

# Termodinâmica das reações químicas aplicada à combustão e à física de plasmas

Thermodynamics of Combustion and Ideal Plasmas

M. A. Ridenti<sup>\*1</sup>, J. Amorim<sup>1</sup>, A. Dal Pino<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil

Recebido em 29 de Setembro, 2017. Revisado em 24 de Novembro, 2017. Aceito em 28 de Novembro, 2017.

Este trabalho tem como objetivo apresentar a teoria das reações químicas de combustão e plasmas no equilíbrio, tendo em vista aplicações relacionadas com a produção de poluentes e física de plasmas. Primeiramente o problema é definido e duas formulações equivalentes são apresentadas: (i) conjunto de reações químicas e constantes de equilíbrio; (ii) minimização da energia livre de Gibbs. Alguns exemplos são resolvidos utilizando o código *CEA - Chemical Equilibrium with Application* desenvolvido e disponibilizado pela administração nacional de aeronáutica e espaço dos EUA (NASA). Um dos exemplos consiste na determinação da temperatura adiabática e da composição final resultante da combustão do decano ( $C_{10}H_{22}$ ) líquido em um motor diesel. Em outro exemplo é explorada a possibilidade de utilizar a mesma abordagem para determinar a composição química de plasmas ideais em misturas de He e  $H_2O$ . Também é apresentada a formulação geral do problema da evolução temporal da composição química de um meio. Para ilustrar o método, o mecanismo químico de Zeldovich-Keck para descrever a formação do NO é resolvido e aplicado ao problema da poluição de monóxido de nitrogênio produzido por motores à combustão interna. Esses exemplos poderiam inspirar atividades com fins didáticos em cursos de graduação e pós-graduação nas áreas de física e engenharia.

**Palavras-chave:** Termodinâmica, Termoquímica, Combustão, Física de Plasmas.

In this work we present the thermochemistry of combustion and ideal plasmas, illustrating it with some examples related to pollutants production in engines and plasma physics. We first define the problem and then present two different but equivalent strategies to solve it: (i) determination of a complete set of chemical reactions, its equilibrium constants and balance equations; (ii) minimization of the Gibbs free energy of the system. Some examples are solved using the code *CEA - Chemical Equilibrium with Application* developed by NASA, which is available on the web. In one of them the adiabatic temperature and the final chemical composition of decane ( $C_{10}H_{22}$ ) combustion is determined. In another one we explored the problem of an ideal plasma composed of He and  $H_2O$ . We also present the general problem of the time development of the chemical composition in a reactive medium. This is illustrated solving the Zeldovich-Keck mechanism for the formation of NO and applying it to the problem of pollution produced by internal combustion engines. These examples may inspire teaching activities in graduation and post graduation courses in Physics and Engineering.

**Keywords:** Thermodynamics, Thermochemistry, Plasma Physics.

## 1. Introdução

Problemas envolvendo reações químicas tem vastas aplicações nas mais diversas áreas da ciência, tais como a química, engenharia e biologia. Eles motivaram o avanço da termodinâmica na segunda metade do século XIX, crucial para o desenvolvimento de várias áreas do conhecimento. Consideremos, por exemplo, que a engenharia mecânica, ao estudar os motores à combustão interna [1], aplica os mesmos princípios de termoquímica que a biologia no estudo das reações químicas que ocorrem nos organismos vivos [2]. Esses importantes avanços na ciência foram possíveis em grande medida pelo trabalho de Josiah Willard Gibbs, que introduziu o potencial químico

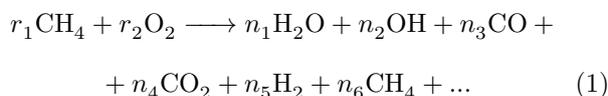
na sua formulação da termodinâmica [3], abrindo o caminho para a descrição de sistemas com número variável de partículas.

Muitos livros de mecânica estatística abordam o problema das reações químicas e deduzem a conhecida condição de equilíbrio  $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$ , isto é, a soma do produto dos coeficientes estequiométricos ( $\nu_j$ ) da espécie  $j$  em uma dada reação pelo potencial químico da mesma espécie é igual a zero. Dessa condição é possível deduzir o coeficiente de equilíbrio da reação química em termos das densidades das espécies ou de suas pressões parciais [4–7]. Para ilustrar a teoria, é comum a resolução de um ou mais exemplos envolvendo uma única reação química.

No entanto, muitos problemas reais envolvem uma quantidade muito grande de reações químicas e nem sempre as ferramentas para tratar tais casos são abordadas.

\*Endereço de correspondência: marcoridenti@gmail.com.

Esse é o caso, por exemplo, dos problemas de combustão ou plasmas ideais. Em um processo simples de combustão, como no caso em que o combustível é o metano, em geral existe a possibilidade de vários tipos de moléculas estarem presentes entre os produtos, *i.e.*



onde os coeficientes  $r_i$  e  $n_j$  representam as concentrações molares dos reagentes e dos produtos, respectivamente. A equação química acima deve ser entendida como uma representação do resultado líquido de uma série de outras reações de dissociação e associação cujas taxas dependem das condições de temperatura e pressão final do processo. Trata-se de um processo irreversível, isto é, apenas existem no sistema as espécies representadas no lado direito da equação. Para ser ter idéia, o banco de dados GRI-Mech 3.0, publicado e mantido pelo Gas Research Institute da universidade de Berkeley, contém 53 espécies e 325 reações para a descrição da combustão do metano [8].

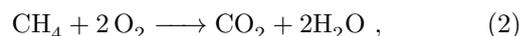
Nosso principal objetivo é apresentar – de forma didática e acessível aos leitores com uma formação básica em nível de graduação – os métodos da termodinâmica para tratar esse tipo de problema. Utilizaremos o fenômeno da combustão como fio condutor para nossa exposição. Como a técnica se aplica a qualquer sistema em equilíbrio químico, também mostramos como pode ser utilizada para descrever a composição de plasmas ideais. Para completar nossa análise, discutiremos também o problema mais geral da evolução temporal da composição de um sistema fora do equilíbrio químico, ilustrando-o por meio da resolução das equações de Zeldovich-Keck que descrevem a formação do NO produzido em motores à combustão interna.

O conhecimento da composição de equilíbrio de um sistema químico é necessário para que se possa determinar as suas propriedades termodinâmicas. Tais propriedades são importantes em problemas de engenharia envolvendo a construção e a análise de equipamentos como compressores, turbinas, motores, reatores químicos etc [1]. Em muitos casos, o conhecimento da composição de equilíbrio do sistema químico é de interesse em si mesmo, como nos casos em que se deseja estimar a produção de gases poluentes em um determinado processo de combustão.

## 2. Combustão - Noções Gerais

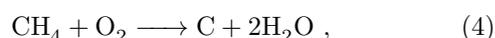
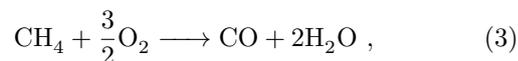
A reação de combustão completa define o que é chamado de *proporção estequiométrica*. Para um dado processo de combustão completa, existe apenas uma proporção possível entre o número de moléculas do combustível e o número de moléculas do oxidante (*e.g.*  $\text{O}_2$ ) para que as únicas espécies produzidas sejam  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (desconsiderando nesse caso a dissociação que poderia resultar do aumento da temperatura do meio). No caso

da combustão do metano, resulta



de onde se conclui que a proporção entre combustível e comburente (proporção estequiométrica) é 1:2. Usualmente, as reações de combustão são escritas e analisadas mantendo o coeficiente da espécie combustível igual à unidade.

