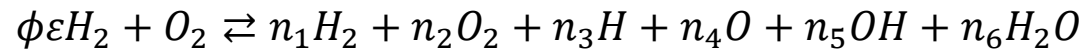


Modelo de Equilíbrio Químico – Sistema H₂/O₂



Balço de Átomos

Hidrogênio

$$2n_1 + n_3 + n_5 + 2n_6 = 2\phi\varepsilon$$

Oxigênio

$$2n_2 + n_4 + n_5 + n_6 = 2$$

Total

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = n_t$$

Condição inicial

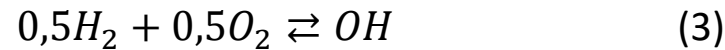
$$\varepsilon = 2 \quad n_1 = \phi\varepsilon \quad n_2 = 1 \quad n_t = 1 + \phi\varepsilon \quad n_{3..6} = 0$$

Combustão completa, mistura estequiométrica

$$n_6 = 2 \quad n_{2..5} = 1 \times 10^{-6} \quad n_t = 2 - 4 \times 10^{-6}$$

Equações de Formação em Equilíbrio

(na ordem das espécies químicas e para espécies com constante de equilíbrio não nula, gás ideal)



$$[H] = \frac{n_3}{\Psi} = \frac{p_3}{\bar{R}T} = n_3 \left(\frac{1}{n_t} \frac{P}{\bar{R}T} \right) \quad P\Psi = n_t \bar{R}T$$

$$K_{c1} = \frac{[H]}{[H_2]^{0,5}} = \frac{n_3/\Psi}{(n_1/\Psi)^{0,5}} = \frac{n_3}{n_1^{0,5}} \left(\frac{1}{n_t} \frac{P}{\bar{R}T} \right)^{0,5} = K_{p1} \left(\frac{1}{\bar{R}T} \right)^{0,5}$$

$$K_{c2} = \frac{[O]}{[O_2]^{0,5}} = \frac{n_4/\Psi}{(n_2/\Psi)^{0,5}} = \frac{n_4}{n_2^{0,5}} \left(\frac{1}{n_t} \frac{P}{\bar{R}T} \right)^{0,5} = K_{p2} \left(\frac{1}{\bar{R}T} \right)^{0,5}$$

$$K_{c3} = \frac{[OH]}{[H_2]^{0,5}[O_2]^{0,5}} = \frac{n_5/\Psi}{(n_1/\Psi)^{0,5}(n_2/\Psi)^{0,5}} = \frac{n_5}{n_1^{0,5}n_2^{0,5}} = K_{p3} \left(\frac{1}{\bar{R}T} \right)^0$$

$$K_{c4} = \frac{[H_2O]}{[H_2][O_2]^{0,5}} = \frac{n_6/\Psi}{(n_1/\Psi)(n_2/\Psi)^{0,5}} = \frac{n_6}{n_1n_2^{0,5}} \left(\frac{1}{n_t} \frac{P}{\bar{R}T} \right)^{-0,5} = K_{p4} \left(\frac{1}{\bar{R}T} \right)^{-0,5}$$

Constante de Equilíbrio, para cada espécie i (H, O, OH e H₂O) na temperatura T e na pressão de 1 atm, que não seja a forma alotrópica mais estável de uma substância simples.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_i^0}{\bar{R}T} \qquad K_c = K_p \left(\frac{1}{\bar{R}T}\right)^{\Delta n}$$

Sistema de Equações

$$\begin{aligned} 2n_1 + n_3 + n_5 + 2n_6 - 2\phi\varepsilon &= 0 \\ 2n_2 + n_4 + n_5 + n_6 - 2 &= 0 \\ -0,5 \ln n_1 + \ln n_3 + 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p1} + 0,5 \ln P) &= 0 \\ -0,5 \ln n_2 + \ln n_4 + 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p2} + 0,5 \ln P) &= 0 \\ -0,5 \ln n_1 - 0,5 \ln n_2 + \ln n_5 - \ln K_{p3} &= 0 \\ -\ln n_1 - 0,5 \ln n_2 + \ln n_6 - 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p4} - 0,5 \ln P) &= 0 \\ n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 - n_t &= 0 \end{aligned}$$

Variáveis Desconhecidas

$$n_i, (n_{i+1} = n_t) \qquad i = 1..n \text{ espécies químicas } (n = 6)$$

Matrix Jacobiana

$$J = \frac{\partial f_j}{\partial n_i} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -\frac{0,5}{n_1} & 0 & \frac{1}{n_3} & 0 & 0 & 0 & \frac{0,5}{n_t} \\ 0 & -\frac{0,5}{n_2} & 0 & \frac{1}{n_4} & 0 & 0 & \frac{0,5}{n_t} \\ -\frac{0,5}{n_1} & -\frac{0,5}{n_2} & 0 & 0 & \frac{1}{n_5} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{n_1} & -\frac{0,5}{n_2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{n_6} & -\frac{0,5}{n_t} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Obs: Sempre tornar a diagonal principal diferente de zero e maior possível.

Método de Newton-Raphson:

Expandindo em série de Taylor até 1º termo,

$$\mathbf{f}^k = [\mathbf{0}] - \mathbf{J}^k \cdot \Delta \mathbf{n}^k \Rightarrow \mathbf{J}^k \cdot \Delta \mathbf{n}^k = [\mathbf{0}] - \mathbf{f}^k \Rightarrow \mathbf{J}^k \cdot \Delta \mathbf{n}^k = (-\mathbf{f}^k)$$

$$\Delta \mathbf{n}^k = [\mathbf{J}^k]^{-1} \cdot (-\mathbf{f}^k)$$

$$n_i^{k+1} = n_i^k + \Delta n_i^k$$

Até $\Delta n_i^k \leq \text{erro}$ $i = 1..7$ ou $k \leq \text{número máximo de iterações}$ ($k = \text{número de iterações}$)

Sistema de Equações

$$f_1 = 2n_1 + n_3 + n_5 + 2n_6 - 2\phi\varepsilon = 0$$

$$f_2 = 2n_2 + n_4 + n_5 + n_6 - 2 = 0$$

$$f_3 = -0,5 \ln n_1 + \ln n_3 + 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p1} + 0,5 \ln P) = 0$$

$$f_4 = -0,5 \ln n_2 + \ln n_4 + 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p2} + 0,5 \ln P) = 0$$

$$f_5 = -0,5 \ln n_1 - 0,5 \ln n_2 + \ln n_5 - \ln K_{p3} = 0$$

$$f_6 = -\ln n_1 - 0,5 \ln n_2 + \ln n_6 - 0,5 \ln n_t - (\ln K_{p4} - 0,5 \ln P) = 0$$

$$f_7 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 - n_t = 0$$

$$\mathbf{f} = \begin{Bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_5 \\ f_6 \\ f_7 \end{Bmatrix}$$

Procedimento de Estimativa Inicial

- 1. Calcular para condição estequiométrica, ou seja, para razão de equivalentes igual a 1;*
- 2. Calcular a solução deslocando 0,05 da razão de equivalentes a partir da solução anterior;*
- 3. Repetir o procedimento 2 até atingir a razão de equivalentes desejada;*
- 4. Observar os limites de Inflamabilidade, pois nestas condições o modelo irá divergir.*