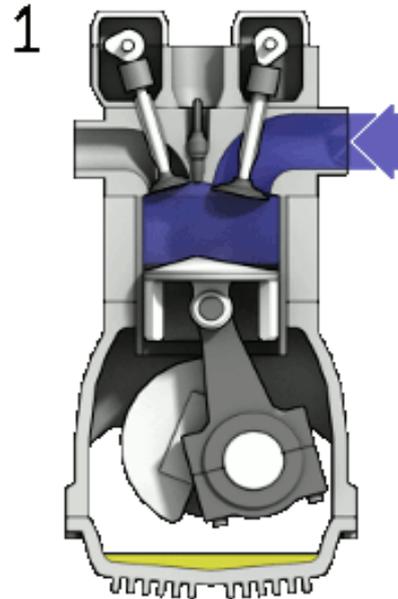
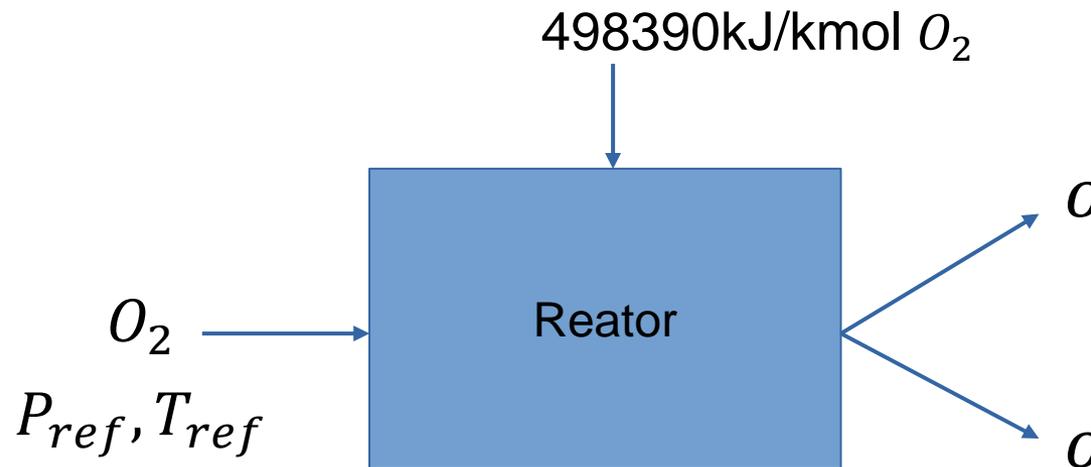


■ Câmara de combustão – Ciclo Otto



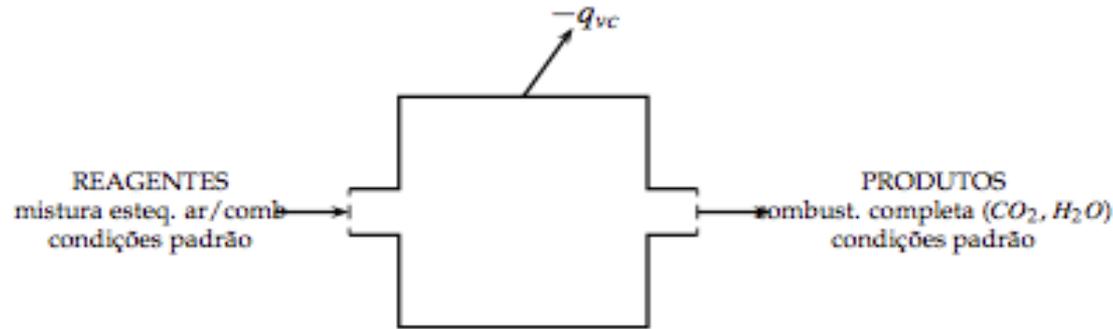
Razão de Equivalência ≈ 1.0
Parâmetro Global é representativo

■ Entalpia de formação e absoluta



$$\bar{h}_{f,O}^0 = \frac{498390}{2} = 249195 \text{ kJ/kmol } O$$

■ Entalpia de reação e poder calorífico



1ª Lei:

$$\dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} = \dot{m}(h_o - h_i)$$