Existem outras possibilidades de reação, conhecidas como combustão incompleta, que ocorrem a proporções molares bem definidas entre combustível e comburente, mas invariavelmente mais elevadas do que a proporção estequiométrica. No caso do metano, por exemplo, essas reações são

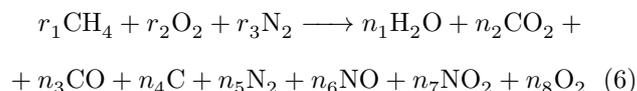


Em geral, a razão entre combustível e comburente não corresponde exatamente à proporção estequiométrica. Para indicar o quanto a proporção real está desviada da proporção estequiométrica, define-se a *razão equivalente*, usualmente representado pela letra grega  $\phi$ . Este índice é definido como a razão entre a proporção molar real combustível/comburente e a proporção estequiométrica combustível/comburente. Por exemplo, em uma mistura de  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  com razão equivalente igual a 0,5, a razão molar  $X$  combustível/comburente da mistura real será

$$0,5 = \frac{X}{0,5} \Rightarrow X = 1/4 , \quad (5)$$

ou seja, para um mol de metano, haverá quatro mols de oxigênio. Evidentemente, trata-se de uma mistura pobre em combustível. Sempre que  $\phi < 1$ , a mistura é chamada pobre, *i.e.*, mesmo após o total consumo do combustível, ainda restará parte do comburente. Se  $\phi > 1$  a mistura é chamada rica, não sendo possível a conversão completa do combustível em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nos problemas de combustão, às vezes podem ocorrer espécies que não participam da reação de combustão, mas cuja presença precisa ser levada em conta para o cálculo correto das propriedades termodinâmicas da mistura produzida e que podem ter um papel importante se as reações de dissociação forem levadas em consideração. O exemplo mais importante é o nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ), cuja presença é muito comum nas aplicações, por exemplo, nas combustões em ar atmosférico. Um processo de combustão do metano em ar, por exemplo, poderia ser modelado considerando um processo químico irreversível do tipo



O  $\text{O}_2$  foi considerado entre as espécies do produto na medida em geral, deve-se ter em conta o caso em que a

razão equivalente pode ser menor do que a unidade ( $\phi < 1$ ). Em geral, é suposto que o combustível é totalmente consumido, não estando presente no produto, mesmo no caso em que ( $\phi > 1$ ).

### 3. A temperatura adiabática

Para a fixação de ideias, considere-se o caso de uma combustão que pode ser satisfatoriamente modelada por meio equação química irreversível (6). Geralmente, em muitos dos problemas de interesse prático deseja-se saber a composição da mistura produzida, isto é, a proporção entre os produtos, dada a proporção entre os reagentes, e a temperatura máxima que a combustão pode gerar, conhecida como temperatura adiabática. Se o número de espécies geradas é igual a  $M$ , o número de variáveis a se determinar é igual a  $M+1$ , considerando também a temperatura adiabática como uma variável a ser determinada. A rigor, é suficiente conhecer duas grandezas termodinâmicas (intensivas ou extensivas) para que todas as outras possam ser determinadas pelas relações conhecidas entre elas [9]. No problema da determinação da temperatura adiabática, a pressão é supostamente conhecida e constante ao longo do processo. É possível demonstrar que a temperatura adiabática corresponde à temperatura de um processo exotérmico cuja variação de entalpia total é nula, sendo o valor máximo possível em uma combustão. Nesse caso, o calor gerado é totalmente convertido em variação da energia interna do sistema.

Em geral, para uma reação que ocorre à pressão constante  $P_0$  e cujos reagentes se encontram inicialmente a uma temperatura inicial  $T_i$  e cujos produtos atingem uma temperatura de equilíbrio igual a  $T_f$ , a variação de entalpia é dada pela seguinte expressão [10]

$$\Delta H = \sum_{i,\text{prod}} \left[ (H_{T_f}^\circ - H_{T_0}^\circ)_i + (\Delta H_{f,T_0}^\circ)_i \right] \times n_i - \sum_{j,\text{reag}} \left[ (H_{T_i}^\circ - H_{T_0}^\circ)_j + (\Delta H_{f,T_0}^\circ)_j \right] \times r_j, \quad (7)$$

onde  $T_0$  é a temperatura de referência para o cômputo da entalpia de formação ( $\Delta H_{f,T_0}^\circ$ ) de cada uma das espécies envolvidas. Na medida em que a entalpia é uma grandeza de estado, a sua variação não depende do caminho do processo termodinâmico; por esse motivo, a temperatura  $T_0$  é arbitrária, sendo quase sempre adotado o valor padrão de  $T_0 = 293,15$  K. A variação da entalpia tem uma dependência quase desprezível com relação à pressão, qualquer que seja o estado da matéria, dentro de um intervalo amplo que abrange a maior parte dos casos de interesse. No caso dos gases ideais, demonstra-se que a variação de entalpia não depende da pressão, mas deve-se ter em conta que no caso de gases reais pode existir uma pequena dependência. Por este motivo, costuma-se utilizar o símbolo  $^\circ$  para indicar a pressão de referência de 1 bar.

Os valores da entalpia de formação e da variação de entalpia ( $H_{T_f}^\circ - H_{T_0}^\circ$ ) são obtidos experimentalmente, sendo que tabelas dessas grandezas em função da temperatura podem ser encontradas em bancos de dados como o NIST-JANAF [11]. As curvas da variação de entalpia em função da temperatura são frequentemente ajustadas por meio de polinômios da temperatura, o que em alguns casos pode ser útil para calcular a temperatura adiabática. Neste caso, como mencionado anteriormente, a variação da entalpia é nula, e a expressão 7 se reduz a

$$\sum_{i,\text{prod}} \left[ (H_{T_f}^\circ - H_{293}^\circ)_i + (\Delta H_{f,293}^\circ)_i \right] \times n_i = \sum_{j,\text{reag}} \left[ (H_{T_i}^\circ - H_{293}^\circ)_j + (\Delta H_{f,293}^\circ)_j \right] \times r_j. \quad (8)$$

A temperatura adiabática,  $T_f$ , é uma variável implícita na equação acima. A temperatura inicial dos reagentes é supostamente conhecida, assim como a sua composição. No entanto, a composição da mistura resultante da combustão não é conhecida, sendo necessário determiná-la. A técnica utilizada para determinar a composição de equilíbrio da combustão será discutida na seção seguinte.

#### 3.1. O significado físico da temperatura adiabática

A temperatura adiabática deve ser entendida como a temperatura máxima que um sistema pode atingir após sofrer uma transformação química irreversível e exotérmica. Na seção anterior foi afirmado sem demonstração que, para tanto, é condição necessária que a variação de entalpia total seja nula. A seguir, essa afirmação será demonstrada a partir da primeira lei da termodinâmica e da definição de entalpia.

A entalpia  $H$  é definida como

$$H = U + PV, \quad (9)$$

onde  $U$  é a energia interna,  $P$  a pressão e  $V$  o volume do sistema, de modo que a variação infinitesimal da entalpia à pressão constante pode ser escrita como

$$dH = TdS + VdP + \sum_a \mu_a dN_a. \quad (10)$$

A variação da entalpia em um processo isobárico ( $P$  constante) pode ser imediatamente calculada por meio da integração da equação acima entre os estados iniciais e finais

$$\Delta H = Q + \int_{\{N_i\}}^{\{N_f\}} \left( \sum_a \mu_a dN_a \right). \quad (11)$$

Essa última equação pode ser identificada com a equação 7 escrevendo a variação da entalpia total como a soma da variação da entalpia de formação à temperatura constante ( $\Delta H_{f,T}$ ) mais a variação da entalpia a uma composição

constante ( $\Delta H_N$ ),

$$\Delta H_N + \Delta H_{f,T} = Q + \int_{\{N_i\}}^{\{N_f\}} \left( \sum_a \mu_a dN_a \right). \quad (12)$$

Das duas últimas equações vê-se imediatamente que a energia química disponibilizada pela reação será completamente convertida em calor se a variação da entalpia for nula, isto é,

$$Q = - \int_{\{N_i\}}^{\{N_f\}} \left( \sum_a \mu_a dN_a \right). \quad (13)$$

Na condição em que os potenciais químicos permanecem constantes (*e.g.*, reação à pressão e temperatura constantes) a integral da equação anterior corresponde à variação da energia livre de Gibbs. De fato,

$$G = U - ST + PV \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_a \mu_a dN_a \quad (14)$$

de modo que, no caso particular em que a pressão e a temperatura são mantidas constantes em uma reação química, o calor fornecido ou cedido pelo sistema é igual à variação da energia livre de Gibbs.

Em geral, a integral (13) representa o trabalho elétrico realizado durante a reação, em decorrência da destruição e formação de ligações químicas. A temperatura adiabática pode ser definida como a temperatura máxima que o sistema pode atingir se a variação da entalpia total é nula, o que significa que toda a energia química liberada pela reação fica disponibilizada em forma de calor. Na condição em que a variação total da entalpia é nula ( $\Delta H = 0$ ), então  $\Delta H_N = -\Delta H_{f,T}$ . Isso significa que, para que a reação seja exotérmica, como no caso da combustão, a variação de entalpia da reação tem que ser negativa, pois  $\Delta H_N > 0$  na condição de expansão isobárica.

