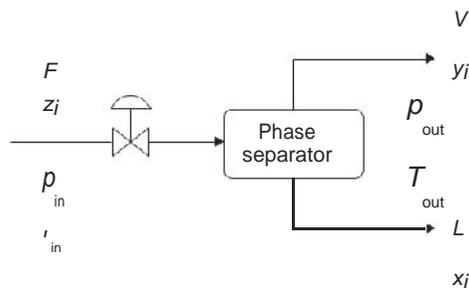


FIGURE 3.1 Flash phase separator.

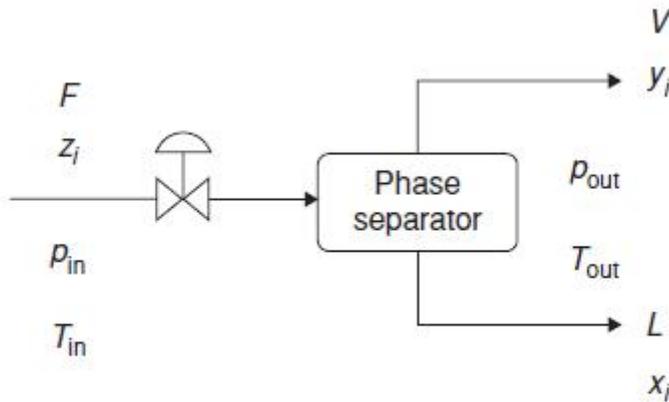


FIGURE 3.1 Flash phase separator.

FIGURE 3.1 Séparateur de phase flash.

Pour calculer l'équation régissant le phénomène, vous devez d'abord ajouter les fractions molaires de vapeur et de liquide de tous les composants:

$$\sum_{i=1}^{NCOMP} y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{NCOMP} x_i = 1 \quad (3.2)$$

Ensuite, soustrayez ces deux équations:

$$\sum_{i=1}^{NCOMP} y_i - \sum_{i=1}^{NCOMP} x_i = 0 \quad (3.3)$$

Ensuite, remplacez l'expression d'équilibre et réorganisez-la pour obtenir

$$\sum_{i=1}^{NCOMP} K_i x_i - \sum_{i=1}^{NCOMP} x_i = 0 \quad \text{or} \quad \sum_{i=1}^{NCOMP} (K_i - 1)x_i = 0 \quad (3.4)$$

Ensuite, effectuez un bilan de masse pour chaque composant sur le séparateur de phases. F est le débit molaire total, V est le débit molaire de vapeur et L est le débit molaire de liquide. La balance des taupes est alors

$$z_i F = y_i V + x_i L \quad \text{and} \quad F = V + L \quad (3.5)$$

Divisez par F et définissez v comme la fraction de charge qui est la vapeur:

$$z_i = y_i v' + x_i(1 - v'), \quad v' = \frac{V}{F} \quad (3.6)$$

En utilisant à nouveau l'expression d'équilibre, vous pouvez écrire ceci comme

$$z_i = K_i x_i v' + x_i(1 - v') = (K_i - 1)x_i v' + x_i \quad (3.7)$$

Résoudre pour les fractions molaires dans le liquide:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)v'} \quad (3.8)$$

Mettez cette expression dans Eq. (3.4) pour obtenir l'équation finale:

$$\sum_{i=1}^{NCOMP} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)v'} = 0 \quad (3.9)$$

Ceci s'appelle l'équation de Rachford – Rice. Notez que si les valeurs K et les compositions d'entrée {z_i} sont connues, il s'agit d'une équation non linéaire à résoudre pour v. Ainsi, vous pouvez appliquer ici les mêmes méthodes que celles utilisées avec Excel et MATLAB au chapitre 2. Une fois la valeur de v connue, vous pouvez calculer la valeur des compositions liquides, {x_i} et des compositions de vapeur, {y_i}, en utilisant des équations . (3.1) et (3.8). La balance des taupes est alors complète.

