

# Reações químicas e combustão

# Introdução

- Reações químicas:
  - Relaciona componentes antes e depois da reação
  - Diversas aplicações termodinâmicas
  - Aplicação de princípios termod. => considerar mudanças composição
- Combustão:
  - Reação química combustível + oxigênio (ou ar)
  - Rápida liberação de energia
  - Comum em diversas aplicações
    - Motores ICE, ICO, turbinas a gás, etc.

# Estequiometria

- Reação química
  - Moléculas são “quebradas” e átomos e elétrons reagem
- Equação da reação química
  - Relaciona componentes antes e depois do processo
  - Reagentes -> produtos
  - No. de átomos de cada elemento deve se conservar
  - Massa total deve se conservar
  - No. de moles das moléculas não se conserva
- Ex.:  $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

# Estequiometria

- $m_{reag} = m_{prod} = \sum_{i=1}^j coef_i M_i$ 
  - $coef_i$  = coef. Eq. Reação da molécula i
  - $M_i$  = peso molecular da molécula (tabelado)
- Coeficiente estequiométrico  $coef_i$ 
  - Coef. que precede cada molécula na eq. esteq.
  - Deve balancer corretamente o no. de átomos de cada elemento

# Eq. Esteq. para a combustão

- Rápida oxidação dos elementos dos combustíveis
  - Combustível reage com oxigênio puro ou comburente
    - Comburente: substância contendo oxigênio
    - Combustível: Hidrogênio, Oxigênio e Enxofre são os elementos mais comuns
    - Ex:  $C_8H_{18}$ ,  $CH_4$ ,  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_3H_8$  (gasolina, metano, diesel e propano)
    - OBS: enxofre não contribui para lib. energia
  - Forma produtos
  - Libera energia
  - Combustão completa
    - Produtos dão  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  (se for o caso)
    - Não inclui  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C$ , ou  $OH$

## Eq. Esteq. para a combustão

- Em geral:
  - Comb. Não ocorre com oxigênio puro
  - Ar é comburente
  - Para este curso: ar = 21%  $O_2$  e 79%  $N_2$
  - $\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{79}{21} = 3,76$
  - $M_{ar} = \frac{M_{O_2} + 3,76M_{N_2}}{4,76} = 28,97 \frac{kJ}{kmol}$
  - EX.:  $C_3H_8 + 5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 18,8N_2$

## Eq. Esteq. para a combustão

- Ar teórico ou estequimétrico:
  - Quantidade mínima para combustão completa
- Na prática, se fornece mais ar que o teórico
  - Para ter combustão completa
  - Devido à inércia química
  - Moléculas do combust. têm que se quebrar
  - Nitrogênio do ar atrapalha

- AC (razão ar-combustível)  $AC = \frac{m_{ar}}{m_{comb}}$

- $\overline{AC}$  (razão ar-combustível base molar)  $\overline{AC} = \frac{n_{ar}}{n_{comb}}$

## Eq. Esteq. para a combustão

- Relação entre  $\overline{AC}$  e  $AC$

$$AC = \frac{M_{ar}}{M_{comb}} \overline{AC}$$

- Relação de ar teórico

$$\lambda = \frac{(AC)}{(AC)_{est}}$$

- balanço de massa na combustão (estequiometria)

Outras simbologias comumente utilizadas

$$\frac{F}{A} = \frac{m_{fuel}}{m_{ar}}$$

$$\frac{A}{F} = \frac{m_{ar}}{m_{fuel}}$$

$$\alpha = \frac{n_{ar}}{n_{fuel}}$$

$$\phi = \frac{(F/A)}{(F/A)_{est}}$$

$$\lambda = \phi^{-1} = \frac{(A/F)}{(A/F)_{est}}$$

est = estequiométrico

Misturas pobres em combustível e ricas em ar

$$\phi < 1 \quad \lambda > 1$$

misturas estequiométricas

$$\phi = 1 \quad \lambda = 1$$

misturas ricas em combustível e pobres em ar

$$\phi > 1 \quad \lambda < 1$$

Equação básica de balanço estequiométrico  
para uma reação de combustão, com um único combustível:



*Resolvendo a equação de balanço, para cada espécie química,  
para combustão com excesso de ar, resulta:*