#### 4. Composição química pelo método das constantes de equilíbrio

Considere-se como caso particular um processo de combustão representado pela equação (6). Se a composição dos reagentes é conhecida, sendo geralmente um dado do problema, resta determinar as oito variáveis correspondentes à composição do produto. Este processo envolve quatro elementos químicos: H, C, N e O. Pela exigência da conservação de massa, é possível escrever quatro equações independentes, cada uma delas correspondendo a um dos elementos,

$$\text{Para o caso do H:} \quad 4r_1 = 2n_1 \quad (15)$$

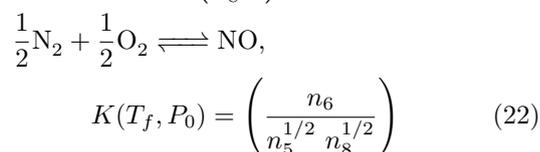
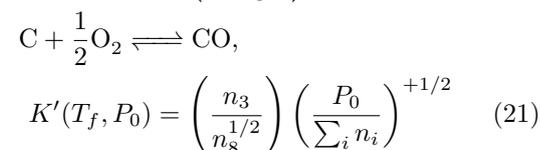
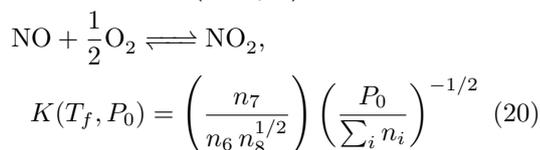
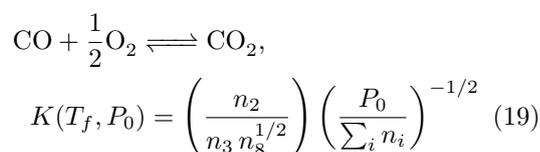
$$\text{Para o caso do C:} \quad r_1 = n_2 + n_3 + n_4 \quad (16)$$

$$\text{Para o caso do N:} \quad 2r_3 = 2n_5 + n_6 + n_7 \quad (17)$$

$$\text{Para o caso do O:} \quad 2r_2 = n_1 + 2n_2 + n_3 + n_6 + 2n_7 + 2n_8 \quad (18)$$

Em geral, se um processo possui  $\alpha$  elementos químicos, pela exigência da conservação de massa é possível escrever  $\alpha$  equações independentes relacionando a proporção das substâncias na mistura formada. Se o número total de espécies formadas,  $M$ , for maior do que  $\alpha$ , ainda restam  $M - \alpha$  equações a determinar. No exemplo em questão, faltaríamos  $8 - 4 = 4$  equações independentes.

As equações necessárias para completar o sistema podem ser obtidas com base na suposição de que as reações de dissociação envolvendo as espécies do produto se encontram em equilíbrio. Utilizando as constantes de equilíbrio dessas reações, é possível relacionar as densidades das espécies e obter as equações restantes. No caso do processo químico (6), é possível supor que os processos de dissociação são regidos pelas seguintes reações químicas e equações de equilíbrio:



As constantes de equilíbrio em função da temperatura e da pressão também podem ser encontradas tabeladas em bancos de dados (*e.g.* NIST-JANAF). Dessa forma, o sistema de 9 equações (ou  $M+1$  equações, no caso geral) de (8) e (15) a (22) pode ser resolvido para obter a solução desejada. Note-se que as equações de equilíbrio químico são, em geral, não lineares. Na maior parte dos casos, não há nenhum outro modo viável de obter a solução do problema que não seja por meio de algum método numérico. Nos problemas com muitas variáveis, a utilização de um computador é mandatória.

Antes de prosseguir, é necessário esclarecer um ponto relativo às reações envolvendo substâncias no estado sólido ou líquido. No caso da equação (21), por exemplo, o carbono se encontra no estado sólido (grafite), nas condições padrão. Nesse caso, a contribuição do carbono ocorre por meio de sua pressão de vapor, que é uma função da temperatura. Como o carbono é sólido (grafite) nas condições padrão, as tabelas de grandezas termoquímicas já fornecem um valor da constante de equilíbrio que

leva em conta a pressão de vapor do carbono, ou seja, fornecem o valor  $K'(T_f, P_0) = K(T_f, P_0)p_C(T)$ .

### 5. Composição química pelo método da minimização da energia livre de Gibbs

A seguir é apresentado um modo equivalente ou alternativo de resolver o mesmo problema, por meio da minimização da energia de Gibbs do sistema [9]. Considere-se um sistema com  $M$  espécies, sendo  $M_g \leq M$  espécies gasosas e  $M - M_g$  espécies condensadas. A energia livre de Gibbs do sistema é dada pela expressão

$$G = U + PV - ST, \tag{23}$$

onde a energia interna  $U$  pode ser escrita como

$$U = ST - PV + \sum_{j=1}^M N_j \mu_j, \tag{24}$$

sendo  $P$  é a pressão total do sistema,  $V$  o volume,  $S$  a entropia,  $N_j$  e  $\mu_j$  a densidade molar e o potencial químico da  $j$ -ésima espécie. A energia livre de Gibbs pode então ser escrita como

$$G = \sum_{j=1}^M N_j \mu_j, \tag{25}$$

e o potencial químico como

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{i \neq j}}. \tag{26}$$

Para obter a energia livre de Gibbs da mistura resultante deve-se realizar o procedimento de minimização desta, tendo-se em conta o vínculo imposto pela conservação de massa. Esse vínculo pode ser escrito da seguinte forma

$$\sum_{j=1}^M a_{ij} N_j - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, \alpha, \tag{27}$$

onde  $a_{ij}$  é o número em mols de átomos do elemento  $i$  por mole da substância  $j$  do produto,  $b_i$  é número total em mols de átomos do elemento  $i$  entre todas as espécies reagentes e  $\alpha$  é o número total de elementos químicos envolvidos. Essa equação nada mais é do que uma expressão geral para a conservação de massa já apresentada na seção anterior.

Define-se um novo termo  $G'$  como

$$G' = G + \sum_{i=1}^{\alpha} \lambda_i \left( \sum_{j=1}^M a_{ij} N_j - b_i^0 \right), \tag{28}$$

onde  $\lambda_i$  são multiplicadores de Lagrange. A condição para o equilíbrio pode então ser escrita como

$$\begin{aligned} \delta G' &= \sum_{j=1}^M \left( \mu_j + \sum_i^{\alpha} \lambda_i a_{ij} \right) \delta N_j + \\ &+ \sum_{i=1}^{\alpha} \left( \sum_{j=1}^M a_{ij} N_j - b_i^0 \right) \delta \lambda_i = 0. \end{aligned} \tag{29}$$

Na medida em que as variações  $\delta N_j$  e  $\delta \lambda_i$  são independentes, para que a equação acima se verifique é necessário que

$$\mu_j + \sum_{i=1}^{\alpha} \lambda_i a_{ij} = 0, \quad j = 1, \dots, M, \tag{30}$$

e que

$$\sum_{j=1}^M a_{ij} N_j - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, \alpha, \tag{31}$$

o que já é automaticamente verificado pela condição de conservação da massa. Ao todo são  $M + \alpha$  equações, sendo que existem  $M$  variáveis  $n_j$  a ser determinadas, mais  $\alpha$  multiplicadores de Lagrange e ainda duas grandezas termodinâmicas (e.g.  $T, P, G = G(T, P, N_j)$ ). Portanto, para que o problema possa ser resolvido, é necessário conhecer essas duas grandezas termodinâmicas. Por exemplo, para os problemas de temperatura e pressão determinados,  $T_0$  e  $P_0$ , ainda deve-se incluir as seguintes equações,

$$T = T_0 \tag{32}$$

$$P = P_0 \tag{33}$$

No entanto, o problema fica determinado qualquer que sejam as duas grandezas de estado dadas. Por exemplo, no caso do problema da combustão à pressão constante, em que se deseja obter a temperatura adiabática, as grandezas de estado determinadas são a entalpia e a pressão, i.e.

$$H = H_0 \tag{34}$$

$$P = P_0, \tag{35}$$

onde  $H_0$  é a entalpia total dos reagentes, supostamente conhecida. Em termos da entalpia molar da mistura, a entalpia total  $H$  é escrita como

$$H = \sum_{j=1}^M N_j \tilde{H}_j^{\circ}(T) \tag{36}$$

onde  $\tilde{H}_j^{\circ}(T)$  é definido como

$$\tilde{H}_j^{\circ}(T) = (H_T^{\circ} - H_{293}^{\circ})_j + (\Delta H_{f,293}^{\circ})_j. \tag{37}$$

Note-se que a grandeza  $\tilde{H}_j^{\circ}(T)$  é uma entalpia molar.

