

Métodos Numéricos e Otimização não Linear

Trabalho 2 | Grupo 22

Eduardo Coelho, Henrique Neto, Leonardo Marreiros e
Paulo Ricardo Pereira

e-mail: {a89616,a89618,a89537,a86475}@alunos.uminho.pt

Resumo

Este trabalho tem como objetivo resolver um problema de otimização não linear sem restrições. Para isso, usar-se-ão as rotinas *fminunc* e *fminsearch* do **MATLAB**.

1 Problema

O problema consiste em determinar a composição de uma mistura de vários produtos químicos que satisfazem o estado de equilíbrio químico da mistura. A segunda lei da termodinâmica dita que a uma temperatura e pressão constantes, uma mistura de produtos químicos satisfaz seu estado de equilíbrio químico quando a energia livre da mistura é reduzida a um mínimo. Portanto, a composição dos produtos químicos que satisfazem o seu estado de equilíbrio químico pode ser encontrada minimizando a energia livre da mistura.

A função objetivo é a energia livre total da mistura.

$$f(x) = \sum_{j=1}^s x_j \left[c_j + \ln \left(\frac{x_j}{s} \right) \right] \quad (1)$$

onde

$$c_j = \left(\frac{F^0}{RT} \right)_j + \ln(P) \quad (2)$$

e $(F^0/RT)_j$ é a função de energia livre padrão do modelo para o j^o composto. O valor de $(F^0/RT)_j$ é encontrado em tabelas existentes. P é a pressão total na atmosfera. Além disso, s representa o número de elementos presentes na mistura.

O objetivo é determinar os parâmetros x_j que minimizam a função objetivo $f(x)$. Para ilustrar isto, considere-se a seguinte situação. Determine a composição de equilíbrio do composto $\frac{1}{2}N_2H_2 + \frac{1}{2}O_2$ à temperatura $T = 3500^o K$ e pressão $P = 750 psi$. A tabela a seguir fornece um resumo das informações necessárias para resolver o problema. ¹

j	Composto	$(F^0/RT)_j$
1	N ₂	-9.341
2	H ₂	-7.784
3	O ₂	-9.282

2 Formulação do problema

Começamos por obter os valores dos diferentes parâmetros necessários à função objetivo. Primeiro, facilmente verificamos que a mistura tem presente 3 elementos diferentes pelo que $s = 3$. Depois

¹<http://www.math.wpi.edu/saspdf/iml/chap11.pdf> (Adaptado)

disto, calculamos os valores de c_j substituindo na equação (2) P por 750 e $(F^0/RT)_j$ pelos valores encontrados na tabela. Assim:

$$c_1 = -9.341 + \ln(750) = -2.721$$

$$c_2 = -7.784 + \ln(750) = -1.164$$

$$c_3 = -9.282 + \ln(750) = -2.662$$

Finalmente, neste problema não é fornecida uma aproximação inicial para os valores de x_j pelo que assumimos os valores $x_1 = 10, x_2 = 10, x_3 = 10$.

3 Ficheiro MATLAB

A função definida foi a seguinte:

```
function [f] = tp2(x,c,s)
f = sum(x.*(c+log(x/s)));
end
```

Criámos também um pequeno *script* para mudar o valor inicial e parâmetros das rotinas mais facilmente:

```
s=3;
i=1:s;
c(i) = [-2.721 -1.164 -2.662];
x(i) = [10 10 10];

[xmin, fmin, exitflag, output] = fminunc('tp2',x,[],c,s)
[xmin2, fmin2, exitflag2, output2] = fminsearch('tp2',x,[],c,s)
```

4 Testes Computacionais

Uma vez que a nossa função objetivo é diferenciável, a própria utilização das diferentes rotinas *fminunc* e *fminsearch* funciona como um teste computacional. De facto, se analisarmos o resultado obtido vemos que o valor do mínimo e minimizantes obtidos com a utilização da rotina *fminunc* são iguais aos valores obtidos com a utilização da rotina *fminsearch*. Além disso, como um teste adicional, verificamos o resultado obtido para uma aproximação inicial $x_1 = 5, x_2 = 5, x_3 = 5$ cujo resultado convergiu para os mesmos valores.