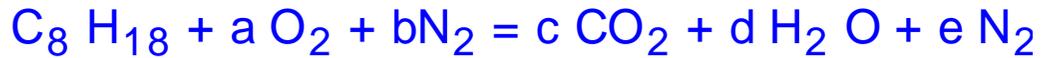
Produtos	$\lambda \geq 1$ $\phi \leq 1$
$CO_2$	$a = x$
$H_2O$	$b = y/2$
$O_2$	$c = -x - y/4 + z/2 + 0,21\alpha$
$N_2$	$d = w/2 + 0,79\alpha$

$$\frac{A}{F} = \frac{m_{ar}}{m_{comb}}$$

$$\alpha = \frac{n_{ar}}{n_{comb}} = \frac{A}{F} \frac{M_{comb}}{M_{ar}}$$

## Estequiometria :exemplos

### Combustão de Octano



$$C \quad 8 = c$$

$$O_2 \quad a = c + \frac{d}{2}$$

$$N_2 \quad b = e$$

$$ar \quad b = 3,76 \cdot a$$

$$H_2 \quad \frac{18}{2} = d$$

### Relação ar - combustível

$$AC_{moles} = \frac{a + b}{1}$$

$$M_{ar} = \mathbf{MolarMass}(\text{Air})$$

$$AC_{massa} = AC_{moles} \cdot \frac{M_{ar}}{M_{octano}}$$

Solução:

$$a=12,5$$

$$b=47$$

$$c=8$$

$$d=9$$

$$e=47$$

$$M_{ar}=28,97$$

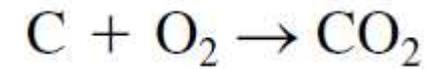
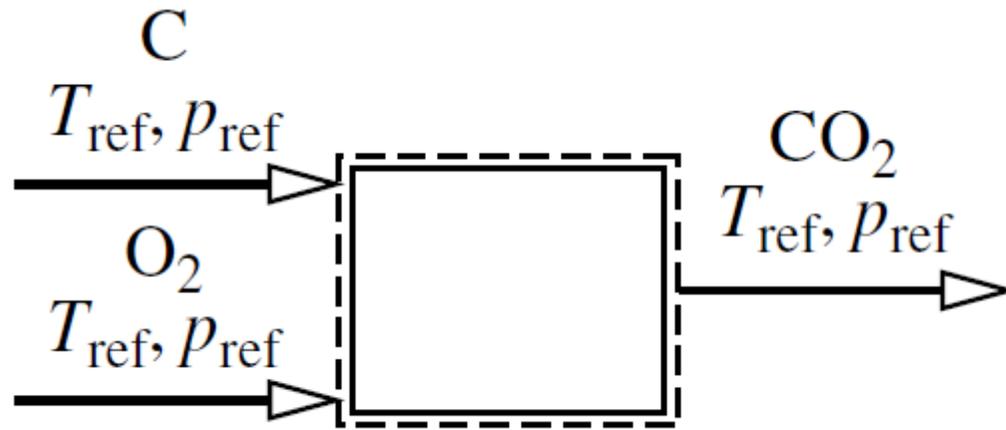
$$M_{octano}=114$$

$$AC_{massa}=15,12$$

$$AC_{moles}=59,5$$

# Entalpia de formação

- Combustão
  - Variação compos. Química
  - VC => mistura sai diferente mistura entra
  - SF => mistura início diferente mistura fim
- É necessário padrão de referência
  - $T_{\text{ref}} = 25^{\circ}\text{C}$  e  $P_{\text{ref}} = 1\text{atm}$
  - Neste estado,  $h=0$  para moléculas estáveis
- Entalpia de formação:
  - Energia liberada ou absorvida quando uma molécula é formada no estado de ref. padrão



$$0 = \dot{Q}_{\text{cv}} + \dot{m}_{\text{C}}h_{\text{C}} + \dot{m}_{\text{O}_2}h_{\text{O}_2} - \dot{m}_{\text{CO}_2}h_{\text{CO}_2}$$

$$0 = \dot{Q}_{\text{cv}} + \dot{n}_{\text{C}}\bar{h}_{\text{C}} + \dot{n}_{\text{O}_2}\bar{h}_{\text{O}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2}\bar{h}_{\text{CO}_2}$$

$$\bar{h}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{Q}_{\text{cv}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} + \frac{\dot{n}_{\text{C}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}}\bar{h}_{\text{C}} + \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}}\bar{h}_{\text{O}_2} = \frac{\dot{Q}_{\text{cv}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} + \bar{h}_{\text{C}} + \bar{h}_{\text{O}_2}$$

$$\bar{h}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{Q}_{\text{cv}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \bar{h}_{\text{f}}^{\circ} = -393,52\text{kJ/kmol}$$

## Entalpia a T e P QQ.

$$\bar{h}(T, p) = \bar{h}_f^\circ + [\bar{h}(T, p) - \bar{h}(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}})] = \bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}$$