Para a obtenção de uma solução para  $N_j$ , é necessário encontrar uma forma de expressar o potencial químico em função das densidades, da temperatura e da pressão. Isso pode ser feito por meio da seguinte relação termodinâmica de Maxwell

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, N_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P}. \tag{38}$$

Para o caso dos gases ideais, cuja equação de estado é dada pela expressão  $p_i V = N_i RT$ , resulta

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, N_i} = \frac{RT}{P_i}. \tag{39}$$

Dessa última equação é possível deduzir uma expressão para o potencial químico,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{N_i}{N} + RT \ln P, \quad (40)$$

onde  $\mu_i^\circ$  é o potencial químico na pressão padrão, isto é,  $P = 1$  bar. Para o caso das fases condensadas da mistura, o potencial químico pode ser considerado, em primeira aproximação, constante, com  $\mu_j = \mu_j^\circ$ . Resumindo,

$$\mu_i = \begin{cases} \mu_i^\circ + RT \ln \frac{N_i}{N} + RT \ln P, & i = 1, \dots, M_g \\ \mu_i^\circ, & i = M_g + 1, \dots, M \end{cases} \quad (41)$$

Assim como no caso anterior, as equações obtidas não são funções lineares de  $N_i$ , sendo portanto necessário utilizar um método numérico iterativo para a obtenção de uma solução. Na seção seguinte, serão discutidos os princípios de um método iterativo para a obtenção da solução do problema.

É possível destacar como um mérito dessa formulação a demonstração de que, na suposição de equilíbrio químico, a composição final e a temperatura adiabática de uma mistura formada como produto de uma combustão não depende de qualquer suposição a respeito das reações de dissociação e associação. Na realidade, é suficiente para a determinação da solução do problema o conhecimento a respeito das entalpias e potenciais químicos padrão das substâncias da mistura.

## 6. Método iterativo de Newton

Nas duas formulações apresentadas para o problema, as equações obtidas são não lineares nas variáveis que representam a densidade da mistura,  $N_j$  e a temperatura  $T$ . Para obter a solução de um sistema desse tipo, é usual utilizar um método iterativo, como, por exemplo, o método de Newton. Para o caso de um sistema com  $n$  variáveis  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$  e  $n$  equações não lineares homogêneas nessas variáveis,  $\mathbf{F} = (F_1(\mathbf{x}), \dots, F_n(\mathbf{x})) = 0$ , a solução pode ser obtida iterativamente por meio da seguinte equação

$$\mathbf{J}_F(\mathbf{x}^{(j)}) (\mathbf{x}^{(j+1)} - \mathbf{x}^{(j)}) = -\mathbf{F}(\mathbf{x}^{(j)}) \quad (42)$$

onde  $\mathbf{J}_F$  é a matriz jacobiana ( $n \times n$ ) da função  $\mathbf{F}$ , e  $\mathbf{x}^{(j)}$  representa a estimativa da solução na  $j$ -ésima iteração. A equação matricial (42) corresponde a um sistema de equações lineares, que deve ser resolvida a cada nova iteração.

Para ilustrar a aplicação do problema, considere-se a formulação da seção anterior (seção 5). As equações (30), (31) e (36) definem a função  $\mathbf{F}$ . Para o caso das espécies gasosas, é interessante definir as seguintes variáveis de Newton

$$\Delta \ln N_j^{(i)} = \ln N_j^{(i+1)} - \ln N_j^{(i)}, \quad (43)$$

$$\Delta \ln T^{(i)} = \ln T^{(i+1)} - \ln T^{(i)}, \quad (44)$$

$$\Delta \ln N^{(i)} = \ln N^{(i+1)} - \ln N^{(i)}. \quad (45)$$

No caso das espécies condensadas, utiliza-se simplesmente  $\Delta N_j^{(i)}$ . Considere-se, por simplicidade, uma mistura contendo apenas amostras na fase gasosa. É interessante definir uma função  $F_j$  adimensional da seguinte forma:

$$F_j = \begin{cases} \frac{\mu_j}{RT} - \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\lambda_i}{RT} a_{ij}, & j = 1, \dots, M_g \\ \sum_{i=1}^{M_g} a_{ij} \exp(\ln N_i) - b_j^\circ, & j = M + 1, \dots, \alpha \\ \frac{H - H_0}{RT}, & j = \alpha + 1 \end{cases} \quad (46)$$

Calculando o jacobiano de  $\mathbf{F}$  e substituindo na equação (42), são obtidas as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \Delta \ln N_j^{(i)} - \Delta \ln N^{(i)} - \frac{H_j^{\circ, (i)}}{RT^{(i)}} \Delta \ln T^{(i)} = \\ = -\frac{\mu_j^{(i)}}{RT^{(i)}} + \sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\lambda_k^{(i)}}{RT^{(i)}} a_{kj}, & j = 1, \dots, M_g \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{M_g} a_{jk} N_k^{(i)} \Delta \ln N_k^{(i)} = \\ b_j^\circ - \sum_{k=1}^{M_g} a_{kj} \exp(\ln N_k^{(i)}), & j = M + 1, \dots, \alpha \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^M \frac{N_k^{(i)} H_k^{\circ, (i)}}{RT^{(i)}} \Delta \ln N_k^{(i)} + \left( \sum_{k=1}^M \frac{N_k^{(i)} H_k^{\circ, (i)}}{RT^{(i)}} \right) \times \\ \times \Delta \ln T^{(i)} = \frac{H_0 - H^{(i)}}{RT^{(i)}} \end{aligned} \quad (49)$$

As equações acima são lineares nas variáveis “ $\Delta$ ” de correção de Newton, podendo ser calculadas a cada  $i$ -ésima iteração até que se atinja a precisão desejada. A versão mais geral dessas equações, que incluem as espécies condensadas, podem ser encontradas no material de referência de S. Gordon e B. J McBride [9].

## 7. Exemplos – Plasma térmico em mistura He/H<sub>2</sub>O, combustão do metano e motor Diesel

Para ilustrar algumas aplicações do formalismo desenvolvido nas duas seções anteriores, serão apresentadas as soluções de três problemas de interesse prático. Para isso, foi utilizado um código desenvolvido pela administração nacional de aeronáutica e espaço (NASA) dos EUA, chamado CEA (acrônimo para *Chemical Equilibrium with Applications*), disponibilizado na *Web* [12]. Os detalhes sobre a teoria e os métodos numéricos em que se fundamenta o código podem ser encontrados em (S. Gordon e B. J McBride) [9] e a descrição sobre a utilização e a arquitetura do CEA encontram-se na referência (S. Gordon e B. J McBride) [13].

### 7.1. Plasma ideal em mistura He e H<sub>2</sub>O

Neste exemplo, o objetivo é obter a composição de equilíbrio de um plasma ideal sem interações coulombianas cuja

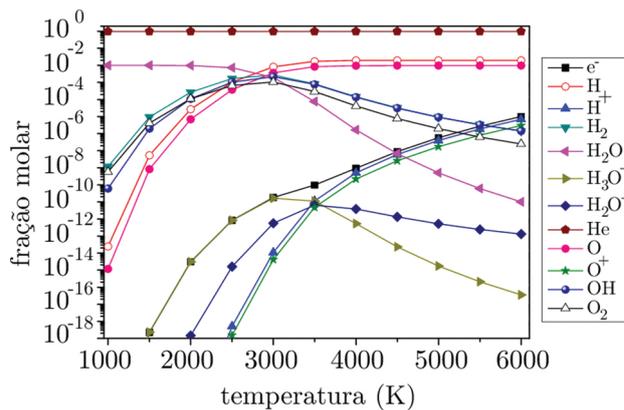
mistura inicial é He e vapor de água H<sub>2</sub>O na proporção de 99:1 a uma temperatura de 300 K no intervalo de temperatura de 1000 K a 6000 K e pressão constante igual a 1 bar.

Trata-se de um problema em que a temperatura e a pressão são dadas e deseja-se saber a composição do plasma. Sendo um plasma ideal, as espécies carregadas podem ser tratadas como uma outra espécie química qualquer do meio. Um novo vínculo deve ser imposto, exigindo-se a quasineutralidade, isto é, exigindo-se que a carga líquida do meio seja nula.