$\div \dot{m}$

$$q_{vc} - w_{vc} = h_o - h_i$$

$w_{vc} = 0$

$$q_{vc} = h_o - h_i = h_{prod} - h_{reag} \quad (38)$$

■ Entalpia de reação e poder calorífico

- Entalpia de reação (Δh_R)

$$\Delta h_R \equiv q_{vc} = h_{prod} - h_{reag} \quad (39)$$

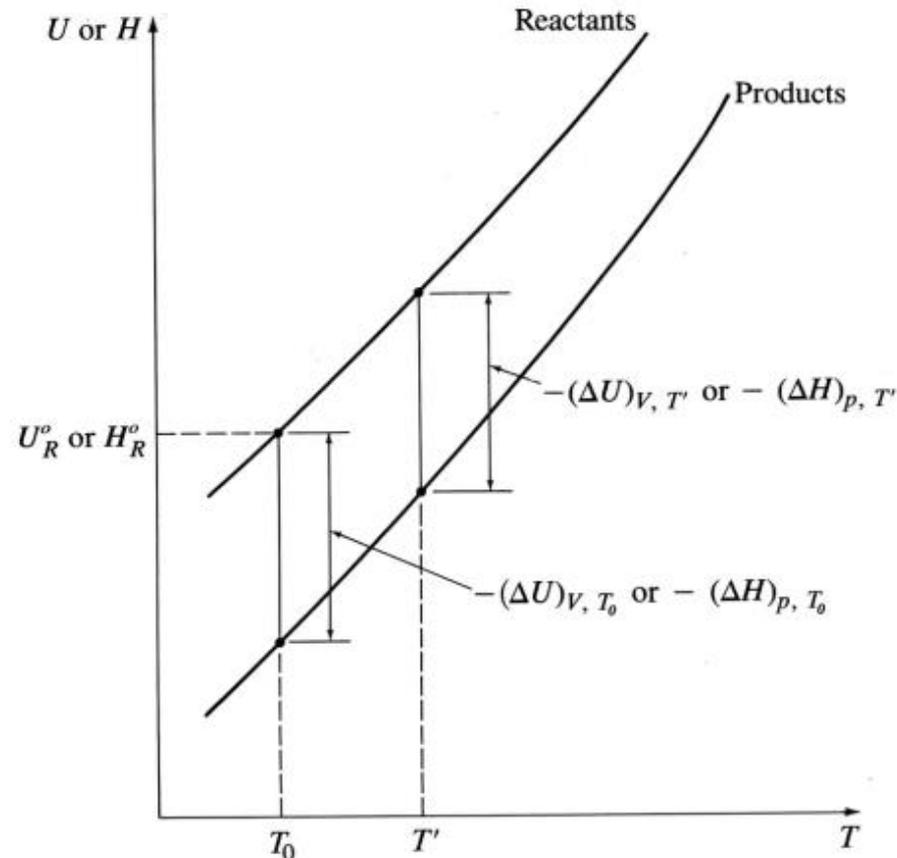
- Poder calorífico (HHV, LHV, PCS, PCI)

$$\Delta \bar{h}_c \equiv -\frac{\Delta H_R}{N_{fuel}} \quad \text{ou} \quad \Delta h_c = \frac{\Delta \bar{h}_c}{M_{fuel}} \quad (40)$$

