

CAPÍTULO II - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

II.1. HIPÓTESES BÁSICAS

A modelagem aqui empregada está baseado nas seguintes hipóteses simplificadoras :

- Regime permanente;
- Ausência de forças de campo;
- Ausência de trabalho de eixo;
- Sistema adiabático;
- Ausência de forças viscosas;
- Gás perfeito;
- Ausência de difusão molecular;
- Equilíbrio térmico entre as espécies químicas.

Deve-se lembrar que as concentrações das espécies químicas variam ao longo do escoamento, devido as reações químicas. Portanto, a lei de conservação de massa deve ser

aplicada a cada espécie química presente no escoamento, levando-se em conta as velocidades finitas das reações. As representações matemáticas desta afirmação e das hipóteses serão apresentadas nos itens seguintes.

Deve-se atentar que não foi necessário considerar o escoamento como isoentrópico, como ocorre para o caso do escoamento congelado (sem reação química) ou para o caso de escoamento em equilíbrio químico (velocidades de reações infinitas). Conseqüentemente, o escoamento em não-equilíbrio apresenta uma variação de entropia ao longo do campo de escoamento, seja este considerado uni ou bidimensional.

II.2. MODELAGEM TERMOQUÍMICA

Cada espécie química existente no escoamento foi considerada como sendo um gás perfeito. Suas propriedades termodinâmicas (calor específico, entalpia e entropia) foram determinadas através de polinômios ajustados a dados catalogados pela JANNAF (uma comissão militar norteamericana). Os coeficientes foram inicialmente calculados por Gordon et McBride¹⁷. As tabelas JANNAF são atualizadas periodicamente com base em novos dados experimentais, através do Journal of Physical and Chemical Reference Data. Neste trabalho foram usados os coeficientes publicados por Gordon et McBride¹⁷, pois estes apresentam ainda um bom ajuste quando comparados à tabelas atualizadas publicadas por Chase⁹.

Os seguintes polinômios são usados nos cálculos deste trabalho :

$$\frac{c_{p_i}}{\bar{R}} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (1)$$

$$\frac{h_i^\circ}{\bar{R}T} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2)$$

$$\frac{s_i^\circ}{\bar{R}} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (3)$$

Pode-se ver que as equações (2) e (3) são resultados da integração do polinômio da equação (1) conforme a definição termodinâmica de entalpia e de entropia.

$$h_i^\circ = \int_{T_0}^T c_{p_i} dT + h_{i,T_0}^\circ \quad (4)$$

$$s_i^\circ = \int_{T_0}^T c_{p_i} \frac{dT}{T} + s_{i,T_0}^\circ \quad (5)$$

Sendo a temperatura de referência (T_0) igual a 298,15 K e a entropia calculada para 1 atmosfera (sobrescrito $^\circ$). Neste trabalho, os valores destas propriedades foram calculados por unidade de massa. Existem dois grupos de coeficientes para cada espécie considerada, que correspondem a duas faixas de temperatura distintas. Este procedimento é para se obter uma melhor precisão do ajuste polinomial.

As propriedades da mistura dos gases foram calculadas através da equação do gás ideal, aplicada a cada espécie

química. Assim tem-se,

$$P = \rho RT \quad (6)$$

onde,

$$R = \sum_{i=1}^n C_i R_i \quad (7)$$

$$R_i = \frac{\bar{R}}{\bar{M}_i} \quad (8)$$

também tem-se,

$$C_{p_f} = \sum_{i=1}^n C_i C_{p_i} \quad (9)$$

$$\gamma_f = \frac{C_{p_f}}{C_{p_f} - R} \quad (10)$$

Com isto, pode-se definir duas propriedades do escoamento,

$$a_f = \sqrt{\gamma_f RT} \quad (11)$$

$$M_f = \frac{V}{a_f} \quad (12)$$

O subscrito "f" significa congelado ("frozen") e indica que os valores das propriedades são relativas a uma dada composição existente no ponto de cálculo.