As espécies da mistura do produto estão apresentadas na tabela 1. Neste caso, a solução está representada em um gráfico da composição das principais espécies em função da temperatura (fig 1). Os resultados mostram que a composição “flutuante” do meio se deve à dissociação da água. Na medida em que o He é um gás nobre, pouco reativo, e ainda possui um limiar de ionização extremamente elevado (24,6 eV), sua composição permanece constante. Em modelos mais elaborados, são geralmente incluídos os clusters do He, mas dificilmente esses clusters ocorrem em temperaturas superiores a 2000 K [14]. Relativamente à água e às espécies derivadas dela, os resultados mostram que, em baixas temperaturas (T ≈ 2000 K) a espécie dominante é a molécula H<sub>2</sub>O e o íon com maior densidade é o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Para temperaturas superiores a 3000 K o hidrogênio atômico H passa a ser a espécie mais importante. O OH apresenta um pico em aproximadamente 3000 K, mas não chega a ser a espécie neutra dominante. O oxigênio atômico apresenta uma tendência similar ao do H, mas sua concentração permanece inferior à do último dentro do intervalo de temperatura estudado. Relativamente aos íons, verificou-se que simultaneamente à queda da concentração de H<sub>2</sub>O ocorre a queda da concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. O íon com maior concentração em altas temperaturas passa a ser o H<sup>+</sup>, seguido do O<sup>+</sup>. Além dos elétrons, nenhum outro portador de carga negativa apresentou uma densidade significativa.

### 7.2. Combustão do CH<sub>4</sub> na presença de N<sub>2</sub>, He, Ar e CO<sub>2</sub>

Neste exemplo, o objetivo é calcular a temperatura adiabática e a composição da mistura do produto de uma combustão estequiométrica de metano e ar à pressão constante de 1 bar e temperatura inicial de 300 K. Além



**Figura 1:** Composição da mistura de um plasma ideal baseado em uma mistura He/H<sub>2</sub>O na proporção 99:1 em função da temperatura para uma pressão de 1 bar.

disso, essas mesmas grandezas são obtidas substituindo-se He, Ar e CO<sub>2</sub> no lugar do N<sub>2</sub>.

A implementação da solução é, neste caso, bastante direta. A proporção estequiométrica entre metano e O<sub>2</sub> é de 1:2, de modo que a proporção molar entre combustível, oxidante e gás “espectador” é de 1:2:8, respeitando a proporção aproximada no ar entre O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

A tabela 2 mostra a composição das espécies dominantes na mistura (com fração molar superior a 1%) e a temperatura adiabática em função das diversas espécies “espectadoras” envolvidas (N<sub>2</sub>, He, Ar e CO<sub>2</sub>). A diferença entre as temperaturas adiabáticas tem uma interpretação física bastante direta. Quando a espécie espectadora é monoatômica, como nos casos do He e Ar, o calor específico à pressão constante tem o menor valor possível e o calor resultante da combustão tem o potencial de produzir uma variação maior da temperatura da mistura como um todo. Nos gases poliátômicos, o calor específico é mais elevado, já que essas moléculas possuem um maior número de graus de liberdade, e conseqüentemente a mesma quantidade de calor gerado pela combustão termina por produzir uma variação de temperatura menor.

### 7.3. Motor diesel - combustível decano

O combustível diesel propriamente dito é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de cadeia longa, cuja fórmula química média é C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, podendo variar de C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> a C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. O decano pode ser visto como um substituto

**Tabela 1:** Espécies consideradas como produto em cada um dos problemas.

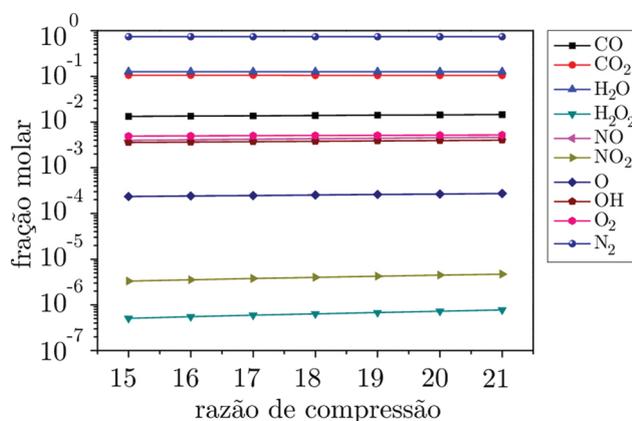
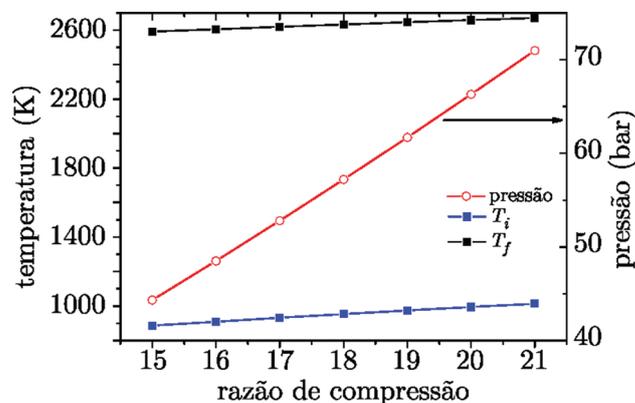
Problema 1	Problema 2	Problema 3
e <sup>-</sup> , H, H <sup>+</sup> , H <sup>-</sup> , O <sub>3</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , COOH	CO, CO <sub>2</sub> , COOH
HO <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub>	H, HNO, HNO <sub>2</sub>	H, HNO, HNO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N, NH	HNO <sub>3</sub> , HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , He	NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N, NO, NO <sub>2</sub>
He <sup>+</sup> , O, O <sup>+</sup> , O <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, O	NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
OH, OH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , O <sub>2</sub>	OH, O <sub>2</sub> , Ar, He	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , O, OH, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>

**Tabela 2:** Concentração molar das principais espécies do produto e temperatura adiabática do problema 2.

	T(K)	[CO](%)	[CO <sub>2</sub> ](%)	[H <sub>2</sub> O](%)	[N <sub>2</sub> ](%)	[O <sub>2</sub> ](%)	[Ar](%)	[He](%)	[H <sub>2</sub> ](%)
N <sub>2</sub>	1980	0,2	7,4	15,2	77	0,1	–	–	–
He	2357	1,2	6,3	14,4	–	0,7	–	76	0,5
Ar	2357	1,2	6,3	14,4	–	0,7	76	–	0,5
CO <sub>2</sub>	1535	–	84,5	15,3	–	–	–	–	–

muito aproximado do diesel. Para explorar as possibilidades de compreensão dos processos fundamentais em um motor diesel, tendo em vista especialmente a pesquisa voltada ao controle de poluentes, foi feito um estudo dos efeitos da variação da razão equivalente e da razão de compressão do motor na composição final da mistura. Nos motores diesel típicos, a razão de compressão pode variar de 14:1 a 24:1 (diga-se de passagem que uma inovação de nossos dias – não disponível em nosso país – são os motores diesel 14:1 para carros, com baixa emissão de poluentes, leves e de bom rendimento [15]). O estudo da dependência dos produtos em função da razão de compressão foi feito considerando uma razão equivalente unitária, ou seja, uma mistura estequiométrica. Os resultados estão apresentados na figura 2 e a variação da pressão, temperatura inicial e temperatura final em função da razão de compressão estão apresentadas na figura 3. Já o estudo da dependência com a razão equivalente foi feito considerando um motor de taxa de compressão 19:1 (ocorrendo, por exemplo, no motor Ford 2.5 DI [16]). O intervalo de variação da razão equivalente estudado abrangeu desde misturas pobres, a partir de  $\phi = 0,6$ , até misturas ricas, em um valor máximo de  $\phi = 3,5$ . Em todos os casos, considerou-se uma compressão isentrópica com ar inicialmente a 298 K e 1 atm, seguida de uma injeção e combustão à pressão constante.

