

实验三 非线性方程组的求解

1 实验目的

1. 深入熟悉掌握 MATLAB 的非线性方程（组）求解函数：fzero, fsolve
2. 学习化工领域典型非线性方程组的求解过程；

2 MATLAB 语法要点

2.1 fzero 函数的使用

fzero 函数是 MATLAB 里用于求解单个非线性方程的函数。它的基本使用格式如下：

```
[x,fval,exitflag]=fzero(@fun,x0)
```

以求解方程 $x^2 + 4\sin x = 25$ 的实数根为例，采用 fzero 函数求解过程如下：

1. 由于此例中方程比较简单，可以采用匿名函数定义待求解方程，然后利用 fzero 函数求解。在命令窗口中，输入以下命令，即可得到求解结果。

```
>> f=@(x) x^2+4*sin(x)-25;
```

```
>> [x,fval,exit]=fzero(f,0)
```

2. 也可以将待求解方程采用函数的形式表示，例如编写如下函数求解上述方程。在编辑窗口输入：

```
function Exper_Demo2
x0=0;
[x,fval,flag]=fzero(@fun,x0)
function y=fun(x)
y=x^2+4*sin(x)-25;
```

将以上文件保存为 Exper_Demo2.m。随后在命令窗口输入：

```
>> Exper_Demo2
```

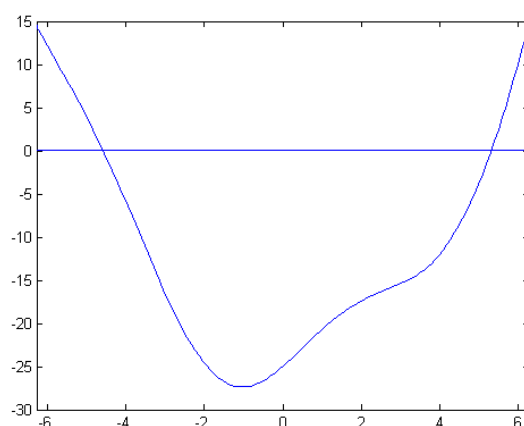
或直接的编辑窗口点击工具栏上的  标志，运行该程序即可得运算结果。

3. 当方程存在多根的情况时，fzero 函数求解的结果与初始值有关。可以通

过作图的方式，查看方程根的大致位置，选取合适的初值进行运算。例如，

```
>> f=@(x) x^2+4*sin(x)-25;  
>> fplot(f,[-2*pi,2*pi])  
>> refline(0,0)
```

最后一条语句的含义为作斜率为 0，截距为 0 的参考直线。可以得到下图：



可见，原方程在 -2π 到 2π 区间存在两个根。以初始值为 0 求得的是负数根。改变求解初始值为 4.5，重新求解：

```
>> [x,fval,exit]=fzero(f,4.5)
```

可得正数根 5.3186。

在进行数值计算时，当得到运算结果后，应首先检查程序是否正确，特别是检查是否有输入错误。确认无误后，应检查运算结果是否合理正确。对于 `fzero` 函数，将求解参数和程序退出标识输出（即函数返回的第 2 和 3 个变量）对于判断结果十分有必要。另外，检查结果的物理意义是否正确也十分有必要，例如浓度不能负数。必要时，应采用不同的初始值进行试算。

2.2 fsolve 函数的使用

`fsolve` 是 MATLAB 中用于求解非线性方程组的函数，它的使用方法与 `fzero` 函数非常类似，如下：

```
[x,fval,exit]=fsolve(fun,x0,option)
```

但是应该意识到非线性方程组的求解难度要比单个非线性方程难度大很多。因此采用不同的初始值进行试算很有必要；还必须仔细检查程序结束状态和结果

是否合理。必要时还应调节求解函数选项重新求解。例如求解如下方程：

$$\begin{cases} x^2 + y^2 - 1 = 0 \\ 0.75x^3 - y + 0.9 = 0 \end{cases}$$

首先取初始值[0 0]计算。编写求解函数如下：

```
function ExperFsolve
x0=[0 0];
[x,fval,exit]=fsolve(@fun,x0)
function y=fun(x)
y=zeros(2,1);
y(1)=x(1)^2+x(2)^2-1;
y(2)=0.75*x(1)^3-x(2)+0.9;
```

以上程序运行后，得到结果如下：

```
x = 0.3570    0.9341
fval = 1.0e-007 * [ 0.5229 0.4145]
exit = 1
```