As concentrações das espécies químicas usadas no equacionamento e durante o cálculo numérico estão expressas em termos de frações mássicas, para facilitar a compatibilidade dimensional de cada um dos termos do sistema de equações. Contudo, todos os gráficos de resultados

CAP. II - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

apresentam as concentrações em termos de frações molares, que é uma unidade mais adequada para a compreensão física dos efeitos das reações química sobre o sistema. A fração mássica é definida como :

$$C_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (13)$$

E a fração molar é definida como :

$$X_i = \frac{N_i}{N} = C_i \frac{\bar{M}}{\bar{M}_i} \quad (14)$$

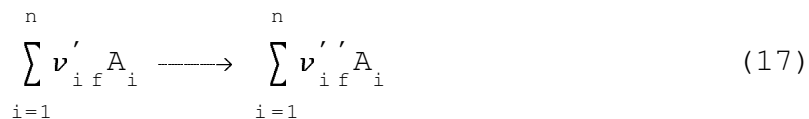
onde,

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n X_i \bar{M}_i \quad (15)$$

A constante de equilíbrio para a reação de formação de cada espécie química é necessária para o cálculo da constante de equilíbrio de cada uma das reações elementares do mecanismo cinético. Para isto, primeiramente calcula-se o valor da energia livre de Gibbs de cada espécie presente.

$$g_i^{\circ} = h_i^{\circ} - T s_i^{\circ} \quad (16)$$

A reação de formação de um mol de uma espécie química (A_i) pode ser escrita de uma forma generalizada :



Então a constante de equilíbrio pode ser calculada do seguinte modo :

$$\ln K_{pfi} = \frac{-\Delta g_i^{\circ}}{\bar{R}T} \quad (18)$$

onde,

$$\Delta g_i^{\circ} = \sum_{i=1}^n \left(\nu''_i g_i^{\circ} - \nu'_i g_i^{\circ} \right) \quad (19)$$

Deve-se lembrar que para elementos químicos em seu estado natural (H_2 , O_2 , F , etc) e em condições padrões (298,15 K e 1 atm), a constante de equilíbrio de sua reação de formação é nula.

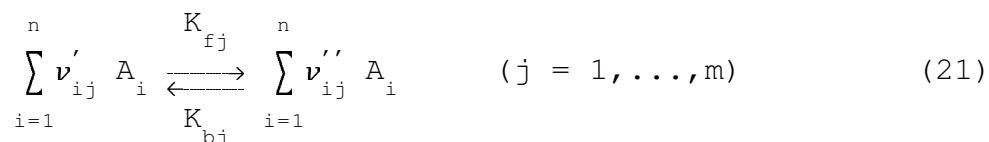
Este procedimento resultou no uso de mais um arquivo de dados onde estão listadas todas as reações de formação das espécies químicas consideradas. Outra maneira possível de se calcular a constante de equilíbrio para cada espécie química é realizar previamente o cálculo descrito acima para várias temperaturas, dentro da faixa de validade dos dados termodinâmicos. Com a tabela resultante, pode-se ajustar uma função tipo Arrhenius, determinando os seus coeficientes.

$$K_{pfi} = b T^a \exp\left(\frac{c}{T}\right) \quad (20)$$

No trabalho de Cohen et Westberg¹¹ são apresentados ajustes deste tipo para algumas reações químicas à alta temperatura. Apesar deste último procedimento ser mais eficiente, computacionalmente falando, ele não foi utilizado nesta tese.

II.3. MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA

Para uma mistura de n espécies químicas (A_i), onde ocorrem simultaneamente m reações, a equação geral que representa todas as reações do mecanismo cinético é :



Os coeficientes ν'_{ij} e ν''_{ij} são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e dos produtos, respectivamente, e K_{fj} e K_{bj} representam as constantes de velocidade da reação j no sentido direto e no sentido inverso, respectivamente. O sentido direto de uma reação é definido, por convenção, como sendo da esquerda para a direita. As espécies químicas a esquerda da reação são chamadas reagentes e as posicionadas a direita são os produtos.

O mecanismo cinético é composto de uma série de reações químicas elementares que descrevem o fenômeno físico de alteração nas concentrações das espécies químicas com o tempo. Um dado mecanismo não é uma compilação de todas as reações possíveis entre as espécies químicas presentes, na verdade, ele representa as reações mais significativas que controlam o fenômeno físico. Portanto, modelos que usam uma infinidade de reações para descrever um dado sistema podem

dar resultados semelhantes a modelos com poucas, mas importantes, reações químicas. O uso de reações elementares, ou seja, reações que obedecem a lei de ação das massas, tem como objetivo generalizar o equacionamento do termo fonte, que informa a taxa de aparecimento ou de desaparecimento de uma dada espécie química. Contudo, para sistema mais complexos, como por exemplo combustão de hidrocarbonetos, poderiam ser usadas reações não-elementares desde que o equacionamento do termo fonte fosse modificado, tornando-o particular para o sistema estudado. Deve-se observar que uma reação não-elementar representa o efeito global de uma seqüência de reações elementares, baseado no fato de que duas ou mais destas produzem espécies intermediárias em quantidades desprezíveis, não-detectáveis.

