Reações Químicas

15

Muitos problemas termodinâmicos envolvem reações químicas. Entre eles, os mais familiares são os que apresentam a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos, pois esse processo é utilizado na maioria dos dispositivos geradores de potência. Entretanto, podemos pensar em muitos outros processos que envolvem reações químicas, incluindo, por exemplo, os que ocorrem no corpo humano.

O nosso objetivo, neste capítulo, é analisar os processos nos quais ocorre uma reação química utilizando a primeira e a segunda leis da termodinâmica. Em muitos aspectos, este capítulo é simplesmente uma extensão de nossas considerações prévias sobre essas leis. Entretanto, será necessário introduzirmos a terceira lei da termodinâmica e alguns termos novos.

Neste capítulo, o processo de combustão será tratado detalhadamente. As duas razões que justificam essa ênfase são: o processo é essencial para o funcionamento de muitas máquinas, motores e equipamentos industriais e é um veículo excelente para o ensino dos princípios básicos da termodinâmica das reações químicas. O estudante deve estar atento a essas razões durante o estudo deste capítulo.

O equilíbrio químico será considerado no Capítulo 16 e, portanto, o tópico sobre a dissociação será adiado até lá.

15.1 COMBUSTÍVEIS

Um livro-texto de termodinâmica não é o lugar adequado para uma exposição detalhada sobre combustíveis. Entretanto, para analisarmos os processos de combustão, é necessário conhecermos algumas características fundamentais dos combustíveis. Esta seção é, portanto, dedicada a uma breve análise de alguns combustíveis constituídos por hidrocarbonetos. A maioria dos combustíveis pode ser classificada em três categorias: carvão, hidrocarbonetos líquidos e hidrocarbonetos gasosos.

O carvão é formado por restos de depósitos de vegetação, de eras geológicas passadas, submetidos à ação de agentes bioquímicos, alta pressão, temperatura e imersão. As características do carvão variam consideravelmente em função de sua localização. É interessante notar que podem ocorrer variações de composição entre carvões de uma mesma mina.

A análise de uma amostra de carvão pode ser realizada de duas maneiras diferentes. A primeira, conhecida como análise imediata, fornece as porcentagens da umidade, material volátil, carbono fixo e de cinzas presentes no carvão, em base mássica. A segunda, conhecida como análise elementar, fornece as porcentagens de carbono, enxofre, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e cinzas presentes no carvão, em base mássica. A análise imediata pode ser fornecida na base seca ou nas condições em que a amostra foi recebida no laboratório. Assim, a análise elementar na base seca não fornece a umidade presente na amostra e, para determiná-la, torna-se necessário realizar a análise imediata.

Outras propriedades também são importantes para avaliar se um carvão é adequado para um determinado fim. Algumas delas são: distribuição granulométrica da amostra, temperatura de amolecimento das cinzas, energia necessária para alterar a granulometria da amostra de um estado padrão a outro estado padrão (essa propriedade indica qual é o trabalho necessário para acionar os moinhos de pulverização) e caraterísticas abrasivas da amostra.

A maioria dos combustíveis compostos por carbono e hidrogênio, líquidos e gasosos, é constituída de uma mistura de muitos hidrocarbonetos diferentes. Por exemplo, a gasolina é constituída por uma mistura de cerca de 40 hidrocarbonetos diferentes e com traços de muitos outros. Na análise dos combustíveis constituídos por hidrocarbonetos é interessante considerar brevemente as famílias mais importantes dos hidrocarbonetos. A Tabela 15.1 reúne essas famílias e apresenta as características mais importantes de cada uma.

Três termos devem ser definidos. O primeiro se refere à *estrutura da molécula*. Os tipos importantes de estrutura são as cíclicas e as em cadeia. A diferença entre elas está apresentada na Figura 15.1. A mesma figura ilustra a definição de *hidrocarbonetos saturados e não-saturados*. Um hidrocarboneto não-saturado possui dois ou mais átomos de carbonos adjacentes, unidos por uma ligação dupla ou tripla, enquanto nos hidrocarbonetos saturados, todos os átomos de carbono são unidos por uma ligação simples. O terceiro termo a ser definido é um isômero. Dois hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono e hidrogênio e estruturas diferentes são chamados *isômeros*. Assim, existem inúmeros octanos diferentes (C_8H_{18}), cada qual possuindo 8 átomos de carbono e 18 átomos de hidrogênio, mas cada um apresentando uma estrutura diferente.