可见程序已经收敛，求解残差 fval 也很小，这说明程序成功的找到一个根。

改变初始值为[-1 -1]，重新计算，可得方程的第二组根[-0.9817 0.1904]。

仔细观察待求解方程，将第 2 式改写为 $y=0.75x^3+0.9$ ，代入第 1 式将得到一个关于 x 六次方的方程，即： $0.5625x^6+1.35x^3+x^2-0.19=0$ ；在命令窗口输入以下命令：

```
>> p=[0.5625 0 0 1.35 1 0 -0.19];
>> x=roots(p)
```

可得如下结果：x=

```
0.8663 + 1.2154i
0.8663 - 1.2154i
-0.9817
-0.5540 + 0.3547i
-0.5540 - 0.3547i
0.3570
```

可见 x 只有两个实根，与此前采用 fsolve 函数求得的相同。

对于以上待求解方程，由于形式比较简单，实际可以采用匿名函数进行表示，由于此时不需要通过子函数定义待求解方程，因此可以编写一个 script 文件求解：

在编辑窗口输入：

```
x0=[-1 -1];
f=@(x) [x(1)^2+x(2)^2-1;0.75*x(1)^3-x(2)+0.9];
[x,fval,exit]=fsolve(f,x0)
```

将保存为一个 m 文件，运行可得结果。

以上方程求解所得的残差大约为 10^{-7} 次方量级，如果对这一精度不满意，可以通过改变 fsolve 函数的 options 选项值实现。在命令窗口键入

```
>> doc fsolve
```

可以查看所有可更改的选项值，其中与求解精度有关的选项如下：

选项名称	含义	默认值
MaxFunEvals	函数值计算最大次数	100*变量个数
MaxIter	最大迭代次数	400
TolFun	函数值允许的最小变化值	1.0000e-006
TolX	自变量允许的最小变化值	1.0000e-006

当需要更改选项值时，可以通过如下命令实现：

```
opt=optimset('TolFun',1e-10,'MaxIter',1000)
```

在使用 fsolve 求解时，将新的 opt 作为函数的第三个输入变量，即可使设置生效，如下：

```
[x,fval,exit]=fsolve(@fun,x0,opt)
```

opt 中未改变的选项值，将使用默认值。

例如，对于此前的求解的方程，将 TolFun 的值更改为 1e-10，重新计算，程序如下：

```
x0=[0 0];
f=@(x) [x(1)^2+x(2)^2-1;0.75*x(1)^3-x(2)+0.9];
opt=optimset('TolFun',1e-10);
[x,fval,exit]=fsolve(f,x0,opt)
```

程序运行后，fval = 1.0e-013 * [0.1288 0.1010]

可见求解精度较默认设置有很大提高。读者可以自行改变其他求解选项观察残差的变化。可以发现 TolFun 的改变对于求解精度的影响最大。实际上，fsolve 函数运行结束时，会显示：

Optimization terminated: first-order optimality is less than options.TolFun.

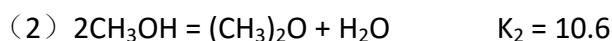
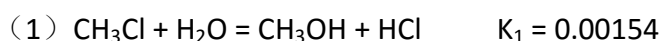
表明求解终止是由于 TolFun 值达到收敛标准。这提示了改变这一值将有可能对精度有较大影响。

当然，并不是所有非线性方程的求解都是 TolFun 域的改变对结果精度影响最大。实际过程中，使用者可以根据 fsolve 函数的提示以及函数退出标识等信息作相应的修改。

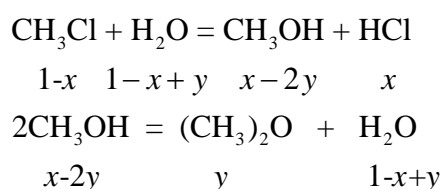
3 实验内容

3.1 化学反应平衡浓度的计算

在 600K 常压下，已知由 1mol CH₃Cl 与 1mol H₂O 作用生成 CH₃OH 时存在下列平衡：



设平衡时生成 x mol HCl 和 y mol (CH₃)₂O，则



可得方程组：

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154 \\ K_2 = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6 \end{cases}$$

求反应平衡时 CH₃Cl 的转化率。注意观察求解过程的结束状态以及结果是否合理，必要时采用不同的初始值进行试算。

3.2 采用自由能最小法计算甲烷水蒸气转化反应的化学平衡组成

3.2.1 问题描述

在 1000K、0.1MPa 条件下进行甲烷水蒸气转化制合成气的反应，甲烷、水蒸气进料物质的量之比为 2:3，用自由能最小法计算此反应条件下体系的平衡组成。

在此反应条件下各组分的标准自由能分别为

$$G_{\text{CH}_4}^{\circ} = 19.3 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -192.6 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{CO}}^{\circ} = -200.6 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{CO}_2}^{\circ} = -395.9 \text{ kJ/mol}$$