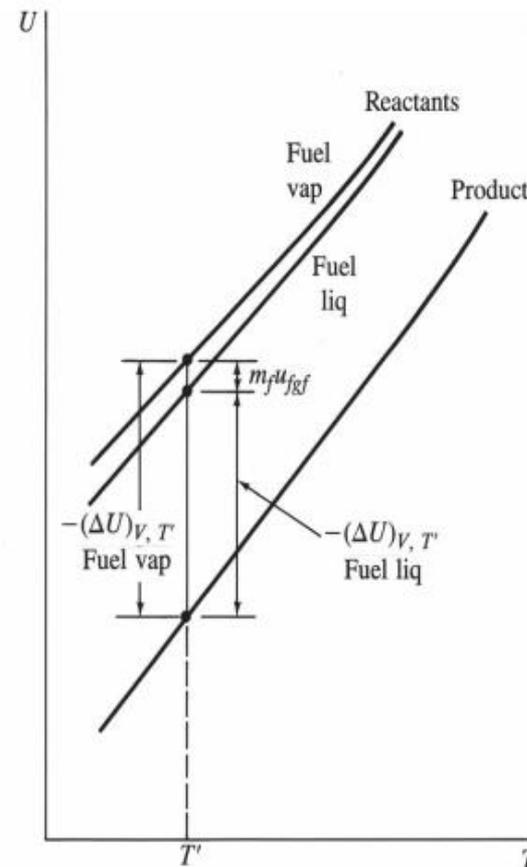
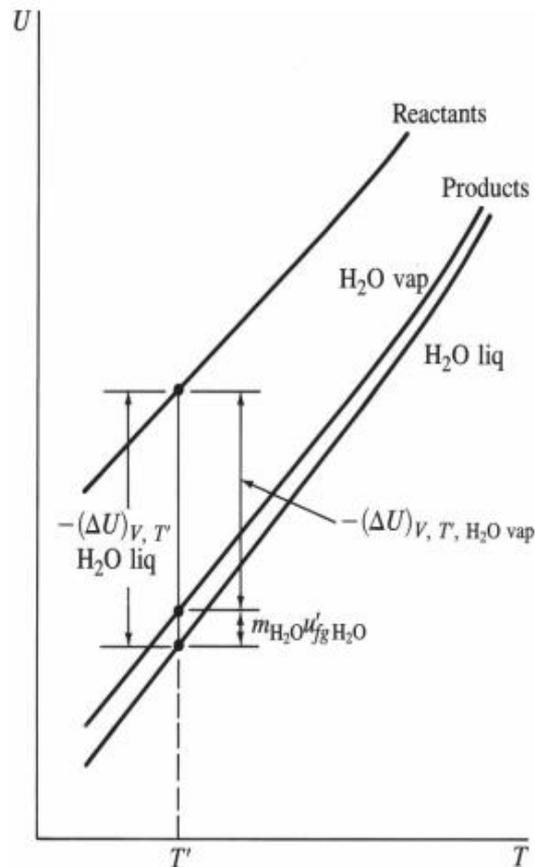
PCS (superior) $\rightarrow H_2O$ líquido nos produtos

