

TM-337 Cálculo Numérico

Trabalho Computacional (2014/1)

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.

Um modelo completo do processo de combustão do gás hidrogênio em presença do gás oxigênio necessita de quantidade razoavelmente grande de reações. Contudo, em geral prefere-se trabalhar com modelos simplificados, principalmente se o foco do estudo reside na obtenção da composição química de equilíbrio, tomando-se apenas o cuidado de escolher reações que empreguem as espécies químicas mais abundantes na mistura final dos gases de combustão. No caso da combustão do gás hidrogênio com gás oxigênio, as quatro espécies mais importantes são: o vapor de água (H_2O), o gás hidrogênio (H_2), o gás oxigênio (O_2) e o grupamento hidroxila (OH).

Para uma compreensão do processo de combustão, é necessário, também, um entendimento do conceito de equilíbrio químico, presente em livros-texto de cursos de Termodinâmica. Como exemplo ilustrativo, tomar-se-á o Exemplo 13.8, apresentado por Wylen et al. (1995), pp. 462 - 464.

Exemplo 13.8: Um kmol de vapor de água é aquecido, em regime permanente, até o estado onde a temperatura é igual a 3000 K e a pressão é de 0,1 MPa. Determine a composição de equilíbrio neste estado, supondo que a mistura de saída seja composta por H_2O , H_2 , O_2 e OH .

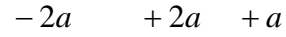
Solução e análise: Tem-se, neste exemplo, duas reações independentes e que relacionam os quatro componentes da mistura no estado final. Estas podem ser escritas do seguinte modo:



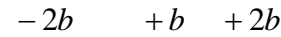
Representando-se o número de kmoles de água que se dissocia de acordo com a reação (3) por $2a$ e o número de kmoles de água que se dissocia de acordo com a reação (4) por $2b$, as variações de acordo com as duas reações são:



Variação:



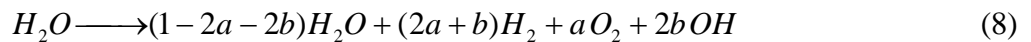
Variação:



Assim, o número de kmoles (representado por n) de cada componente no estado de equilíbrio é seu número inicial somado a uma variação. Deste modo, no equilíbrio:

$$\begin{aligned} n_{H_2O} &= 1 - 2a - 2b \\ n_{H_2} &= 2a + b \\ n_{O_2} &= a \\ n_{OH} &= 2b \\ \hline n &= 1 + a + b \end{aligned} \quad (7)$$

e a reação química global que ocorre no processo de aquecimento é:



Observa-se que o lado direito da expressão (6) é a composição de equilíbrio no estado final. Como fisicamente número de moles de cada substância deve ser necessariamente não-negativo, verifica-se que os possíveis valores de a e de b estão restritos a

$$a \geq 0; \quad b \geq 0; \quad (a + b) \leq 0,5 \quad (9)$$

Para que seja determinada a composição química de equilíbrio, deve-se, também, recorrer às constantes de equilíbrio. Considerando-se uma reação química geral que ocorre entre as espécies químicas A , B , C e D , descrita pela seguinte expressão



em que os coeficientes v estão escritos na proporção estequiométrica. Considerando-se que a mistura de espécies possa ser modelada como uma mistura de gases ideais, então a equação de equilíbrio químico pode ser escrita como

$$K = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{p}{p^o} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (11)$$

sendo K a constante de equilíbrio da reação (cujos valores podem ser calculados através da minimização da energia livre de Gibbs ou a partir de tabelas termodinâmicas), p^o é a pressão de

referência (para a qual é obtida a energia livre de Gibbs ou para a qual foram obtidos os coeficientes existentes nas tabelas), p é a pressão total da mistura e y são as frações molares das espécies químicas envolvidas. Nota-se, na expressão (11), que as frações mássicas dos produtos encontram-se no numerador da fração, bem como seus coeficientes estequiométricos apresentam valores positivos no termo que envolve a pressão; por sua vez, as frações mássicas dos reagentes se encontram no denominador e seus coeficientes estequiométricos possuem sinal negativo. Detalhes sobre a obtenção da Eq. (11) podem ser vistos em Wylen et al. (1995), pp. 453 - 460.