Exemple d'utilisation d'Excel

Supposons que vous ayez un mélange d'hydrocarbures dans le flux d'entrée. Vous voulez trouver la fraction du flux qui est la vapeur et trouver la fraction molaire de chaque produit chimique dans les flux de vapeur et de liquide. Le tableau 3.1 présente les débits et les valeurs K à 180 ° F et 70 psia, en utilisant une base d'une mole par unité de temps. Pour résoudre ce problème, préparez la feuille de calcul comme indiqué.

Étape 1 «Le terme 1» est le numérateur dans l'équation. (3.9) et «Terme 2» est le dénominateur. Ceux-ci sont calculés dans les colonnes D et E.

Étape 2 Les rapports «Terme 1» sur «Terme 2» sont calculés et placés dans la colonne F; cette colonne est ajoutée à la cellule F9, qui représente l'équation. (3.9).

Étape 3 Vous pouvez ensuite utiliser «Recherche d'objectif» pour rendre l'équation de Rachford – Rice (cellule F9) égale à zéro en modifiant la fraction de l'aliment constitué de vapeur (cellule E1), ce qui donne le résultat affiché. Une fois que vous avez trouvé la fraction de vapeur, les fractions molaires dans les deux phases sont faciles à calculer en utilisant Eq. (3.8) et (3.1), et ceux-ci sont inclus dans les colonnes G et H.....

TABLE 3.1 Spreadsheet for Flash Example

	A	B	C	D	E	F	G	H
1					$v = 0.425837$			
2			Phase					
3			Equil.	Term1 =	Term2 =	Ratio =		
4		z_i	K-Value	$(K_i-1)z_i$	$(K_i-1)v+1$	Term1/Term2	x_i	y_i
5	Propane	0.1	6.8	0.58	3.4699	0.1672	0.0288	0.1960
6	n-Butane	0.3	2.2	0.36	1.5110	0.2383	0.1985	0.4368
7	n-Pentane	0.4	0.8	-0.08	0.9148	-0.0874	0.4372	0.3498
8	n-Octane	0.2	0.052	-0.1896	0.5963	-0.3180	0.3354	0.0174
		1				$f(v) = 8.2719E-07$	0.9999996	1.0000005

TABLE 3.1 Feuille de calcul pour exemple Flash

	A	B	C	D	E	F	G	H
1					$v=0.425837$			
2			Phase					
3			Equil.	Term1=	Term2 =	Ratio =		
4		z_i	K-Value	$(K_i-1)z_i$	$(K_i-1)v+1$	Term1/Term2	x_i	y_i
5	Propane	0.1	6.8	0.58	3.4699	0.1672	0.0288	0.1960
6	n-Butane	0.3	2.2	0.36	1.5110	0.2383	0.1985	0.4368
7	n-Pentane	0.4	0.8	-0.08	0.9148	-0.0874	0.4372	0.3498
8	n-Octane	0.2	0.052	-0.1896	0.5963	-0.3180	0.3354	0.0174
		1				$f(v)=8.2719E-07$	0.9999996	1.0000005

Comment pourriez-vous vérifier ces résultats?

Étape 1 Bien sûr, l'aspect le plus important est d'avoir les valeurs K correctes, qui ne peuvent être déterminées qu'en les comparant à des données expérimentales. Le calcul complet dépend de ces valeurs K .

Étape 2 Vous devez additionner l'équation de Rachford – Rice à zéro, ce qui est évident dans le tableur.

Étape 3 Vous pouvez vérifier que la somme des fractions molaires en phase vapeur est égale à un et que la somme des fractions molaires en liquide est égale à un.

Étape 4 Vous pouvez également vérifier un terme de l'équation de Rachford – Rice à l'aide de calculs détaillés, puis copier l'équation vers le bas. Cela garantit que la formule est correcte pour tous les composants.

PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

D'où vient la valeur K d'équilibre vapeur-liquide? Il est défini comme

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\varphi_i p} \quad (3.10)$$

where γ_i is the activity coefficient, f_i^o is the fugacity of the pure chemical, φ_i is the fugacity

où i est le coefficient d'activité, f_i^o est la fugacité du produit chimique pur, φ_i est le coefficient de fugacité en phase vapeur et p est la pression totale. La plupart de ces quantités peuvent être calculées à l'aide de la thermodynamique. Par exemple, votre manuel thermodynamique déduit l'équation suivante pour la fugacité d'une substance pure:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = -RT \int_0^p \left(\frac{RT}{p} - \hat{v}\right) dp \quad (3.11)$$

Cela signifie que si vous connaissez le comportement $p - V - T$ d'un produit chimique, vous pouvez trouver la fugacité en calculant l'intégrale. Dans ce texte, vous n'avez pas besoin de le faire, car Aspen Plus le fera pour vous. À la place, vous pouvez utiliser les valeurs K de la littérature ou effectuer les calculs avec un simulateur de processus.

L'autre paramètre important dans Eq. (3.10) est le coefficient d'activité. Cela dépend des produits chimiques en cause, de leur symétrie, des forces d'attraction telles que les forces de van der Waal et les dipôles électriques, de leur nature polaire ou non (avoir un moment dipolaire) et de diverses autres considérations. Une partie importante de la modélisation d'un système chimique consiste à choisir des modèles de coefficient d'activité adaptés à la situation modélisée. Le chapitre 6 traite de ce sujet plus en détail et illustre les options disponibles dans Aspen Plus. Dans ce chapitre, il suffit de dire que si les produits chimiques ont des moments dipolaires, NRTL, UNIQUAC (et UNIFAC) et Wilson sont de bons choix. NRTL et UNIQUAC peuvent modéliser des azéotropes et deux phases liquides, tandis que l'équation de Wilson peut modéliser des azéotropes dans lesquels il n'y a qu'une seule phase liquide.

Pour la plupart de ces options, le coefficient d'activité dépend des fractions molaires liquides, ce qui signifie que les valeurs K dépendent également des fractions molaires liquides. Ainsi, il n'y a pas une seule valeur K que vous pouvez utiliser dans les calculs. Une option consiste plutôt à choisir les fractions molaires liquides, à déterminer les coefficients d'activité, puis les valeurs K et à vérifier si les fractions molaires liquides ont changé de manière significative. Si tel est le cas, vous pouvez utiliser les nouvelles valeurs et répéter le processus. Si cette procédure ne fonctionne pas, vous devrez utiliser des méthodes plus sophistiquées pour résoudre l'équation de Rachford-Rice à l'aide de simulateurs de processus tels que Aspen Plus ou d'autres algorithmes itératifs.

Il y a un cas particulier qui est facile, cependant. Si le liquide est un mélange liquide idéal, les coefficients d'activité sont de 1,0. Si la pression est suffisamment basse (moins de 10 atm. Par exemple), la phase vapeur est essentiellement un gaz idéal et le coefficient de fugacité de la vapeur est également égal à 1,0. La fugacité du liquide à l'état standard est également la pression de vapeur à basse pression. Avec ces hypothèses, la valeur K devient

$$K_i = \frac{v p_i}{p} \quad (3.12)$$

où $v p_i$ est la pression de vapeur à une température donnée. Dans ce cas particulier, vous pouvez trouver les valeurs K connaissant la pression de vapeur en fonction de la température et de la pression totale du système. Il est clair que les composants légers (points d'ébullition plus bas) ont une pression de vapeur supérieure à celle des composants lourds et que leur valeur K sera donc plus grande. Si deux phases coexistent à l'équilibre, au moins un des composants nécessite une valeur K supérieure à 1 et au moins un des autres composants nécessite une valeur K inférieure à un.

Même dans ce cas, deux phases ne sont pas garanties et le résultat dépend de la composition ainsi que des valeurs K.