Para definir os dados de entrada do código, é necessário determinar a pressão no motor no momento em que ocorre a injeção. Esta pressão pode ser determinada considerando uma compressão adiabática (isentrópica) a

**Figura 2:** Fração molar das espécies após a combustão, considerando a situação de equilíbrio químico, em função da razão de compressão do motor.**Figura 3:** Temperatura inicial, temperatura adiabática da chama e pressão no cilindro em função da razão de compressão.

uma dada razão de compressão. Como a temperatura e a pressão anterior à compressão são conhecidas, a pressão e temperatura finais no momento em que ocorre a injeção pode ser calculada por meio das seguintes expressões

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (50)$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \quad (51)$$

onde  $\gamma = c_p/c_v$  é a razão de capacidade térmica, sendo  $c_p$  o calor específico à pressão constante e  $c_v$  o calor específico a volume constante. No caso de um gás diatômico, como é o caso do O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> que compõem o ar, o valor da razão da capacidade térmica é  $\gamma = 1,4$ . O valor da razão entre os volumes é dado simplesmente pela razão de compressão, de modo que, para um caso hipotético em que a razão de compressão é 20:1, a temperatura de compressão será igual a  $T_2 = 987,4$  K e a pressão igual a  $P_2 = 66,3$  atm.

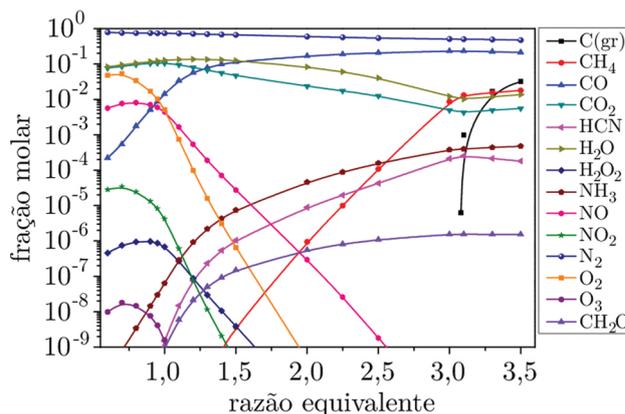
Antes de prosseguir com a análise dos resultados, é necessário compreender as limitações deste modelo para a descrição da combustão no motor diesel. Em um motor diesel, o combustível é diretamente injetado no cilindro, sem ter sido anteriormente pré-misturado ao ar. Parte do jato rapidamente evapora e preenche toda a câmara, mas gotículas de combustível permanecem no meio. Dessa forma, a combustão ocorre em um meio não homogêneo, em que a razão equivalente varia ponto a ponto. Nas proximidades das gotículas, a combustão ocorre na interface entre o combustível líquido e o gás, caracterizando o que costuma ser chamado de chama difusiva. Nesse

caso, a razão equivalente é elevada, superior à unidade, não sendo possível a combustão completa. No resto do volume, comburente e combustível estão misturados, mas existe um gradiente da razão equivalente, maior nas proximidades do jato e menores nas bordas da câmara. Nesse caso, a razão equivalente tende a ser menor do que a unidade ou muito menor, nas regiões mais afastadas do jato [16, 17].

Para a análise da composição de equilíbrio em função da razão equivalente deve-se ter em conta a não homogeneidade no motor. Por esse motivo, a razão equivalente não pode ser entendida nesse caso como a razão entre as quantidades totais de combustível e comburente no motor diesel, mas como uma espécie de “mapa” para guiar uma discussão mais qualitativa a respeito dos poluentes gerados. Além disso, é feita a suposição de que a combustão ocorre em um tempo suficientemente grande para que o equilíbrio químico se estabeleça. Na realidade, essa é uma idealização, pois nos casos reais a combustão não só ocorre em um meio não homogêneo, mas também em um intervalo de tempo muito curto para que o equilíbrio químico se estabeleça. Em todo caso, mesmo essa simulação em uma situação muito idealizada permite obter qualitativamente as principais características no que diz respeito à emissão de gases poluentes por um motor diesel, como veremos a seguir.

Para dar início à discussão, considere-se em primeiro lugar os resultados do estudo do efeito da variação da razão de compressão, apresentados graficamente na figura 2. Em geral, a taxa de compressão tem uma influência pequena na composição final dos produtos da combustão. Do menor valor em comparação com o maior valor da taxa de compressão, observou-se uma pequena queda da fração molar de  $\text{CO}_2$  (1,3 %) e uma queda ainda menor de  $\text{N}_2$  (0,14 %). Por outro lado, as frações molares de  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  aumentaram em 10 %, 17 %, 42 % e 73 %. Esse aumento pode ser entendido como efeito das temperaturas finais mais elevadas que ocorrem nos motores com maior taxa de compressão, como mostra a figura 3. Motores com maior razão de compressão são capazes de fornecer maior potência, sendo necessários em certas situações. Os de menores taxa de compressão fornecem maior velocidade, sendo interessantes em outros tipos de situações. Por esse motivo, a troca de um tipo de motor por outro com a finalidade de diminuir certo tipo de poluente pode ser limitada pelos requisitos da aplicação do motor. Na prática, é mais interessante buscar outras estratégias para obter a diminuição do nível de emissão de gases poluentes, que serão retomadas mais à frente.

A variação da razão equivalente tem efeitos muito mais drásticos na composição do produto da combustão, como era de se esperar (ver figura 4). O pico de emissão do  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  ocorrem na região de mistura pobre, com  $\phi \approx 0,8$ ,  $0,7$  e  $0,7$  respectivamente. O pico de emissão do  $\text{CO}_2$  ocorre na mistura estequiométrica, como era esperado. À medida que a razão equivalente aumenta para além

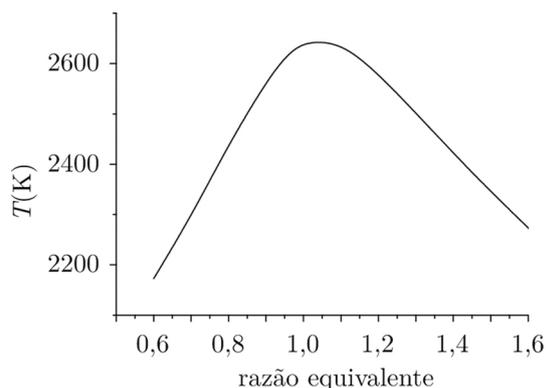


**Figura 4:** Fração molar das espécies após a combustão em ar, considerando a situação de equilíbrio químico, em função da razão equivalente.

do valor unitário, a concentração molar do dióxido de carbono diminui ao passo que a concentração molar do monóxido de carbono aumenta. À medida que a mistura vai ficando ainda mais rica, observa-se um aumento na concentração de hidrocarbonetos voláteis, como o metano (sendo este um gás que contribui para o efeito estufa) e o formaldeído (substância cancerígena), e o surgimento do carbono grafite, um dos principais componentes da fumaça preta no motor diesel.

Como observado anteriormente, a combustão no motor diesel não é homogênea. Se fosse possível gerar uma mistura perfeitamente homogênea, é imediata a verificação pelos resultados da simulação que a escolha de um valor conveniente nas proximidades de  $\phi$  unitário poderia resultar em uma redução significativa de emissão de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$ , sem perdas de potência (ver figura 4). Parte dos esforços para melhorar o desempenho dos motores diesel se concentra precisamente na busca por tecnologias mais eficazes de injeção de combustível [16, 17]. Na prática, no entanto, parte da combustão ocorre em regiões de mistura pobre, com uma taxa elevada de formação de  $\text{NO}$  e parte ocorre em regiões de mistura rica, com uma taxa elevada de formação de material particulado. A razão equivalente total típica nos motores diesel é de 0,5, sendo que, mesmo nesse caso, observa-se na prática a formação de material particulado. O aumento da razão equivalente nos motores diesel poderia, em primeira análise, parecer uma solução para o problema da emissão do  $\text{NO}$ . Mesmo que seja o caso, essa diminuição sempre virá acompanhada de um aumento na emissão de material particulado. Esse fato é bem conhecido, sendo verificado experimentalmente, e conhecido na literatura especializada como “ $\text{NO}_x$  - trade-off”. Isso significa que, para um dado sistema, faz-se necessário determinar a razão equivalente ótima tendo em conta o compromisso entre os níveis de emissão de  $\text{NO}_x$  e de material particulado.

Por fim, outro resultado interessante da simulação é a dependência da temperatura adiabática da combustão com a razão equivalente (figura 5). Esse comportamento



**Figura 5:** Temperatura adiabática da chama da combustão em ar do  $C_{10}H_{22}$  em função da razão equivalente.

é muito típico, sendo apresentado frequentemente em livros introdutórios sobre combustão [10]. A curva da temperatura apresenta um máximo nas proximidades do ponto de mistura estequiométrica. Isso é esperado na medida em que a combustão completa é a condição que gera a maior variação de entalpia por unidade de massa de combustível. Na região pobre, todo combustível é oxidado, mas parte do oxidante permanece na mistura, de modo que, em comparação com o caso estequiométrico, o calor liberado na combustão será menor. Na região rica, a combustão é incompleta, gerando uma variação de entalpia menor. No gráfico é possível observar que a temperatura máxima não ocorre exatamente na razão estequiométrica, mas em um valor ligeiramente maior. Esse é um comportamento padrão [10], que ocorre em consequência do aumento da produção de CO, espécie cujo calor específico é menor em comparação com o do  $CO_2$ .