PCI (inferior) $\rightarrow H_2O$ gasoso nos produtos

■ Entalpia de reação e poder calorífico



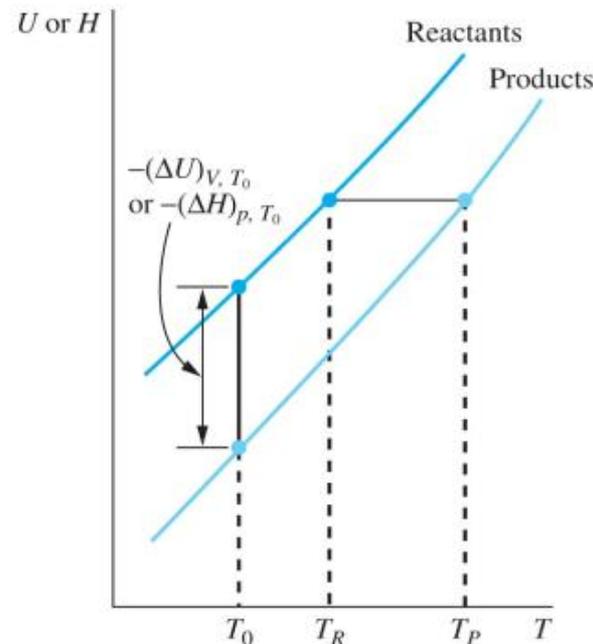
■ Entalpia de reação e poder calorífico



■ Temperatura de chama adiabática

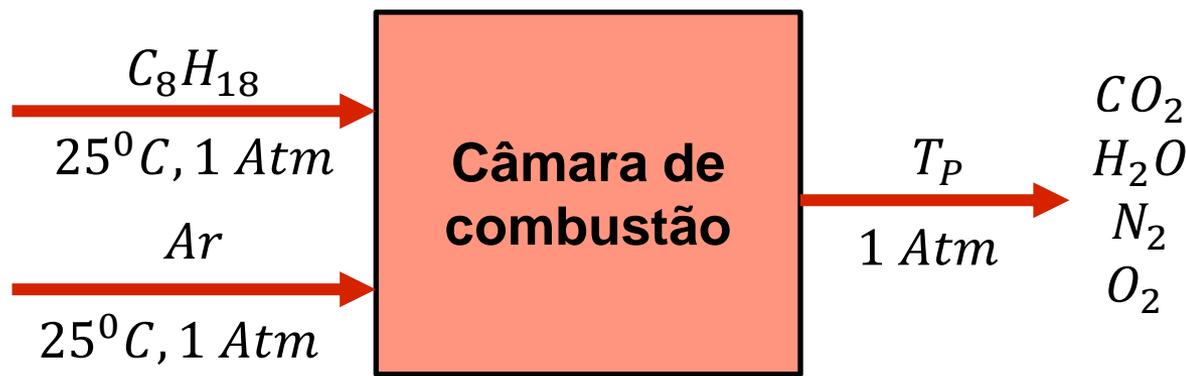
- A pressão constante (Fornos, turbinas, etc.) da Eq. (33) tem-se:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vc} &= 0 & -\dot{W}_{vc} &= 0 & = \dot{m}(h_o - h_i) & & (41) \\ & & & & h_o &= h_i & \end{aligned}$$



Exercício

Octano líquido (C_8H_{18}) entra na câmara de combustão de uma turbina a gás em regime permanente a 1 atm e 25°C e é queimado com ar no mesmo estado. Determine a Temperatura de Chama Adiabática para a combustão completa com 100% de ar teórico.



Octano líquido \rightarrow Temperatura de chama adiabática

$$\dot{Q} = 0 ; \dot{W} = 0$$

Regime Permanente

a) Estequiométrico (100% ar teórico)



$$H_{PROD} = H_{REAG}$$

Variação de entalpia sensível

$$\sum N_P \left(\overline{h}_f^0 + \overline{\Delta h}_{sens} \right)_P = \sum N_R \left(\overline{h}_f^0 \right)_R = \left(N \overline{h}_f^0 \right)_{C_8H_{18}}$$

	\bar{h}_f^0 [kJ/kmol]	$\bar{h}_{298 K}$ [kJ/kmol]
$C_8H_{18}(l)$	-249950	_*
O_2	0	8682
N_2	0	8669
$H_2O(g)$	-241820	9904
CO_2	-393520	9364

*OBS: Como os reagentes estão na temperatura de referência, não há contribuição da entalpia sensível do C_8H_{18}

Então:

$$8x(-393520 + (\bar{h}_{CO_2}(T_{AD}) - 9364)) + 9x(-241820 + (\bar{h}_{H_2O}(T_{AD}) - 9904)) + 47x(0 + (\bar{h}_{N_2}(T_{AD}) - 8669)) = 1x(-249950) \rightarrow 8\bar{h}_{CO_2} + 9\bar{h}_{H_2O} + 47\bar{h}_{N_2} = 5646081 \text{ kJ}$$

$$\bar{h}_{CO_2} = \bar{h}_{CO_2}(T_{AD}); \bar{h}_{H_2O} = \bar{h}_{H_2O}(T_{AD}); \bar{h}_{N_2} = \bar{h}_{N_2}(T_{AD})$$