As várias famílias de hidrocarbonetos são identificadas por um sufixo comum. Os compostos da família parafínica terminam todos em *ano* (como propano e octano). Analogamente, os compostos da família olefínica terminam em *eno* (como propeno e octeno) e os da família diolefínica terminam em *dieno* (como butadieno). A família dos naftalenos apresenta fórmula química geral igual à da família dos olefínicos, mas apresentam estruturas cíclicas em vez de estruturas em cadeia. Os hidrocarbonetos da família naftaleno são identificados pelo acréscimo do prefixo *ciclo* (como ciclopentano).

A família dos aromáticos inclui as séries do benzeno (C_nH_{2n-6}) e do naftaleno (C_nH_{2n-12}). A série do benzeno possui uma estrutura cíclica insaturada.

TABELA 15.1
Características de algumas famílias de hidrocarbonetos

Família	Fórmula	Estrutura	Saturado
Parafínicos	C_nH_{2n+2}	Cadeia	Sim
Olefínicos	C_nH_{2n}	Cadeia	Não
Diolefínicos	C_nH_{2n-2}	Cadeia	Não
Naftalenos	C_nH_{2n}	Cíclica	Sim
Aromáticos			
Benzenos	C_nH_{2n-6}	Cíclica	Não
Naftalenos	C_nH_{2n-12}	Cíclica	Não

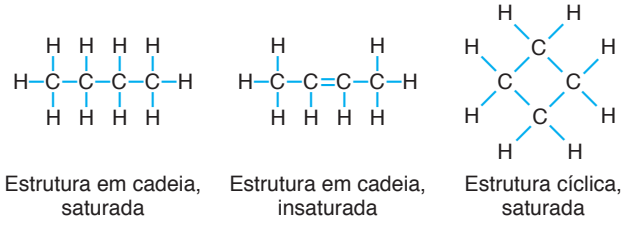
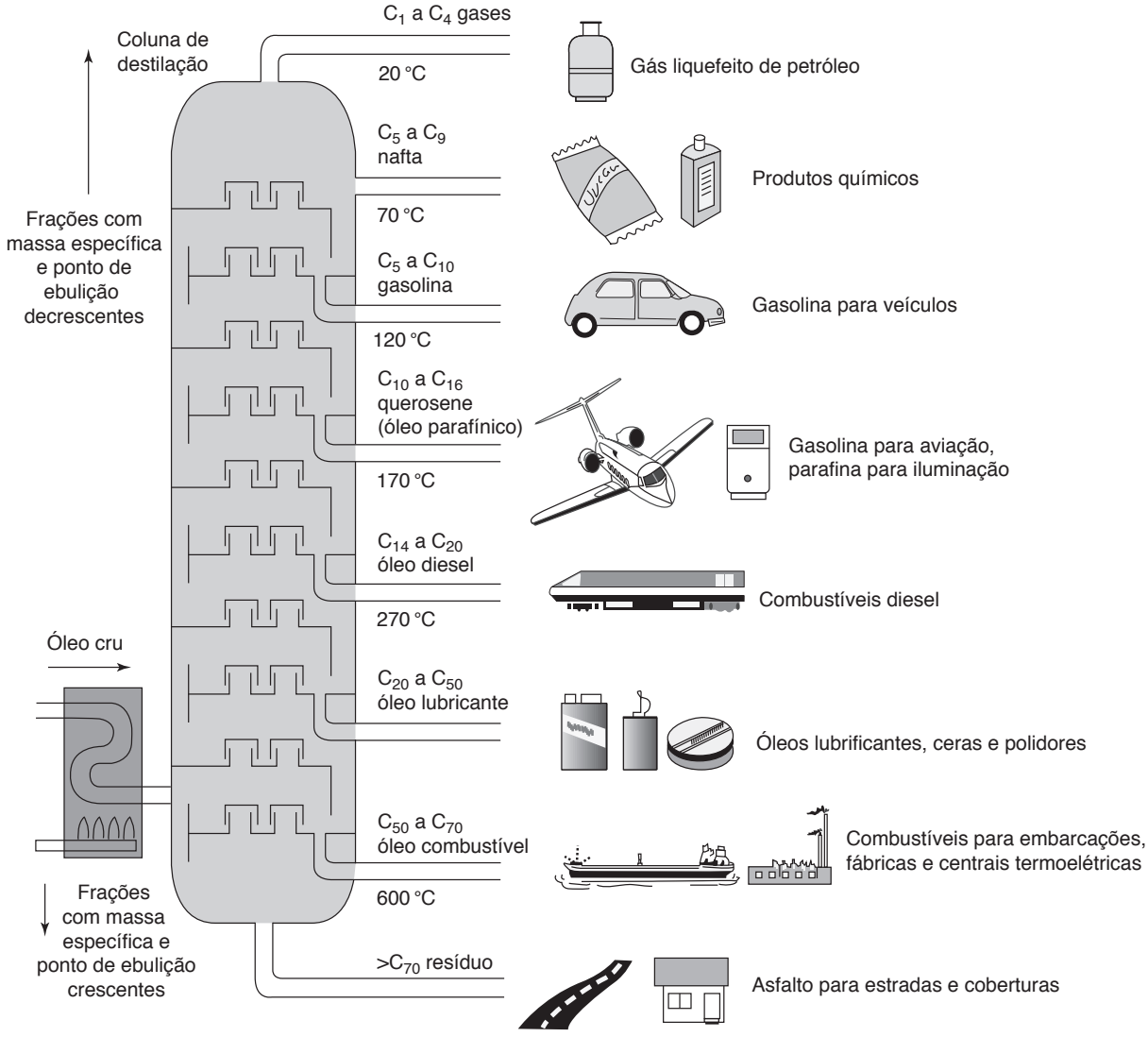