Retornando-se, então, às reações iniciais e admitindo-se que a mistura se comporte como um gás ideal, as equações de equilíbrio podem ser escritas como:

$$K_1 = \frac{y_{H_2}^2 y_{O_2}}{y_{H_2O}^2} \left(\frac{p}{p^o} \right)^{2+1-2} \quad (12)$$

e

$$K_2 = \frac{y_{H_2} y_{OH}^2}{y_{H_2O}^2} \left(\frac{p}{p^o} \right)^{1+2-2} \quad (13)$$

Como a fração molar de cada componente é igual à razão entre o número de kmoles do componente e o número total de kmoles da mistura, as Eqs. (12) e (13) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{\left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right)^2 \left(\frac{a}{1+a+b} \right)}{\left(\frac{1-2a-2b}{1+a+b} \right)^2} \left(\frac{p}{p^o} \right) = \left(\frac{2a+b}{1-2a-2b} \right)^2 \left(\frac{a}{1+a+b} \right) \left(\frac{p}{p^o} \right) \quad (14)$$

e

$$K_2 = \frac{\left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right) \left(\frac{2b}{1+a+b} \right)^2}{\left(\frac{1-2a-2b}{1+a+b} \right)^2} \left(\frac{p}{p^o} \right) = \left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right) \left(\frac{2b}{1-2a-2b} \right)^2 \left(\frac{p}{p^o} \right) \quad (15)$$

Os valores de K_1 e K_2 podem ser obtidos de tabelas termodinâmicas. Considerando-se a tabela A.17, apresentada por Wylen et al. (1995), p. 556, para uma temperatura de 3000 K, tem-se os seguintes valores:

$$\ln(K_1) = -6,184 \text{ e } \ln(K_2) = -5,845 \quad (16)$$

ou seja,

$$K_1 = 0,002062 \text{ e } K_2 = 0,002893 \quad (17)$$

Deve-se atentar, também para os valores de $p = 0,1$ MPa (enunciado) e $p^o = 0,1$ MPa (tabela). Tem-se, então um sistema não-linear formado por duas equações e duas incógnitas (a e b). Solucionando-se o sistema não-linear, obtém-se, então, os seguintes valores aproximados:

$$a = 0,0534 \text{ e } b = 0,0551 \quad (18)$$

Definição do projeto:

Empregando-se as reações químicas dadas pelas Expressões (3) e (4), para quaisquer condições de temperatura e pressão, o sistema de equações não-lineares obtido é o formado pelas Eqs. (14) e (15), sendo alterados apenas os valores das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 e da pressão p à qual o sistema está submetido. Neste caso, pede-se o seguinte:

1. Com base nos dados apresentados nas tabelas termodinâmicas apropriadas, como a A.17, de Wylen et al.(1995), obtenha expressões para a determinação das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 empregando-se funções polinomiais de interpolação. Utilize a faixa de temperaturas de 2500 a 3200 K.
2. Obtenha as frações molares do sistema, mantendo-se a pressão constante e igual a 0,1 MPa, para as temperaturas de 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100 e 3200 K. A resolução deve ser efetuada empregando-se o método de Newton ou quasi-Newton.
3. Plote um gráfico contendo as frações molares de todas as espécies obtidas (eixo das ordenadas) pela temperatura (eixo das abscissas). Realize um ajuste de curvas para os dados obtidos.
4. Apresente um relatório sucinto com os resultados e o código implementado.
5. Apresente, também, a versão digital do código implementado.
6. **O trabalho poderá ser feito em grupos de até 3 integrantes.**
7. Bibliografia Recomendada:

BURDEN, R. L; FAIRES, J. D. **Análise Numérica**, 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**, 5 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

WYLEN, G. V.; SONNTAG, R. BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**, 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1995.

8. **Data de entrega: 12 de abril de 2014, às 12:00.**
9. **Entrega a ser feita através do e-mail: lucianoaraki@gmail.com**