$$T_{AD} = ?$$

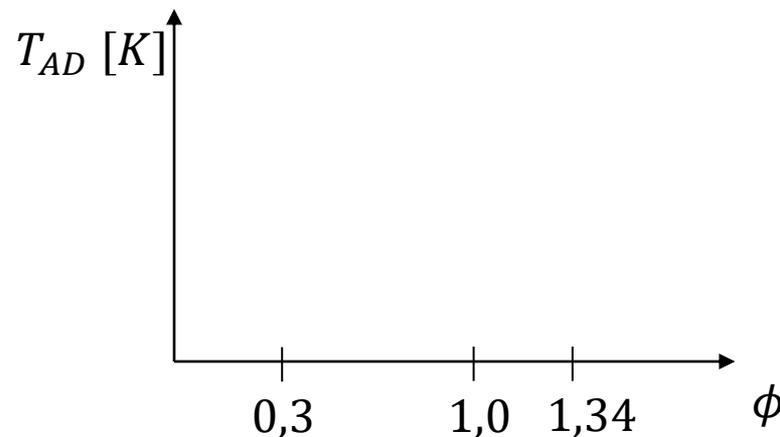
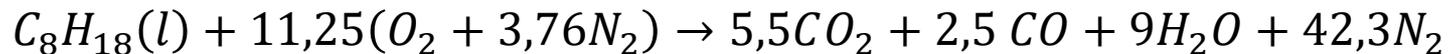
- Solvers: EES, Turns, Chemkin, etc.
- Tabela de gases – Iterativo

$$T_{AD} = 2395 \text{ K}$$

Refazer exercício para:

a) $\phi = 0,30$

b) $\phi = 1,34$ (*Rica*) e combustão incompleta



■ Temperatura de chama adiabática

- A volume constante (MCI) da Eq. (29) e (30)

$$\begin{aligned} {}_1Q_2 - {}_1W_2 &= m(u_2 - u_1) \\ = 0 - 0 & \\ & \\ & u_2 = u_1 \\ & u_{prod} = u_{reag} \end{aligned} \tag{42}$$

■ Temperatura de chama adiabática

Usando a definição da entalpia, para a mistura:

$$U = H - PV$$

$$U = \sum_{i=1}^{Nmist} N_i \left(\bar{h}_{f,i}^{\circ} + \bar{h}_i - \bar{h}_i^{\circ} \right) - PV$$

$$U = \sum_{i=1}^{Nmist} N_i \left(\bar{h}_{f,i}^{\circ} + \bar{h}_i - \bar{h}_i^{\circ} - P\bar{v}_i \right)$$

$$U = \sum_{i=1}^{Nmist} N_i \left(\bar{h}_{f,i}^{\circ} + \bar{h}_i - \bar{h}_i^{\circ} - R_u T \right)$$

[?]

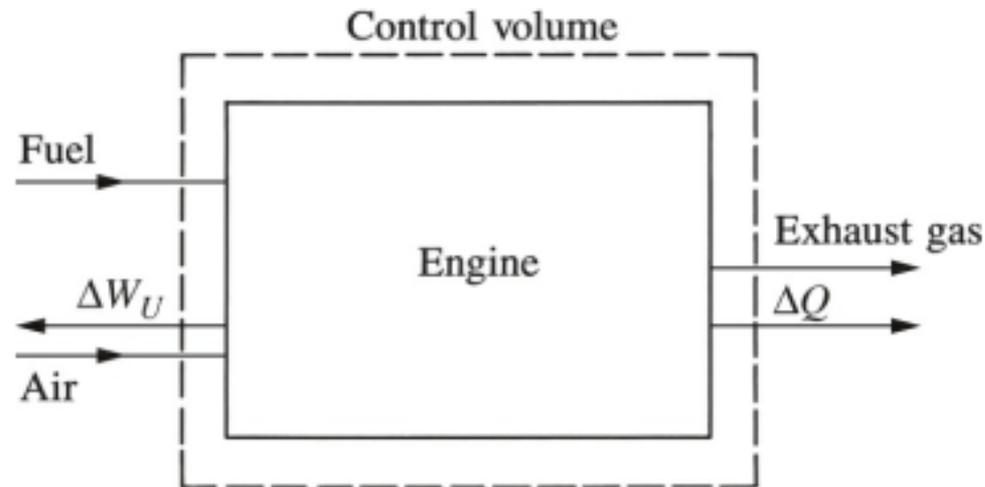
■ Temperatura de chama adiabática

Então para reagentes e produtos

$$U_{reag} = U_{prod}$$

$$\sum_{i=1}^{N_{reag}} N_i \left(\bar{h}_{f,i}^0 + \bar{h}_i - \bar{h}_i^0 - R_u T_{reag} \right) = \sum_{j=1}^{N_{prod}} N_j \left(\bar{h}_{f,j}^0 + \bar{h}_j - \bar{h}_j^0 - R_u T_{ChAd} \right)$$