- Ou seja: formação a  $T_{\text{ref}}$  e  $P_{\text{ref}}$  + desvio do estado de ref. Padrão
- $\bar{h}_f^\circ$  é tabelado
- $\Delta\bar{h}$  pode ser avaliado de tabelas de vapor, tabelas de gases ideais ou  $\bar{C}_p\Delta T$

# 1ª lei para sistemas reagentes

- Sistemas Abertos (VC)
- Considere um VC onde:
  - R.P
  - P.U.F.
  - $\Delta KE = \Delta PE = 0$
  - Há combustão

$$\frac{\dot{Q}_{cv}}{\dot{n}_F} - \frac{\dot{W}_{cv}}{\dot{n}_F} = \sum_P n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_e - \sum_R n_i (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_i$$

# 1ª lei para sistemas reagentes

- Sistemas Fechados (SF)

$$\sum_{\text{P}} n\bar{u} - \sum_{\text{R}} n\bar{u} = Q - W$$

$$Q - W = \sum_{\text{P}} n(\bar{h} - \bar{R}T_{\text{P}}) - \sum_{\text{R}} n(\bar{h} - \bar{R}T_{\text{R}})$$

$$\begin{aligned} Q - W &= \sum_{\text{P}} n(\bar{h}_{\text{f}}^{\circ} + \Delta\bar{h} - \bar{R}T_{\text{P}}) - \sum_{\text{R}} n(\bar{h}_{\text{f}}^{\circ} + \Delta\bar{h} - \bar{R}T_{\text{R}}) \\ &= \sum_{\text{P}} n(\bar{h}_{\text{f}}^{\circ} + \Delta\bar{h}) - \sum_{\text{R}} n(\bar{h}_{\text{f}}^{\circ} + \Delta\bar{h}) - \bar{R}T_{\text{P}} \sum_{\text{P}} n + \bar{R}T_{\text{R}} \sum_{\text{R}} n \end{aligned}$$

# Entalpia de combustão

- É a variação de entalpia quando um componente sofre combustão completa a T e P constantes

$$\bar{h}_{RP} = \sum_P n_e \bar{h}_e - \sum_R n_i \bar{h}_i$$

- $h_{rp}$  pode ser determinada:
  - Pela eq. Acima
  - Por calorímetros ( $= \dot{Q}/\dot{n}$ )

# Poder Calorífico

- PCS = entalpia de combustão se produtos contêm água na fase líquida
- PCI = entalpia de combustão se produtos contêm água na fase gasosa
- $PCS - PCI = h_{lg}$  = energia necessária para vaporizar a água nas condições padrão
- Valores de PCI e PCS são tabelados para combustíveis

# Temperatura adiabática da chama

- $T_{ad}$ : Máxima temperatura
  - Processo de comb. Adiabático com  $W=0$  e  $\Delta KE=\Delta PE=0$
  - Maior energia liberada
  - Máx  $T_{ad}$  ocorre com AC estequiométrico
  - QQ. Efeito que ocorra diminuirá  $T$  produtos
  - $T_{ad}$  é obtida da primeira lei:

$$\sum_P n_e \bar{h}_e = \sum_R n_i \bar{h}_i \longrightarrow \sum_P n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_e = \sum_R n_i (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_i$$

$$\sum_P n_e (\Delta \bar{h})_e = \sum_R n_i (\Delta \bar{h})_i + \sum_R n_i \bar{h}_{fi}^\circ - \sum_P n_e \bar{h}_{fe}^\circ$$

# Variação de entropia em sistemas reagentes

- Reação química => implicações na 2ª Lei
- Uma referência comum deve ser utilizada
  - Entropia absoluta: relativa a uma referência
  - Tabelas fornecem valor de  $\bar{s}$  a  $T_{\text{ref}} = 298,15\text{K}$  e  $P_{\text{ref}} = 1\text{atm}$
  - Tabelas dão valor de  $\bar{s}(T, P_{\text{ref}}) = \bar{s}^{\circ}(T)$
  - OBS: se  $P \neq P_{\text{ref}}$

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}(T, p_{\text{ref}}) + [\bar{s}(T, p) - \bar{s}(T, p_{\text{ref}})]$$

- E, se for gás ideal

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}^{\circ}(T) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_{\text{ref}}}$$

## 2ª Lei para sistemas reagentes

- Para VC

$$\sum \left( n\bar{s}(T, P) \right)_P - \sum \left( n\bar{s}(T, P) \right)_R = \sum_{C.S.} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_c T} + \frac{\dot{S}_{gen}}{\dot{n}_c}$$

- Para SF

$$\sum_P n\bar{s} - \sum_R n\bar{s} = \frac{1}{n_F} \int \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \frac{\sigma}{n_F}$$