单质 H_2 标准自由能为零。

令组分 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2 编号分别为 1、2、3、4、5，根据自由能最小法可以写出下列 5 个方程

$$\begin{aligned}\text{CH}_4 \quad & 19.3 \times 1000 + RT \ln \left(\frac{N_1}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right) + \lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \\ \text{H}_2\text{O} \quad & -192.6 \times 1000 + RT \ln \left(\frac{N_2}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right) + 2\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \\ \text{CO} \quad & -200.6 \times 1000 + RT \ln \left(\frac{N_3}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right) + \lambda_{\text{C}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \\ \text{CO}_2 \quad & -395.9 \times 1000 + RT \ln \left(\frac{N_4}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right) + \lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} = 0 \\ \text{H}_2 \quad & RT \ln \left(\frac{N_5}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right) + 2\lambda_{\text{H}} = 0\end{aligned}$$

由于甲烷、水蒸气进料物质的量之比为 2:3，以 2mol CH₄ 为基准时，三种元素的原子衡算方程为

$$\begin{aligned} \text{C} \quad & N_1 + N_3 + N_4 = 2 \\ \text{H} \quad & 4N_1 + 2N_2 + 2N_5 = 14 \\ \text{O} \quad & N_2 + N_3 + 2N_4 = 3 \end{aligned}$$

RT=8134 J/mol。

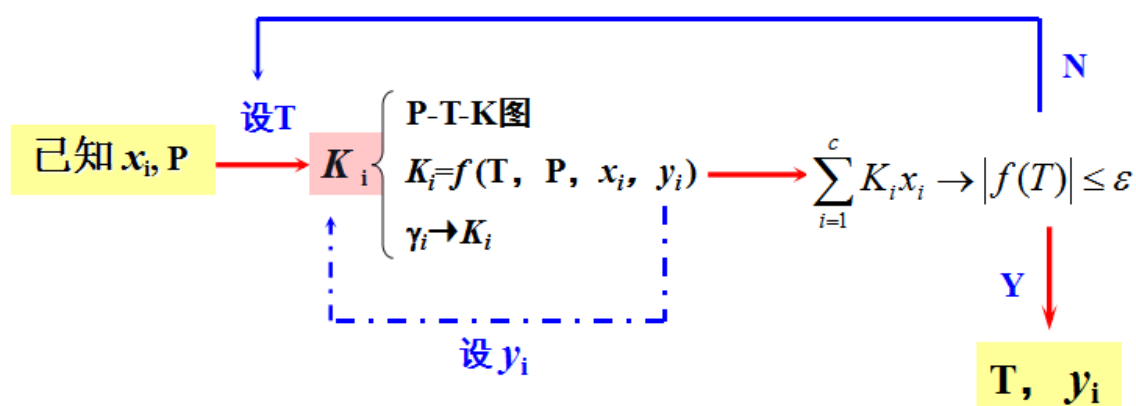
3.2.2 编程要求

用 MATLAB 语言的 fsolve 求解上述 8 个方程。

3.3 多组分泡点温度的计算

3.3.1 求解算法

多组分泡点温度计算是指已知多组分系统的压力 P 和液相组成 x_i ，求其温度 T 和气相 y_i 组成。泡点方程为 $f(T) = \sum_{i=1}^c K_i x_i - 1 = 0$ 。对实际体系泡点温度进行严格计算通常采用如下图所示的试差法。



对于非理想性较强的物系：

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s \Phi_i^s}{\hat{\Phi}_i^V P} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right] = \frac{\Phi_i^L}{\hat{\Phi}_i^V}$$

对于理想性物系：

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s}{P}$$

3.3.2 问题描述

某厂氯化法合成甘油车间，氯丙烯精馏二塔的釜液组成为：3-氯丙烯 0.0145，1,2-二氯丙烷 0.3090，1,3-二氯丙烯 0.6765（摩尔分率）。塔釜压力为常压，试求塔釜温度。各组分的饱和蒸汽压数据分别为：（ P^s :kPa； T : $^{\circ}\text{C}$ ）：

3-氯丙烯	$\lg P_1^s = 6.05543 - \frac{1115.5}{t + 231}$
1,2-二氯丙烷	$\lg P_2^s = 6.09036 - \frac{1296.4}{t + 221}$
1,3-二氯丙烯	$\lg P_3^s = 6.98530 - \frac{1879.8}{t + 273.2}$

且该物系可视为理想物系。