■ Eficiência de combustão

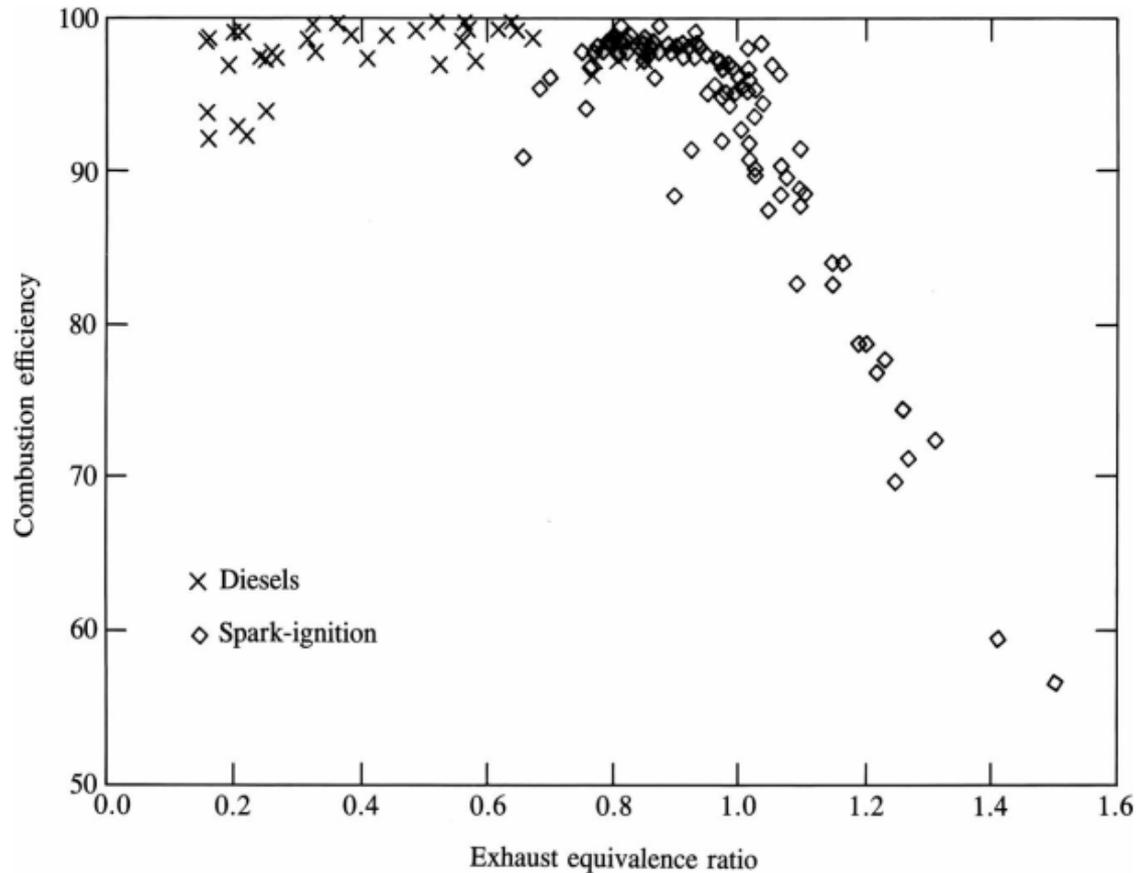


$$[H_R(T_A) - H_P(T_A)] = m \left(\sum_{i, \text{reactants}} n_i \Delta \tilde{h}_{f,i}^\circ - \sum_{i, \text{products}} n_i \Delta \tilde{h}_{f,i}^\circ \right)$$

$$\eta_c = \frac{H_R(T_A) - H_P(T_A)}{m_f Q_{HV}}$$

T_A – Temperatura ambiente

■ Eficiência de combustão



Motores de Combustão Interna



Equilíbrio Químico

Equilíbrio Químico

Aplicando (1) p/ um sistema de uma única espécie "i":

$$d\bar{\mu}_i \equiv d\bar{g}_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP = -\bar{s}_i dT + \bar{R}T \frac{dP}{P} \quad (6)$$