Figura 15.1
Estrutura molecular de alguns combustíveis constituídos por hidrocarbonetos.

A maior parte dos combustíveis líquidos, constituídos por hidrocarbonetos, são misturas obtidas da destilação ou destilação fracionada do petróleo. A separação do ar em seus dois componentes principais, nitrogênio e oxigênio, utilizando uma coluna de destilação foi brevemente discutida na Seção 1.5. Analogamente, mas de modo mais complicado, uma coluna de destilação fracionada de petróleo é utilizada para separar o petróleo em seus vários constituintes. Esse processo é esquematicamente mostrado na Figura 15.2. Óleo cru é gaseificado e entra próximo ao fundo da coluna de destilação. As frações pesadas possuem ponto de ebulição maior e condensam em temperaturas maiores na parte de baixo da coluna, enquanto as frações mais leves condensam a temperaturas mais baixas na parte superior da coluna. Assim, a partir de um determinado tipo de petróleo, podemos produzir gasolina, querosene, gasolina de aviação, óleo diesel e óleo combustível.



a) Diagrama esquemático.

b) Fotografia de uma coluna de destilação em uma refinaria.

Figura 15.2
Coluna de destilação de petróleo.

Os álcoois são, algumas vezes, empregados como combustíveis em motores de combustão interna. A característica da família dos álcoois é que um dos átomos de hidrogênio é substituído por um radical OH. Assim, o álcool metílico, também chamado de metanol, apresenta fórmula CH_3OH, e o etanol é C_2H_5OH. Etanol é um dos clássicos biocombustíveis, produzido a partir de cultivos agrícolas ou matéria residual por processos de conversão química. Existe uma extensiva pesquisa e desenvolvimento na área de biocombustíveis atualmente, bem como desenvolvimento de processos para produzir hidrocarbonetos líquidos e gasosos de depósitos de carvão, xisto e alcatrão. Várias alternativas têm sido mostradas como tecnicamente viáveis e essas fontes se mostram promissoras em termos do fornecimento crescente de fontes de combustíveis nos próximos anos.

Deve ser observado nessa discussão sobre combustíveis, que existe atualmente grande interesse em desenvolver o uso de hidrogênio como combustível para uso em meios de transporte, especialmente em conjunto com células de combustível. Hidrogênio líquido tem sido utilizado com sucesso por muitos anos como combustível de foguete, mas não é apropriado para uso em veículos, especialmente devido ao seu custo energético de produção (a aproximadamente 20 K), bem como a uma série de problemas de transporte e armazenamento. Para evitar esses inconvenientes, ao contrário dos combustíveis comuns, o hidrogênio precisaria ser armazenado como gás a alta pressão ou em um hidreto metálico. Ainda existem muitos problemas para utilizar o hidrogênio como combustível. Ele deve ser produzido a partir de água ou hidrocarboneto, sendo que ambos requerem um grande gasto de energia. O hidrogênio gasoso disperso no ar possui uma alta inflamabilidade num intervalo de porcentagem muito amplo em termos de composição de hidrogênio, ou seja, é inflamável para uma fração baixa ou alta. Ele também requer uma energia de ignição muito baixa; uma simples faísca inflamará o hidrogênio presente no ar. Finalmente, o hidrogênio queima com uma chama incolor, o que pode ser perigoso. O incentivo ao uso do hidrogênio como combustível é devido tão somente ao produto da combustão ser água, mas é ainda necessário incluir a produção, o transporte e o armazenamento nas considerações gerais.

No tratamento de problemas que envolvem a oxidação dos combustíveis líquidos, é conveniente substituir o combustível, que é uma mistura de hidrocarbonetos, por um hidrocarboneto equivalente. Assim, a gasolina é usualmente considerada como octano C_8H_{18} e o óleo diesel é considerado como duodecano, $C_{12}H_{26}$. A composição de um combustível composto por hidrogênio e carbono também pode ser expressa em função das porcentagens desses componentes.