Neste trabalho as reações químicas são consideradas em não-equilíbrio, ou seja, existe uma taxa de aparecimento ou desaparecimento para cada espécie química presente no escoamento. O termo fonte σ_i mede esta taxa para a espécie **i** e é uma função das seguintes grandezas :

$$\sigma_i = \sigma_i(P, \rho, C_i) \quad (22)$$

A dedução a seguir vale para uma mistura reativa de gases perfeitos e um mecanismo cinético baseado em reações elementares.

CAP. II - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

A lei de ação das massas⁴⁶ pode ser enunciada da seguinte forma : "A velocidade com a qual uma reação elementar ocorre é proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes elevados a uma potência igual ao seu coeficiente estequiométrico na equação da reação." Esta lei resulta na seguinte representação matemática para a taxa líquida de geração da espécie **i** pela reação **j**. Deve-se notar que foi levado em conta a reação no sentido direto bem como no sentido inverso.

$$\frac{d[A_i]_j}{dt} = \Delta v_{ij} \left[K_{fj} \prod_{i=1}^n [A_i]^{\nu'_{ij}} - K_{bj} \prod_{i=1}^n [A_i]^{\nu''_{ij}} \right] \quad (23)$$

onde,

$$\Delta v_{ij} = \left(\nu''_{ij} - \nu'_{ij} \right) \quad (24)$$

representa a variação do coeficiente estequiométrico entre produtos e reagentes para a espécie **i** na reação **j**.

$[A_i]$ é a concentração molar (no. de moles/volume) da espécie química **i**, definida da seguinte forma :

$$[A_i] = \frac{N_i}{V} = \frac{\rho_i}{\bar{M}_i} = \frac{\rho C_i}{\bar{M}_i} \quad (25)$$

Mudando as unidades de $d[A_i]_j/dt$ (no. de moles/volume/tempo) para uma base de massa, temos :

$$\sigma_{ij} = \frac{d[A_i]_j}{dt} \bar{M}_i \quad (j = 1, \dots, m) \quad (26)$$

Somando as taxas de geração da espécie **i** para todas as **m** reações do mecanismo e usando as equação 23 e 25, temos :

$$\sigma_i = \bar{M}_i \sum_{j=1}^m \Delta v_{ij} \left[K_{fj} \prod_{i=1}^n \left(\frac{\rho C_i}{\bar{M}_i} \right)^{v'_{ij}} - K_{bj} \prod_{i=1}^n \left(\frac{\rho C_i}{\bar{M}_i} \right)^{v''_{ij}} \right] \quad (27)$$

A equação (27) define o termo fonte (σ_i em massa/volume/tempo) para a espécie química **i** numa mistura reativa de gases. Como K_{fj} e K_{bj} são funções da temperatura, a equação (22) foi confirmada.

As constantes de velocidade da reação K_f e K_b podem ser calculadas, em função da temperatura, através da lei de Arrhenius (1899) modificada :

$$K = B T^\alpha \exp\left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (28)$$

onde **B**, α e **E** são constantes, sendo **E** a energia de ativação necessária para a reação ocorrer.

As constantes de velocidade para um sentido da reação são determinadas experimentalmente da forma descrita por Halstead et Jenkins²⁰, por exemplo. Nesta classe de

CAP. II - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

trabalhos são encontrados os valores das constantes da equação de Arrhenius. Contudo, devido as extremas dificuldades experimentais, existem discrepâncias significativas entre resultados de diferentes trabalhos. Assim, como ocorre com os dados termodinâmicos a alta temperatura, as fontes devem ser escolhidas com critério. Entretanto, os dados de cinética química são bem escassos e não existe um trabalho de coleta e análise contínua como o realizado pela JANNAF. Nesta tese os dados foram provenientes da revista Journal of Physical and Chemical Reference Data (Cohen et Westberg¹¹) e de outras compilações de reações a alta temperatura (Frost et Pearson¹⁴, Gold¹⁶, Jensen et Kurzius²³ e Sarner³⁴).