## 8. Composição química em termos das equações de balanço

Na abordagem adotada até aqui para a descrição dos problemas em questão, sempre foi suposto que os sistemas estavam em equilíbrio químico. Utilizando esse ponto de vista, só é possível prever as concentrações dos produtos de uma reação quando o equilíbrio químico se estabelece. A evolução temporal das espécies não pode ser desvendada nessa abordagem. Não se poderia afirmar, sem mais outra informação, se um determinado mecanismo químico levaria apenas uma pequena fração de segundos ou muitas horas para atingir o equilíbrio. Nesse caso, é necessário resolver as equações da taxa de criação e destruição de todas as espécies químicas envolvidas, dado um determinado conjunto de reações químicas.

Seja um sistema químico composto de  $N_s$  espécies, governado por  $N_r$  reações químicas. O conjunto das concentrações de cada espécie será descrito por meio vetor

coluna  $\mathbf{N}$

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_{N_s} \end{pmatrix}. \quad (52)$$

O sistema como um todo é descrito por meio de  $N_R$  reações químicas, que podem ser representadas por meio de  $N_R$  equações do tipo

$$\sum_j^{N_s} p_{i,j} n_j = \sum_j^{N_s} q_{i,j} n_j, \quad (53)$$

onde  $p_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico da  $j$ -ésima espécie do reagente da  $i$ -ésima reação e  $q_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico da  $j$ -ésima espécie do produto da  $i$ -ésima reação. A taxa de cada reação pode ser expressa em termos de um vetor coluna com  $N_R$  elementos, cujos termos são expressos como

$$R_i = k_i(T) \prod_j n_j^{p_{j,i}}. \quad (54)$$

onde  $k_i$  é a constante da reação, geralmente expressa em termos da fórmula semi-empírica de Arrhenius, na forma

$$k(T) = A \left( \frac{T}{298K} \right)^n \exp(-E_a/RT) \quad (55)$$

onde  $A$ ,  $n$  e  $E_a$  são constantes que dependem da reação em questão, habitualmente obtidas a partir do ajuste de resultados experimentais.

Estamos interessados em obter a taxa de criação/destruição de cada espécie química, pois o nosso objetivo é descrever a evolução temporal das espécies. Toda reação contendo uma determinada espécie  $j$  no produto contribui para a sua criação, ao passo que toda reação contendo a mesma espécie entre os reagentes contribui para sua destruição. Definindo a matriz estequiométrica por meio do termo

$$M_{i,j} = -p_{i,j} + q_{i,j}. \quad (56)$$

A evolução temporal das concentrações das espécies pode então ser escrita em notação matricial como<sup>1</sup>

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \mathbf{M}^T \mathbf{R}. \quad (57)$$

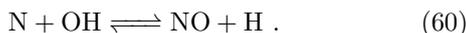
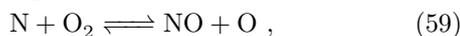
Trata-se de um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares, pois há apenas uma variável independente, o tempo. O sistema é não linear pois, em geral, as variáveis que representam a concentração podem estar elevadas a um expoente racional positivo diferente de um. Em geral, tal tipo de problema precisa ser resolvido numericamente. Apenas no caso particular em que todas as variáveis da concentração são lineares, isto é, todos os coeficientes estequiométricos são iguais a um, o sistema pode ser sempre resolvido analiticamente.

<sup>1</sup>Uma dedução desta equação fundamentada em métodos estocásticos é apresentada em Salinas [18] e Tomé & Oliveira [19].

Nesta formulação do problema, os efeitos de transporte das espécies (*e.g.* difusão, convecção etc.) não são levados em consideração. A mistura é considerada uniforme no espaço, embora sua composição possa variar no tempo. Além disso, a temperatura é dada como um parâmetro externo, constante, quando na realidade poderia variar no tempo e no espaço sob o efeito da energia liberada pela reação e por outros fenômenos de transporte.

### 8.1. Exemplo - mecanismo Zeldovich-Keck de formação do NO

Para ilustrar uma aplicação do método proposto, vamos analisar o mecanismo de formação do NO nas condições tipicamente encontradas na câmaras de combustão, como nos motores à combustão interna. Conhecido como mecanismo de Zeldovich-Keck [20], o processo de formação do monóxido de nitrogênio pode ser descrito por meio do seguinte conjunto de reações químicas



Acrescentamos ainda as duas seguintes equações ao sistema,



Os coeficientes de reação dessas equações foram extraídos do banco de dados *NIST Chemical Kinetics Database* [21], que reúne uma compilação de valores experimentais da literatura. Quando existia mais de uma fonte bibliográfica para uma mesma reação, a preferência foi dada de acordo com os seguintes critérios, nesta mesma ordem: (i) em primeiro lugar, buscaram-se os trabalhos de revisão crítica; (ii) em segundo lugar, buscou-se a faixa de temperatura mais abrangente; (iii) em terceiro lugar, buscaram-se as fontes mais recentes. A tabela 3 mostra os valores dos coeficientes da equação de Arrhenius correspondente a cada uma das equações químicas utilizadas para modelar o mecanismo de formação do NO.

Estamos interessados em modelar a formação do NO em motores de combustão interna. Nesse exemplo, recorreremos a algumas hipóteses bastante idealizadas. Na medida em que o tempo passa a ser uma variável importante, é necessário fazer algumas hipóteses sobre a duração do processo de combustão e sobre a evolução da temperatura em função do tempo.

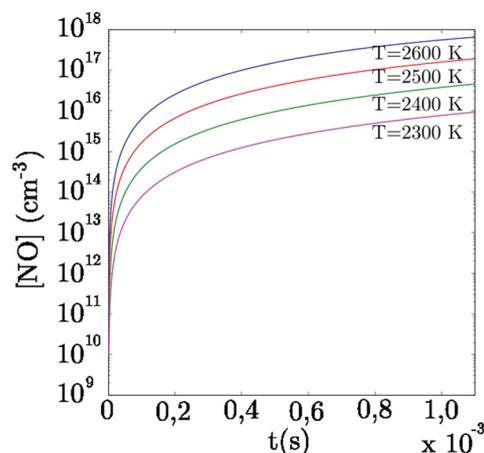
Nesta primeira aproximação, vamos considerar que a combustão ocorre quando a manivela se encontra entre as posições  $0^\circ\text{C}$  e  $20^\circ\text{C}$ , onde o ângulo zero é fixado na posição em que o pistão se encontra na sua posição mais elevada (ponto morto superior) e o sentido do referencial angular é dado pelo sentido da rotação. A temperatura durante a combustão será considerada constante. Além

disso, será feita a suposição de que após a combustão o processo de formação do NO cessa. Para os cálculos que apresentaremos a seguir, consideraremos a taxa de rotação do motor igual a 3000 RPM, o que equivale a um intervalo de tempo de  $\sim 1,1$  ms, e uma pressão inicial de 30 bar. Consideramos também o ar como uma mistura de 80% de  $\text{N}_2$  e 20% de  $\text{O}_2$ .

A equação (57) pode ser resolvida por meio de rotinas numéricas presentes em plataformas computacionais tais como o Matlab® ou Octave. Em nosso caso, desenvolvemos um código baseado em Matlab®, utilizando a rotina *ode15s* [22] para obter a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias (Eq. 57).

A figura 6 mostra a evolução temporal da concentração do NO em função do tempo para diversas temperaturas. Os resultados mostram que o tempo de  $\sim 1,1$  ms não é grande o suficiente para que a concentração de equilíbrio seja atingida, em nenhum dos casos. Outra conclusão importante é a de que a concentração máxima é tanto maior quanto maior a temperatura (ver figura 7). A temperatura, isoladamente, tem um papel importante no processo de formação do NO. A ordem de grandeza da concentração das emissões de NO são de fato compatíveis com as medidas experimentais, que apresentam valores na faixa de 100 ppm a 10000 ppm [22]. Uma possível estratégia para a controlar a produção do NO seria diminuir a temperatura da câmara, mas isso traria o efeito adverso de reduzir a eficiência do motor. Existem várias estratégias para fazer o controle da temperatura na câmara de combustão, como por exemplo a técnica de EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) ou retardo da ignição com relação ao ponto de máximo torque [22]).