Exemple d'utilisation de MATLAB

Vous pouvez résoudre le même problème (tableau 3.1) à l'aide de MATLAB. Tout d'abord, vous définissez une fonction qui représente le problème que vous souhaitez résoudre [Eq. (3.9)]. Ensuite, vous vérifiez la fonction pour vous assurer qu'elle est correcte. Enfin, vous utilisez la fonction "fzero" pour trouver la solution. La fonction définissant le problème est

```
% vapor-liquide
equilibriumfunction y
=vpequil(v)
z = [0.1 0.3 0.4 0.2]
K = [6.8 2.2 0.8 0.052]
sum1 =0.;
for i=1:4
num= (K(i)-1). z
denom= 1 + (K(i)-1). v
sum1 = sum1 +num/denom
end
y = sum1
```

(3.13)

```
or
num= (K-1). z
denom= 1 + (K-1). v
sum1 =sum(num./denom)
```

```
% vapor liquid equilibrium
function y = vpequil(v)
z = [0.1 0.3 0.4 0.2]
K = [6.8 2.2 0.8 0.052]
sum1 = 0.;
for i=1:4
num = (K(i)-1)*z(i)
denom = 1 + (K(i) - 1)*v
sum1 = sum1 + num/denom
end
y = sum1
```

(3.13)

```
OR
num = (K-1).*z
denom = 1 + (K - 1)*v
sum1 = sum(num./denom)
```

Étape 1 Programmez la fonction et enregistrez-la dans votre répertoire de travail sous vpequil.m.

Étape 2 Entrez la commande "vpequil (0.2)" dans la fenêtre de commande. la sortie devrait être

```
z = 0.1000    0.3000    0.4000    0.2000
K = 6.8000    2.2000    0.8000    0.0520
num= 0.5800                                     (3.14)

denom= 2.1600
sum1 = 0.2685
...
ans= 0.2415
```

Le calcul à l'aide du tableur Excel (vérifié dans le tableau 3.1) donne les mêmes réponses, vous avez donc vérifié que le programme est correct.

Étape 3 Ajoutez des points-virgules à la fin de chaque ligne du fichier m et enregistrez-le. Résolvez le problème en lançant la commande fzero dans la fenêtre de commande.

```
>> fzero(@vpequil,0.2)                               (3.15)
ans = 0.4258
>>fzero(@vpequil,0.2)                               (3.15)
ans = 0.4258
```

Comme prévu, le résultat est le même que celui obtenu avec Excel.

I-2-4. Calcul des compositions à l'équilibre d'une réaction en utilisant Excel ou autres logiciels.

EXPRESSION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

Au cours de thermodynamique, vous avez appris que l'équilibre de la réaction chimique est déterminé par la constante d'équilibre, qui est définie en fonction du changement [d'énergie libre de Gibbs](#).

$$\Delta G^o = -RT \ln K \quad (4.4)$$

L'énergie libre de Gibbs est tabulée à 298 K pour les composants purs et il est possible d'étendre l'énergie libre de Gibbs pour une réaction à toute température à l'aide de [l'équation de van'tHoff](#):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^o}{RT^2} \quad (4.5)$$

Ici, ΔH_R^o est la chaleur de réaction. Quand la réaction est



la [constante d'équilibre](#) est définie en fonction des activités de l'espèce:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (4.7)$$

En phase gazeuse, l'activité est la fugacité, puisque l'activité est la fugacité divisée par la fugacité de l'état standard, qui est une atmosphère. À son tour, vous pouvez écrire la fugacité en tant que produit du [coefficient de fugacité](#) (apportant une correction du comportement du gaz idéal) multiplié par la pression totale multipliée par la fraction molaire en phase vapeur:

$$f_i = \phi_i p_i = \phi_i p y_i, \text{ where } \phi_i \equiv \frac{f_i}{p_i} \quad (4.8)$$

[Le coefficient de fugacité](#) peut être calculé à l'aide de l'équation d'état (Denbigh, 1971, p. 126):

$$\ln \phi_i = \int_0^p \left(\frac{\hat{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (4.9)$$

Lorsque la pression est inférieure à 10 atm, le gaz est généralement idéal. La formule montre clairement que pour un gaz idéal, l'intégrale disparaît.