Foram retiradas da literatura as constantes de velocidade de reação no sentido direto (K_f). Para o sentido inverso a constante de velocidade foi calculada através da seguinte relação proveniente da definição de equilíbrio químico.

$$\frac{K_{fj}}{K_{bj}} = K_{pj} \left(\bar{RT} \right)^{-\Delta v_j} \quad (29)$$

onde,

$$\Delta v_j = \sum_{i=1}^n \left(v''_{ij} - v'_{ij} \right) \quad (30)$$

representa a variação total entre os coeficientes

estequiométricos (número de moles) dos produtos e dos reagentes na reação **j**.

A constante de equilíbrio para a reação **j** (K_{pj}) foi calculada a partir das constantes de equilíbrio das reações de formação de cada espécie química (K_{pfi}) na reação **j**. Assim,

$$\ln K_{pj} = \sum_{i=1}^n \Delta v_{ij} \ln K_{pfi} \quad (31)$$

Outro ponto importante no cálculo das constantes de velocidade são as unidades usadas. Como o número de espécies químicas envolvidas e seus coeficientes estequiométricos mudam de reação para reação, as unidades das constantes de velocidade também são mutáveis em termos de potência. Neste trabalho todas estas constantes foram tratadas usando as seguintes unidades : centímetros, mol, Kelvin e segundo. A passagem para o sistema SI foi feita quando do cálculo das equações (29) e (27) por meio de constantes de conversão.

Em geral, os mecanismos cinéticos envolvem dois tipos de reações, as de dissociação e as de dupla troca, exemplificadas abaixo.



As reações de dupla troca são tratadas matematicamente pelas equações deste item sem nenhum cuidado especial. O

contrário ocorre com as equações de dissociação, pois estas envolvem um **terceiro corpo (M)**. No exemplo acima, a molécula de H_2 deve colidir com um terceiro corpo M, que possui energia relativa suficiente para quebrá-la em dois átomos de H. Este terceiro corpo pode ser qualquer outra das espécies químicas presentes no escoamento e permanece quimicamente inalterado durante a colisão.

Quando do cálculo do termo fonte, equação (27), um valor de concentração deve ser atribuído ao terceiro corpo para que o equacionamento seja fisicamente coerente. O modelo adotado neste trabalho usa o conceito de eficiência do terceiro corpo, onde para cada espécie química **i**, presente na reação **j**, é atribuído um fator que aplicado sobre a concentração da espécie indica qual a ação desta sobre uma velocidade média de reação, retirada da literatura. Portanto, uma dada espécie química pode dobrar a velocidade de uma reação de dissociação, enquanto outra pode não contribuir significativamente para a ocorrência desta. Porém, não são disponíveis na literatura informações sobre a eficiência de diferentes moléculas sobre uma reação de dissociação. Em geral, as medidas experimentais referem-se a espécies inertes (Ar, N_2 , He) como terceiro corpo que podem não estar presentes no escoamento estudado. A solução encontrada foi utilizar uma velocidade de dissociação média entre diferentes terceiros corpos e considerar que todas as espécies químicas presentes possuem eficiência igual a unidade. Isto significa que a concentração do terceiro corpo

é igual a concentração total de moléculas existentes no escoamento (fração molar igual a unidade). Este procedimento foi adotado por Momtchiloff²⁶ et alii, Sarli³³ et alii e Westenberg et Favin⁴³. O modelo de eficiência do terceiro corpo foi apresentado no trabalho de Penny²⁹ et alii e usado por Kacynski²⁴ et alii, Pavli²⁸ et alii e Smith³⁸ et alii em seus trabalhos de validação do programa de Nickerson et alii^{24, 28, 38}.

Nesta tese, apesar das eficiências serem consideradas iguais a unidade, foi implementado a possibilidade de uso de diferentes valores. Portanto, a concentração molar do terceiro corpo [M] nas equações de dissociação foi calculada do seguinte modo :

$$[M] = \sum_{i=1}^n f_{ij} \left(\frac{\rho C_i}{\bar{M}_i} \right) \quad (32)$$

onde, f_{ij} é a eficiência de terceiro corpo da espécie **i** na reação de dissociação **j**.

Deve-se lembrar que para o cálculo das constantes de equilíbrio das reações, o corpo M não deve ser considerado, pois sua variação de número de moles entre produtos e reagentes é nula.

CAP. II - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Para maiores detalhes sobre a física das reações químicas ver o livro de Frost et Pearson¹⁴ onde é apresentada uma discussão detalhada sobre cinética química sob a ótica da teoria cinética dos gases.