



### Exemplo prova 03:

Um dos assuntos mais importantes quando se estuda a combustão (e processos associados) é a condição de equilíbrio químico. Por exemplo, no caso da combustão do hidrogênio, a primeira reação que se tem em mente é



Na Eq. (1), as substâncias localizadas do lado esquerdo da seta recebem o nome de reagentes, enquanto aquelas do lado direito são denominadas de produtos. No caso, pela Eq. (1) observa-se que, ao se reagir 2 moles de gás hidrogênio com 1 mol de gás oxigênio obtém-se como produto 2 moles de água; nota-se, também, que como os reagentes são completamente consumidos durante a reação proposta, tem-se uma relação de coeficientes dita estequiométrica. Em uma reação real, contudo, nem sempre é possível consumir todos os reagentes, mesmo que seja respeitada a relação estequiométrica. Isto se deve, em geral, a condições de elevada temperatura que ocorrem no processo de combustão. Nesse caso, ao invés de a reação ocorrer em um único sentido, conforme proposto pela Eq. (1), observa-se a ocorrência da reação em ambos os sentidos (reagentes dando origem a produtos – reação direta; e produtos originando reagentes – reação inversa). Deste modo, a expressão mais correta para o processo de combustão do hidrogênio seria:



Verifica-se, também, que ao se combinar o gás hidrogênio com o gás oxigênio, outras substâncias intermediárias são formadas, como o grupo hidroxila ( $OH$ ), oxigênio e hidrogênio atômicos ( $O$ ,  $H$ ), bem como outras substâncias em menor quantidade ( $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ , entre outras), dependendo das condições de temperatura e pressão ao qual o sistema está submetido. Isto se deve ao fato de que, para que haja a reação entre o gás hidrogênio com o gás oxigênio, são necessárias colisões moleculares em larga escala, que formam espécies intermediárias que, por sua vez, combinam-se entre si por meio de novas colisões, dando origem aos diversos produtos.

Suponha que para a reação de combustão de hidrogênio e oxigênio, sejam consideradas apenas quatro espécies químicas: hidrogênio ( $H_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), vapor de água ( $H_2O$ ) e grupo hidroxila ( $OH$ ). O sistema se encontra a uma temperatura de 3000 K e a uma pressão de  $10^5$  Pa. Neste caso, as reações que regem o mecanismo de combustão serão:



Trabalhando-se com as variações dos números de moles das espécies químicas envolvidas, bem como com as constantes de reação derivadas da energia livre de Gibbs, obtêm-se as seguintes equações:

$$f_1(x_1, x_2) = K_1 - \left( \frac{2x_1 + x_2}{1 - 2x_1 - 2x_2} \right)^2 \left( \frac{x_1}{1 + x_1 + x_2} \right) \quad (5)$$

e

$$f_2(x_1, x_2) = K_2 - \left( \frac{2x_1 + x_2}{1 + x_1 + x_2} \right) \left( \frac{2x_2}{1 - 2x_1 - 2x_2} \right)^2 \quad (6)$$

sendo  $K_1$  e  $K_2$  as constantes das respectivas reações químicas;  $x_1$  e  $x_2$  as variações dos números de moles das espécies químicas relacionadas às reações 1 e 2, respectivamente.

De posse desses dados, siga o roteiro a seguir:

- No Fortran, diretório C:\Msdev\Projects, crie um projeto tipo Console Application, com o seu nome e sobrenome (exemplo: Luciano\_Araki).
- Inclua no projeto um arquivo fonte chamado principal03.f90 - este será o arquivo (módulo) principal de seu código. Deverão ser incluídos, também, arquivos-fonte para três outros módulos: dados, processamento e variáveis.

No módulo variáveis, faça as seguintes definições:

- Constantes de equilíbrio das reações químicas (variáveis K1 e K2, tipo real dupla).
- Vetor de incógnitas (vetor x, tipo real dupla).
- Vetor de correções (vetor y, tipo real dupla).
- Número máximo de iterações (variável itmax, tipo inteira).
- Funções (variável F, vetor (conjunto), tipo real dupla).
- Jacobiano (variável J, matriz, tipo real dupla)
- Distúrbio (variável dist, tipo real dupla).