Alors $\ln \Phi = 0$ ou $\Phi = 1$. Vous pouvez utiliser cette hypothèse et combiner tous les termes de l'équation. (4.7) en Eq. (4.10):

$$K = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} P^{c+d-a-b} \quad (4.10)$$

Exemple d'hydrogène pour les piles à combustible

Comme exemple spécifique, considérons la réaction de décalage eau-gaz qui peut être utilisée dans un processus chimique pour produire de l'hydrogène pour des applications de pile à combustible:



At equilibrium,

$$K = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.12)$$

Les données thermodynamiques donnent la valeur de $\ln K=5$ (ou $K=148,4$) à 500 K. Si vous commencez par un mélange stoechiométrique de monoxyde de carbone et d'eau, quelle sera la composition d'équilibre? Dans ce cas, le nombre de moles reste le même lorsque la réaction a lieu, et vous reste avec

$$148.4 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.13)$$

Étape 1 Pour commencer, préparez un tableau de bilan molaire (voir tableau 4.1), sur la base de 1 mole de monoxyde de carbone et d'eau, qui réagissent ensuite à l'équilibre. Utilisez x pour représenter le nombre de moles réagissant, donnant ainsi les valeurs du tableau.

Étape 2 Mettez les fractions molaires dans l'équation. (4.13) et simplifier:

$$148.4 = \frac{(x/2)(x/2)}{[(1-x)/2][(1-x)/2]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad (4.14)$$

Vous pouvez facilement résoudre cette équation en prenant la racine carrée, ce qui donne $x = 0,924$. Dans des cas plus complexes, il ne serait pas possible de le résoudre aussi facilement. Au lieu de cela, vous

TABLEAU 4.1. Solution pour l'équilibre de l'eau - réaction de transfert de gaz

Species	Start	End	y_i
CO	1	1 - x	(1 - x)/2
H ₂ O	1	1 - x	(1 - x)/2
CO ₂		x	x/2
H ₂		x	x/2
Total	2	2	1

Résoudre numériquement une équation non linéaire pour trouver la valeur de x.

Solution utilisant Excel

Résoudre pour l'équilibre dans Eq. (4.14) en utilisant Excel, vous mettez Comme le nombre total de moles ne change pas, vous pouvez modifier Eq. (4.13) à un impliquant des taupes:

$$148.4 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{(n_{CO_2}/n_t)(n_{H_2}/n_t)}{(n_{CO}/n_t)(n_{H_2O}/n_t)} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \quad (4.15)$$

Les calculs sont effectués de manière pratique dans un tableur et les résultats finaux sont présentés dans le tableau 4.2. Voyons comment construire cette feuille de calcul.

Étape 1 La colonne B représente les premières moles de chaque espèce.

Étape 2 La colonne C est calculée conformément à l'équation affichée dans la colonne D.

Étape 3 Ensuite, l'équation d'équilibre, Eq. (4.15), est calculé dans la cellule C9, selon la formule indiquée dans la cellule D9.

Étape 4 Enfin, vous utilisez Recherche d'objectif pour rendre la cellule C9 égale à zéro en faisant **varier la cellule C8**. (Les formules répertoriées dans la colonne D s'affichent en les entrant dans une cellule, précédées du symbole apostrophe. Voir l'Annexe A pour plus d'informations.)

Une fois que vous avez préparé la feuille de calcul, il est facile de modifier les conditions, soit la constante d'équilibre, soit les moles de départ de différentes espèces. Dans un autre cas, avec un peu de dioxyde de carbone et d'hydrogène initialement, vous obtenez les résultats présentés dans le tableau 4.3. Notez que vous pouvez obtenir plus d'hydrogène en ajoutant de l'eau à la composition initiale. C'est un moyen d'aider l'économie de l'hydrogène.

TABLEAU 4.2. Tableur pour l'équilibre de l'eau - réaction de changement de gaz

1	A	B	C	D	E
2	Species	Start	End		Mole Fraction
3	CO	1	0.075861	=B3 - \$C\$8	0.037931
4	H ₂ O	1	0.075861	=B4 - \$C\$8	0.037931
5	CO ₂	0	0.924139	=B5 + \$C\$8	0.462069
6	H ₂	0	0.924139	=B6 + \$C\$8	0.462069
7	Total	2	2.000000	=SUM(C3:C6)	1.000000
8		Reacting	0.924139		
9		Equilibrium equation	1.02887E-11 = 148.4 - C5 * C6 / (C3 * C4)		