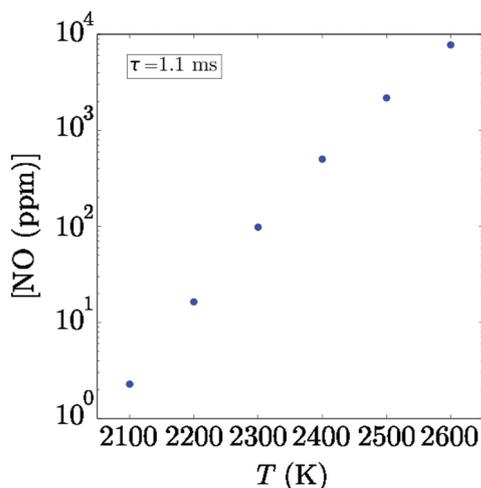
O modelo simplificado que adotamos não capta o efeito da razão equivalente ou os efeitos de reações mediadas por hidrocarbonetos derivados das moléculas do combustível. No exemplo resolvido anteriormente usando a suposição de equilíbrio (seção 7.3), verificou-se que o máximo de emissão do NO é observado em misturas ligeiramente pobres ( $\phi \lesssim 1$ ), na medida em que a proporção de  $\text{N}_2$  e



**Figura 6:** Concentração do NO em função do tempo para diversas temperaturas.

**Tabela 3:** Coeficientes de reação utilizados no modelo cinético para a descrição da formação do NO.

Reação	m	$A$ ( $\text{cm}^{2m-1}\text{s}^{-1}$ )	$n$	$E_a$ (kJ/mol)	intervalo de $T$ (K)
$\text{N}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	2	$3,01 \cdot 10^{-10}$	0	318	1400 - 4000
$\text{NO} + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2	$7,11 \cdot 10^{-11}$	0	6,568	1400 - 4000
$\text{N} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	2	$4,47 \cdot 10^{-12}$	1	27,2	298 - 5000
$\text{NO} + \text{O} \longrightarrow \text{N} + \text{O}_2$	2	$7,14 \cdot 10^{-13}$	1.13	160	1000 - 5000
$\text{N} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}$	2	$4,7 \cdot 10^{-11}$	0	0	300 - 2500
$\text{NO} + \text{H} \longrightarrow \text{N} + \text{OH}$	2	$3,6 \cdot 10^{-10}$	0	207	1500 - 4500
$\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	2	$1,38 \cdot 10^{-33}$	0	-4,182	90 - 6400
$\text{N}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	1	$9,86 \cdot 10^{-5}$	-3.33	940	3390 - 6440
$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	2	$5,21 \cdot 10^{-35}$	0	-7,48	200 - 4000
$\text{O}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	1	$1,01 \cdot 10^{-8}$	-1.00	494	300 - 2500

**Figura 7:** Concentração máxima do NO em função da temperatura, para uma duração de combustão igual a  $\tau \sim 1,1$  ms.

$\text{O}_2$  na mistura é maior, e, ao mesmo tempo, está suficientemente próximo da razão estequiométrica para que a temperatura adiabática seja elevada. Esse comportamento é de fato observado experimentalmente [22].

## 9. Considerações Finais

Neste trabalho abordamos o problema da composição química em sistemas em equilíbrio térmico. Mostramos dois métodos possíveis para o seu cálculo: o método das constantes de equilíbrio e o método da minimização da energia livre de Gibbs. Discutimos seus méritos e desvantagens e adotamos o último para a resolução de problemas de combustão. Para ilustrar o alcance do método da minimização da energia livre de Gibbs, calculamos a composição química dos produtos de uma reação de combustão do decano, um substituto para o óleo Diesel, nas condições típicas de um motor. Fizemos um estudo da composição química em função de parâmetros relevantes tais como a razão de compressão do motor e a razão equivalente.

Mostramos que tal método também pode ser utilizado para calcular a composição química de plasmas ideais. Consideramos um plasma gerado em uma mistura hipotética de hélio e água na proporção 99:1, e concluímos, por exemplo, que os íons positivos mais abundantes nesse sistema no intervalo de temperatura de 2000 K a 6000 K são o  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{O}^+$  e o  $\text{H}^+$ . Nessa faixa de temperatura, não se verifica a existência do  $\text{He}^+$  em concentrações significativas, o que já era de se esperar tendo em conta o elevado limiar de ionização deste átomo (24,6 eV).

Além disso, também mostramos como a composição química de uma reação deve ser calculada quando não é possível supor o equilíbrio químico, desconsiderando no entanto os efeitos de transporte tais como a difusão. Para ilustrar o método e complementar o estudo da combustão em motor Diesel, resolvemos o problema da formação do NO com base em um conjunto de reações químicas que definem o que hoje ficou conhecido como mecanismo de Zeldovich-Keck. Reproduzimos um dos resultados fundamentais dessa teoria de acordo com a qual a concentração de monóxido de nitrogênio aumenta com a temperatura.

Muitos outros problemas de interesse prático poderiam ser utilizados para ilustrar a utilidade do método. Cremos que com essa exposição demos uma boa amostra do seu potencial, assim como de suas limitações. Por fim, destacamos a importância de uma formação em física que também dê a devida importância para problemas de interesse tecnológico em áreas mais aplicadas, de modo a enriquecer o conhecimento fundamental subjacente aos sistemas físicos em aplicações técnicas e interdisciplinares.

## Agradecimentos

Um dos autores, M. A. Ridenti, agradece à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de pós-doutorado concedida de acordo com o edital CAPES/ITA 005/2014 durante a fase de elaboração desse trabalho.

## Referências

- [1] C.R. Ferguson and A.T. Kirkpatrick, *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences* (John Wiley & Sons, West Sussex, 2016), 1<sup>a</sup> ed.
- [2] D.L. Nelson, A.L. Lehninger and M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry* (W.H. Freeman, 2008), 5<sup>a</sup> ed.
- [3] M. Klein, *Physics Today*, **43**, 40 (1990).
- [4] L. Landau and E. Lifchitz, *Physique Statistique* (Mir, Moscou, 1967), 1<sup>a</sup> ed.
- [5] D. MacQuirre, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, Nova Iorque, 1976), 1<sup>a</sup> ed.
- [6] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, Cingapura, 1976), 2<sup>a</sup> ed.
- [7] M.J. de Oliveira, *Termodinâmica* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2012), 2<sup>a</sup> ed.
- [8] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, *et al.*, *GRI-Mech 3.0*, disponível em [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), acessado em 22 de novembro de 2017.
- [9] S. Gordon and B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis* (NASA, Florida, 1994).
- [10] I. Glassman and R. Yetter, *Combustion* (Elsevier Science, New York, 2008).
- [11] M. Chase, C. Davies, J. Downey, D. Frurip, R. McDonald and A. Syverud, *NIST JANAF Thermochemical Tables 1985*, disponível em <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, acessado em 24 outubro de 2014.
- [12] S. Gordon and B.J. McBride, *Chemical Equilibrium with Applications*, disponível em <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>, acessado em 24 de outubro de 2014.
- [13] S. Gordon e B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. User Manual and Program Description* (NASA, Florida, 1994).
- [14] D.X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M.Z. Rong and M.G. Kong, *Plasma Sources Science and Technology* **19**, 025018 (2010).
- [15] The rebirth of the diesel engine, *The Economist*, 7 de setembro de 2013.
- [16] J.G. Hawley, C.J. Brace, F.J. Wallace and R.W. Horrocks, in: *Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines*, editado por E. Sher (Elsevier, New York, 1998).
- [17] F.F. Pischinger, *Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines*, editado por E. Sher (Elsevier, New York, 1998).
- [18] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (Editora Edusp, São Paulo, 2005), 2<sup>a</sup> ed.
- [19] T. Tomé e M.J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (Editora Edusp, São Paulo, 2014), 2<sup>a</sup> ed.
- [20] S. Hochgreb, *Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines*, editado por E. Sher (Elsevier, New York, 1998).
- [21] J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R.B. Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGivern, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, *et al.* *NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 – Web Version*, (Release 1.6.8, 2013).
- [22] L.F. Shampire and M.W. Reichelt, *SIAM Journal on Scientific Computing* **18**, 1 (1997).