Resultado do **fminunc** com aproximação inicial $x_1 = 5, x_2 = 5, x_3 = 5$:

```
xmin = 16.7704    3.5346    15.8095
fmin = -36.1145
```

Resultado do **fminsearch** com aproximação inicial $x_1 = 5, x_2 = 5, x_3 = 5$:

```
xmin = 16.7704    3.5346    15.8095
fmin = -36.1145
```

Finalmente, tal como sugerido, trocamos o campo *HessUpdate* das options para *DFP* (default *BFGS*) na rotina *fminunc*, o resultado desta operação foi o seguinte: com *BFGS*, o número de iterações e cálculos da função foi 10 e 48, respetivamente; com *DFP*, o número de iterações e cálculos da função foi 11 e 52, respetivamente

5 Interpretação do Resultado

Para interpretar este resultado, é importante referir alguns aspetos acerca do conceito de energia livre. A mudança na energia livre (ΔG) de uma reação combina os efeitos das mudanças na entalpia (o calor que é liberado ou absorvido durante uma reação química) e na entropia (o grau de desordem resultante de uma reação) para prever se é ou não uma reação energeticamente favorável. Todas as reações químicas ocorrem espontaneamente na direção energeticamente favorável, acompanhadas por uma diminuição da energia livre ($\Delta G < 0$). Ora, como o resultado obtido foi -36.1145, este valor está de acordo com o que foi dito anteriormente, isto é, há uma diminuição da energia livre.

Além disto, podemos referir que, embora as rotinas tenham convergido para um mesmo resultado, a rotina *fminsearch* (Figura 2) produz muito mais iterações que a rotina *fminunc* (Figura 1).

Finalmente, no contexto deste problema, concluímos que a mistura $\frac{1}{2}N_2H_2 + \frac{1}{2}O_2$ satisfaz o seu equilíbrio térmico quando a sua energia livre é igual a -36.1145.

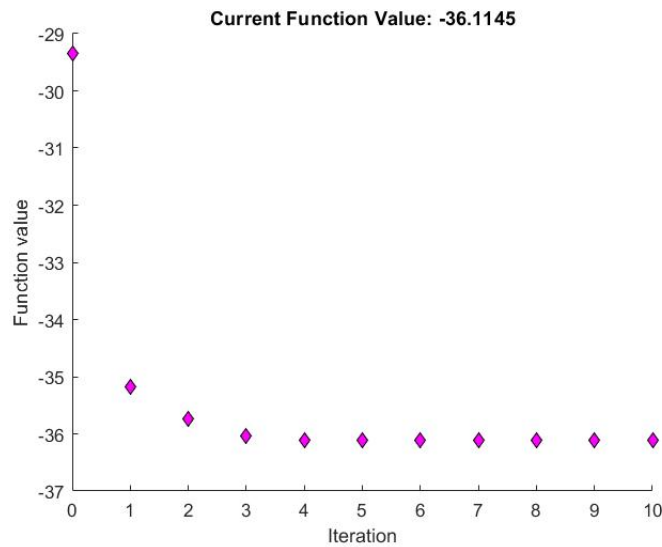


Figura 1: Gráfico das iterações da rotina **fminunc** com aproximação inicial $x_1 = 10, x_2 = 10, x_3 = 10$

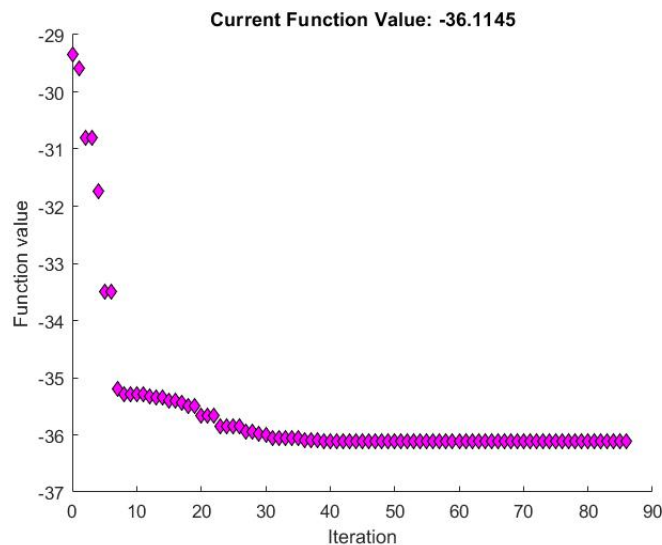


Figura 2: Gráfico das iterações da rotina **fminsearch** com aproximação inicial $x_1 = 10, x_2 = 10, x_3 = 10$