TABLEAU 4.3. Équilibre de l'eau - réaction de transfert de gaz avec apport non stœchiométrique

TABLE 4.3. Equilibrium of Water – Gas Shift Reaction with Nonstoichiometric Input

1	A	B	C	D	E
2	Species	Start	End		Mole Fraction
3	CO	1	0.011642	=B3 - \$C\$8	0.003638
4	H ₂ O	1.8	0.811642	=B4 - \$C\$8	0.253638
5	CO ₂	0.3	1.288358	=B5 + \$C\$8	0.402612
6	H ₂	0.1	1.088358	=B6 + \$C\$8	0.340112
7	Total	3.2	3.200000	=SUM(C3:C6)	1.000000
8		Reacting	0.988358		
9		Equilibrium equation	2.90498E-10 = 148.4 - C5 * C6 / (C3 * C4)		

Solution utilisant MATLAB

Résoudre pour l'équilibre dans Eq. (4.14) en utilisant MATLAB, vous créez un fichier m qui calculera

$$f(x) = 148.4 - \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad (4.16)$$

Pour tout x . Ensuite, vous utilisez 'fsolve', 'fzero' ou 'fminsearch' pour trouver le x qui fait $f(x) = 0$.

Étape 1 Construisez un fichier `m` qui évalue la fonction, à partir de x . Le nom est «`equil_eq.m`» et figure ci-dessous. À des fins de test, vous laissez de côté le «`;`» des commandes qui impliquent un calcul. Enregistrez cette fonction dans votre espace de travail souhaité. (Notez que les valeurs des paramètres "in" ont été définies de manière arbitraire pour le test.)

```
% equil_eq
function y=equil_eq(x)
COin=1.1;
H2Oin=1.2;
CO2in=0.1;
H2in=0.2;
Kequil=148.4;
CO=COin-x
H2O=H2Oin-x
CO2=CO2in+x
H2=H2in+x
y=Kequil-CO2*H2/(CO*H2O)
```

Ce fichier `m` agit comme n'importe quelle fonction: donnez-lui un x et il revient avec la valeur de y .

Étape 2 Pour tester cette fonction, vous l'évaluez avec une valeur spécifique de x . Émettez la commande suivante dans la fenêtre de commande:

```
equil_eq(0.9)
```

```
The result is
```

```
CO=0.2000
H2O=0.3000
CO2=1
H2=1.1000
y=130.0667
ans=130.0667
```

Ceci est la réponse correcte telle que déterminée par un calcul manuel.

Étape 3 Une fois la vérification effectuée, vous pouvez ajouter «;» à la fin de chaque ligne. Notez que pour tester la fonction, vous devez effectuer trois tâches correctement:

- (1) indiquer à MATLAB le nom de la fonction (equil_eq);
- (2) assurez-vous que la fonction était dans le répertoire de travail (ou à un endroit que MATLAB chercherait); et (3) donnez une valeur de x.

Étape 4 Pour exécuter le problème présenté dans le tableau 4.1, modifiez la fonction comme suit:

```
% equil_eq
function y = equil_eq(x)
COin=1.;
H2Oin=1.;
CO2in=0.;
H2in=0.;
Kequil=148.4;
CO=COin-x;
H2O=H2Oin-x;
CO2=CO2in+x;
H2=H2in+x;
y=Kequil-CO2*H2/(CO*H2O)
```

Étape 5 Vous devez ensuite exécuter les deux commandes suivantes pour trouver la réponse:

```
format long
fzero('equil_eq',0.5)
ans=0.92413871189774
```

Comme prévu, il s'agit de la même réponse que celle trouvée avec Excel. Les concentrations initiales peuvent également être modifiées. Comme la vérification portait sur différentes valeurs (et non sur 0 et 1), vous avez vérifié le code pour tout jeu de paramètres. En trouvant la solution, MATLAB accédera à la fonction plusieurs fois. La stratégie de recherche de la solution est intégrée à MATLAB, mais vous devez fournir le nom de la fonction et une estimation initiale. MATLAB fait le reste (la partie la plus difficile).