Ou: $\bar{\mu}_i(T, P, \chi_i) - \bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P) = \bar{R}T \ln \left(P_i/P \right) \quad (6a)$ Potencial químico do componente "i" quando este está sozinho a P e T

Ainda, em relação à P_0 , $\bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P) = \bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(P/P_0 \right) \quad (7)$

Então (6a) torna-se: $\bar{\mu}_i(T, P, \chi_i) = \bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(P/P_0 \right) + \bar{R}T \ln \left(P_i/P \right)$

Ou: $\bar{\mu}_i(T, P, \chi_i) = \bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(P_i/P_0 \right) \quad (8)$

Substituindo em (5): $dG = \sum \left[\bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(P_i/P_0 \right) \right] v_i \delta n \quad (5b)$

■ Equilíbrio Químico

→ Sem \dot{W} , P e T cts

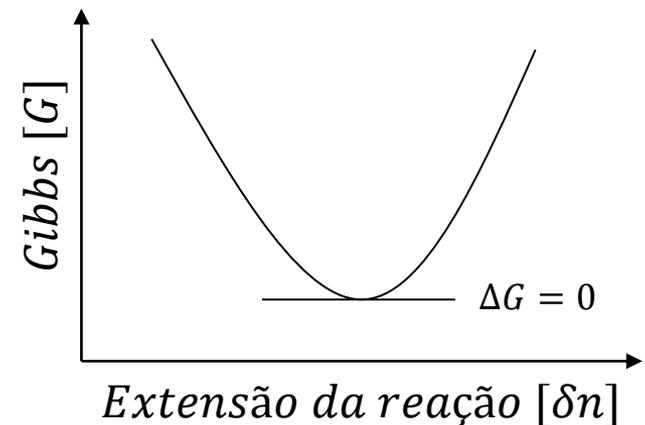
1ª Lei: $\delta Q = dH$ (9)

2ª Lei: $\delta Q \leq TdS$ (10)

Combinando as equações → $dH - TdS \leq 0$ (11)

Para $T = \text{cte}$: $dH - TdS = \Delta G \leq 0$ (11b)

Assim, no equilíbrio químico: $dG|_{P,T} \leq 0$ (12)



Equilíbrio Químico

Fazendo (12) = (5b):

$$dG\Big|_{P,T} = \sum \bar{\mu}_i \nu_i \delta n \leq 0 \quad (13)$$

$$dG\Big|_{P,T} = \sum \left[\bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] \nu_i \delta n \leq 0 \quad (13b)$$

Dividindo δn , teremos que no equilíbrio químico:

$$\sum_i \left[\bar{\mu}_i^{(\chi_i=1,0)}(T, P_0) + \bar{R}T \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] \nu_i = 0 \quad (14)$$

↑ $\bar{g}_i(T, P_0)$ Energia livre de Gibbs da espécie

“i” sozinha à T e à P_0

$$\bar{g}_i(T, P_0) = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, P_0)$$

↑ Absoluta

■ Equilíbrio Químico

No equilíbrio:

$$\sum_i \left[\overset{(\chi_i = 1,0)}{\bar{\mu}_i(T, P_0)} + \bar{R}T \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] \nu_i = 0 \quad (14)$$

Rearranjando, obtém-se:

$$\sum \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = - \frac{(\sum \bar{\mu}_i^o \nu_i)}{RT} = - \frac{\Delta G^o}{RT} = \ln K_p \quad (15)$$

Em que K_p é constante de equilíbrio dada por: $K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i}$ (16)

■ Equilíbrio Químico

Efeitos da pressão na composição do equilíbrio:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\chi_i \frac{p}{p_0} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i \chi_i^{\nu_i} \quad (17)$$

- Se $\sum \nu_i = 0$, mudanças de pressão não afetam a composição
- Se $\sum \nu_i > 0 \rightarrow$ reações de dissociação, frações molares dos produtos dissociados diminuem conforme a pressão aumenta
- Se $\sum \nu_i < 0 \rightarrow$ reações de recombinação, frações molares dos produtos dissociados aumentam conforme a pressão diminui