- No módulo dados, inclua uma subrotina para a leitura dos seguintes dados (que deverão ser fornecidos em um arquivo denominado "dados.txt"): K1, K2, x(1), x(2), itmax, dist. Os valores de x são tidos como estimativas iniciais.
- No módulo de processamento, crie uma subrotina denominada funcoes, onde devem ser definidas as funções conforme as equações (5) e (6), que devem ser armazenadas como elementos do vetor F. Atenção: crie variáveis auxiliares para fazer os papéis de x e F. Nessa subrotina, devem entrar os valores de x e saírem os valores do conjunto F.
- No módulo de processamento, crie uma subrotina chamada jacobiano, onde serão definidos os elementos da matriz jacobiana. Nessa subrotina, defina quatro vetores auxiliares, xe, xw, Fe e Fw, todos com precisão dupla e duas posições. Crie dois contadores (inteiros), ii e jj para linhas e colunas. Para a definição dos elementos da matriz jacobiana, siga o seguinte procedimento:
  1. Faça jj variar de 1 até 2.
  2. Inicialize xw e xe como sendo iguais a x.
  3. Faça  $xw(jj) = x(jj) - dist \cdot x(jj)$  e  $xe(jj) = x(jj) + dist \cdot x(jj)$ .
  4. Faça ii variar de 1 até 2.
  5. Chame a subrotina funcoes, utilizando como parâmetros xw e Fw.
  6. Chame a subrotina funcoes, utilizando como parâmetros xe e Fe.
  7. Calcule J(ii,jj) como

$$J(ii, jj) = \frac{Fe(ii) - Fw(ii)}{xe(jj) - xw(jj)}$$

8. Encerre os ciclos de ii e jj.
  9. Desaloque os vetores auxiliares xe, xw, Fe e Fw.
- f) No módulo processamento, crie uma subrotina chamada gauss\_seidel, onde será resolvido o sistema  $Au = b$ , sendo  $A$  a matriz de coeficientes,  $u$  o vetor de incógnitas e  $b$  o vetor de termos independentes. Para este caso, a matriz dos coeficientes será a matriz jacobiana ( $J$ ); o vetor de incógnitas será o vetor de correções ( $y$ ), com duas posições; e o vetor de termos independentes será o oposto do vetor de funções ( $-F$ ). Siga o seguinte procedimento:
1. Crie um laço para as iterações, que devem ser iguais a 50.
  2. Dentro do laço, calcule  $y(1)$  e  $y(2)$  como:

$$y(1) = \frac{-F(1) - J(1,2) \cdot y(2)}{J(1,1)}$$

$$y(2) = \frac{-F(2) - J(2,1) \cdot y(1)}{J(2,2)}$$

- g) No módulo processamento, crie uma subrotina chamada newton. Siga o seguinte roteiro:
1. Crie um ciclo para o número de iterações. Ele deve variar de 1 até itmax.
  2. Chame a subrotina funções, informando os valores de  $x$  e retornando os valores de  $F$ .
  3. Chame a subrotina jacobiano.
  4. Chame a subrotina gauss\_seidel.
  5. Faça a correção dos valores de  $x$  através da relação:  $x = x + y$ .
  6. Escreva os valores de  $x(1)$  e  $x(2)$  em um arquivo de saída, para cada iteração.
  7. Fechamento do ciclo.
- h) No programa principal, realize o seguinte procedimento:
1. Aloque os vetores  $x$ ,  $y$ ,  $F$  com 2 posições e a matriz  $J$  com 2x2 posições.
  1. Chame a subrotina de leitura de dados.
  2. Chame a subrotina newton.
  3. Faça a abertura automática do arquivo de saída de dados.

Utilize os valores:  $K1 = 0,002062$ ;  $K2 = 0,002893$ ;  $x(1) = 0,1$ ;  $x(2) = 0,1$ ;  $itmax = 10$ ;  $dist = 10^{-10}$