EQUILIBRIE CHIMIQUE A DEUX OU PLUSIEURS EQUATIONS

Dans la plupart des cas réels, plusieurs réactions peuvent survenir, et plusieurs d'entre elles peuvent être en équilibre au même moment. Ensuite, vous aurez deux équations comme Eq. (4.14) qui dépendent de deux variables; vous devez choisir les variables pour satisfaire les deux équations. MATLAB est parfaitement adapté à la résolution de tels problèmes.

PLUSIEURS EQUATIONS, QUELQUES INCONNUS UTILISANT MATLAB

Supposons que vous souhaitiez résoudre les deux équations suivantes:

$$\begin{aligned} 10x + 3y^2 &= 3 \\ x^2 - \exp(y) &= 2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dans MATLAB, il existe deux manières principales de résoudre plusieurs équations. La première consiste à utiliser la commande '**fsolve**'. La deuxième consiste à utiliser les routines d'optimisation et la commande '**fmin-search**'. Les deux sont illustrés ici.

Méthode 1 sur 4: Utiliser la commande 'fsolve'

Les étapes sont les suivantes: créer un fichier m, le vérifier, appeler la fonction MATLAB appropriée et vérifier les résultats.

Étape 1 Créez un fichier m et appelez-le prob2.m.

```
%filename prob2.m
function y2=prob2(p)
%   vector components of p are transferred to x and y for
%   convenience in remembering the equation
x=p(1);
y=p(2);
%   the components of the twoequations are calculated
y2(1) =10*x+3*y*y-3;
y2(2)=x*x-exp(y)-2;
```

Étape 2 Testez le fichier prob2.m avec p (1) = 1,5 et p (2) = 2,5. Si vous avez testé avec les valeurs 1.0 et 1.0, il y a plusieurs risques d'erreur. Par exemple, si

une ligne est supposée être $x*x$ mais que seulement x est écrite, utiliser une valeur de 1.0 pour x donne la même valeur pour $x * x$ et vous ne détecterez pas l'erreur. Utiliser la même valeur pour x et y [ou p (1) et p (2)] a le même piège: si vous aviez saisi par inadvertance x à la place de y dans le fichier m , vous ne détecteriez pas l'erreur avec ces valeurs.

```
>>p=[1.5 2.5]
>>feval('prob2',p)
y2=30.75      -11.9325
```

Ces valeurs correspondent aux calculs manuels, de sorte que les fonctions sont calculées correctement.

Maintenant, vous mettez «;» après chaque ligne du code afin de supprimer la sortie affichée.

Étape 3 En mode commande, vous appelez le programme 'fsolve' avec une estimation initiale, $p0$.

```
>>p0=[0 0]
>>z=fsolve('prob2',p0)
>>z=-1.4456      -2.4122
```

Étape 4 Etant donné que vous ne connaissez pas l'exactitude des résultats, vous devez les vérifier en évaluant la fonction:

```
>>ans=feval('prob2',z)
ans=-1.0120e-04      5.1047e-06
```

Méthode 2 sur 3: Utiliser la fonction '**fminsearch**'

Dans MATLAB, la fonction 'fminsearch' est utilisée pour trouver le minimum d'une fonction de plusieurs variables. Vous créez d'abord un fichier m qui calcule la fonction, puis appelez la fonction 'fminsearch' pour la minimiser.

Étape 1 Pour résoudre le même problème, créez un fichier m légèrement différent et appelez-le «prob3.m». Vous pouvez le faire plus facilement en ouvrant prob2.m, en le modifiant et en l'enregistrant sous le nouveau nom «prob3.m »

```
%filename prob3.m
```

```
function y2=prob3(p)
% vector components of p are transferred to x and y for
% convenience in remembering the equation
x=p(1)
y=p(2)
% the components of the two equations are calculated
f1 =10*x+3*y*y-3
f2=x*x-exp(y)-2
y2=sqrt(f1*f1+f2*f2)
```

Étape 2 Vérifiez la fonction comme auparavant. En fait, comme vous avez déjà vérifié le fichier m "prob2.m", il vous suffit de vérifier que y2 est calculé correctement à partir de f1 et f2. La commande est appelée en définissant d'abord l'estimation initiale (cette option définit également la longueur du vecteur de variables indépendantes, c'est-à-dire qu'elle indique à MATLAB le nombre de paramètres à ajuster):

```
>>p0=[1.5 2.5]
>>feval('prob3',p0)
f1=30.75
f2=-11.9325
ans=32.984
```

Ces valeurs correspondent aux calculs manuels, de sorte que les fonctions sont calculées correctement.