■ Equilíbrio Químico

Pode-se definir uma constante de equilíbrio baseada nas concentrações, dada por:

$$K_c = \prod_i [M_i]^{\nu_i} \quad (18)$$

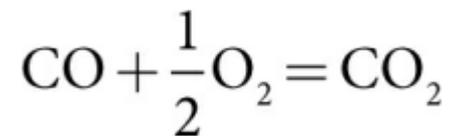
Relacionada com K_p pela expressão:

$$K_p = K_c (\bar{R}T)^{\sum \nu_i} \quad (19)$$

■ Exemplo 3.4 (Heywood)

A stoichiometric mixture of CO and O₂ in a closed vessel, initially at 1 atm and 300 K, is exploded. Calculate the composition of the products of combustion at 2500 K and the gas pressure.

The combustion equation is



Exemplo 3.4 (Heywood)

EXEMPLO 3.4 HEYWOOD

$$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$$

P ← R

INICIAL: CO + O2 ⇌ CO2

L →	0	0	1
VARIAÇÃO:	α	α/2	-α
FINAL:	α	α/2	(1-α)

$$n_{\text{FINAL}} = (1-\alpha) + \alpha + \alpha/2 = 1 + \alpha/2$$

EQUILÍBRIO: $\ln k_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\left(\frac{\tilde{g}_{\text{CO}}^\circ}{RT} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{g}_{\text{O}_2}^\circ}{RT} - \frac{\tilde{g}_{\text{CO}_2}^\circ}{RT} \right)$

$$\ln k_p = \frac{-(-327245 - 0 - (-396152))}{8,314 \times 2500}$$

↳ AN INTRO. TO COMB. S. TURNS TAB A.1

$$\ln k_p = -3,31 \Rightarrow k_p = 0,036 ; k^* = \frac{1}{k_p} = 27,53$$

$$k_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} \times (P^0)^{(-1-1/2+1)}$$

$V = \text{cte}$
 $P_R = 1 \text{ atm}$
 $T_R = 300 \text{ K}$
 $T_P = 2500 \text{ K}$
 $P^0 = 1 \text{ atm}$

■ Exemplo 3.4 (Heywood)

$$K_p = \frac{X_{CO} \times X_{O_2}^{1/2}}{X_{CO_2}} \times (P_p)^{(1+1/2-1)} \times (P_0)^{-1/2} = \frac{\left(\frac{\alpha}{n_{finel}}\right) \left(\frac{\alpha}{2 \times n_{finel}}\right)^{1/2}}{(1-\alpha)} \times P_p^{1/2} \times P_0^{-1/2}$$

$$K_p = \frac{\alpha (\alpha/2)^{1/2}}{(1-\alpha)} \times \left(\frac{P_p}{n_{finel}}\right)^{1/2} \times P_0^{-1/2}$$

mas $\frac{P_R V}{P_0 V} = \frac{n_R \bar{R} T_R}{n_{finel} \bar{R} T_P} \Rightarrow \frac{P_p}{n_{finel}} = \frac{1 \times 2500}{1 \times 300} = 8,33$

$$K_p = \frac{\alpha (\alpha/2)^{1/2}}{(1-\alpha)} \times (8,33)^{1/2} \times (1)^{-1/2} \Rightarrow \alpha = 0,066$$

$X_{CO_2} = 0,9047$

$X_{CO} = 0,064$

$X_{O_2} = 0,317$

- Métodos de solução
- Balanço de elementos: H, C, O, N (4 eqs.)
- Somatório das frações mássicas ou molares = 1 (1 eq.)
- Minimização da energia livre de Gibbs
 - $(\Delta G)_{P,T} = \sum \bar{g}_i \delta n_i$ (1 eq.)
- Lei da ação das massas
 - Cálculo do K_p : $K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu_i}$ (1 eq.)

- Equilíbrio químico não considera o tempo da reação
- O método do equilíbrio não determina quais as espécies aparecem nos produtos
- Número de espécies = Número de equações