Étape 3 Ensuite, remplacez le signe «;» dans le fichier m et exécutez le problème à partir d'une estimation initiale de [1 1].

```
>>p0=[1 1];
>>xvec=fminsearch('prob3',p0)
```

The results are

```
xvec=-1.4456 -2.4121
```

Étape 4 Vous ne savez toujours pas à quel point ces résultats sont précis. Vérifiez en évaluant la fonction après que vous avez supprimé le «;» des lignes calculant f1 et f2 afin qu'ils soient affichés lorsque la fonction est appelée:

```
>>ans=feval('prob3',xvec)
f1=-1.0120e-04
f2=5.1047e-06
```

Variations dans MATLAB

Étape 5 Si ces valeurs ne sont pas suffisamment petites, vous devez réduire la tolérance à l'aide de la variable options. La tolérance standard est 10^{-4} . Pour voir l'effet, vous devez toutefois obtenir des chiffres plus significatifs à l'aide de la commande 'format long':

```
>>format long
>>options=optimset('TolFun',1e-12)
>>xvec=fminsearch('prob2',p0,options)
xvec=-1.44555236880465 -2.41215834803936
```

Étape 6 Pour voir dans quelle mesure les équations sont résolues, extrayez le «;» du fichier prob3.m et enregistrez-le.

```
>>feval('prob3',xvec)
f1=1.4531e-12
f2=-9.0994e-13
ans=1.7145e-12
```

Ainsi, vous avez mis les fonctions à zéro avec au moins 10 chiffres. (Les nombres que vous obtiendrez ne seront pas identiques à ceux-ci, car ils sont si petits qu'ils sont corrompus par une erreur d'arrondi.)

Étape 7 Pour rechercher des informations sur d'autres options, tapez

```
>>help fminsearch
```

qui vous indique d'utiliser les options Display, TolX, TolFun, MaxFunEvals et MaxIter. Ensuite

```
>>help optimset
```

vous explique comment définir ces paramètres.

TABLE 4.4. Equilibrium of Water – Gas Shift Reaction at 500 K and 1 atm; (a) Feed with Reactants Only, (b) Feed with Reactants and Products

(a)			(b)		
Temperature, 8C	226.85	226.85	Temperature, 8C	226.85	226.85
Pressure, bar	1.01325	1.01325	Pressure bar	1.01325	1.01325
Vapor fraction	1	1	Vapor fraction	1	1
Mole flow, kmol/h	2	2	Mole flow, kmol/h	3.2	3.2
Mass flow, kg/h	46.02568	46.02568	Mass flow, kg/h	73.84243	73.84243
Volume flow, m ³ /h	82.05606	82.05606	Volume flow, m ³ /h	131.2897	131.2897
Enthalpy, MMkcal/h	20.081087	20.089842	Enthalpy, MMkcal/h	20.153428	20.16281
Mole flow, kmol/h			Mole flow, kmol/h		
CO	1	0.078567	CO	1	0.012528
H ₂ O	1	0.078567	H ₂ O	1.8	0.812528
CO ₂	0	0.921433	CO ₂	0.3	1.287472
H ₂	0	0.921433	H ₂	0.1	1.087472
Mole fraction			Mole fraction		
CO	0.5	0.039284	CO	0.3125	0.003915
H ₂ O	0.5	0.039284	H ₂ O	0.5625	0.253915
CO ₂	0	0.460716	CO ₂	0.09375	0.402335
H ₂	0	0.460716	H ₂	0.03125	0.339835