As duas principais fontes de combustíveis gasosos são os poços de gás natural e certos processos químicos. A Tabela 15.2 fornece a composição de diversos combustíveis gasosos. O constituinte principal do gás natural é o metano e isso o distingue dos gases manufaturados.

TABELA 15.2
Análise volumétrica de alguns combustíveis gasosos típicos

Constituinte	Vários gases naturais				Gás pobre de carvão betuminoso	Gás de água	Gás de coqueria
	A	B	C	D			
Metano	93,9	60,1	67,4	54,3	3,0	10,2	32,1
Etano	3,6	14,8	16,8	16,3			
Propano	1,2	13,4	15,8	16,2			
Butanos mais*	1,3	4,2		7,4			
Eteno						6,1	3,5
Benzeno						2,8	0,5
Hidrogênio					14,0	40,5	46,5
Nitrogênio		7,5		5,8	50,9	2,9	8,1
Oxigênio					0,6	0,5	0,8
Monóxido de carbono					27,0	34,0	6,3
Dióxido de carbono					4,5	3,0	2,2

*Inclui o butano e todos os hidrocarbonetos mais pesados

15.2 O PROCESSO DE COMBUSTÃO

O processo de combustão envolve a oxidação dos constituintes do combustível que são oxidáveis e pode, portanto, ser representado por uma equação química. Durante o processo de combustão, a massa de cada elemento permanece a mesma. Assim, escrever as equações químicas e resolver os problemas que envolvem quantidades dos vários constituintes implica, basicamente, na conservação da massa de cada elemento. Uma breve revisão desse assunto, para o caso particular do processo de combustão, é apresentada neste capítulo.

Considere, inicialmente, a reação do carbono com o oxigênio.

$$\underset{C + O_2}{\text{Reagentes}} \rightarrow \underset{CO_2}{\text{Produtos}}$$

Essa equação indica que um kmol de carbono reage com um kmol de oxigênio para formar um kmol de dióxido de carbono. Isso também significa que 12 kg de carbono reagem com 32 kg de oxigênio para formar 44 kg de dióxido de carbono. Todas as substâncias iniciais que sofrem o processo de combustão são chamadas reagentes e as substâncias que resultam do processo são chamadas produtos.

Quando um combustível constituído por hidrocarbonetos é queimado, o carbono e o hidrogênio são oxidados. Por exemplo, considere a combustão do metano.

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \tag{15.1}$$

Nesse caso, os produtos de combustão incluem dióxido de carbono e água. A água pode estar na fase vapor, líquida ou sólida, dependendo da temperatura e pressão dos produtos de combustão.

Deve ser observado que nos processos de combustão sempre ocorre a formação de muitos produtos intermediários durante a reação química. Neste livro, estamos interessados somente nos reagentes e produtos finais e não nos produtos intermediários (apesar de esse aspecto ser muito importante no estudo detalhado dos processos de combustão).

Na maioria dos processos de combustão, o oxigênio é fornecido pelo ar e não como oxigênio puro. A composição do ar, em base molar, é aproximadamente 21% de oxigênio, 78% de nitrogênio, e 1% de argônio. Vamos admitir que o nitrogênio e o argônio não participem das reações químicas (exceto na dissociação que será considerada no Capítulo 16). No final da combustão, entretanto, eles estão à mesma temperatura dos demais produtos e, portanto, sofrem uma mudança de estado (considerando que a temperatura final dos produtos não é igual à inicial dos reagentes). É importante ressaltar que algumas reações químicas, entre o oxigênio e o nitrogênio, ocorrem nas câmaras dos motores de combustão interna (devido às altas temperaturas de reação). Isso provoca a poluição do ar com os óxidos de nitrogênio que estão presentes nos gases de escapamento dos motores.

O argônio é normalmente desprezado na solução dos problemas de combustão que envolvem o ar e, assim, o ar passa a ser considerado como sendo composto por 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio em volume. Quando esta hipótese é feita, o nitrogênio é algumas vezes chamado de *nitrogênio atmosférico*. O nitrogênio atmosférico apresenta um peso molecular de 28,16 (levando em conta o argônio), enquanto o nitrogênio puro apresenta peso molecular igual a 28,013. Essa distinção não será considerada neste texto. Consideraremos que os 79% da mistura sejam relativos a nitrogênio puro.

A hipótese de que o ar é constituído por 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, em base volumétrica, conduz à conclusão de que para cada mol de oxigênio estão envolvidos 79,0/21,0 = 3,76 mols de nitrogênio. Portanto, quando o oxigênio para a combustão do metano for fornecido pelo ar, temos

$$CH_4 + 2\ O_2 + 2(3{,}76)\ N_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O + 7{,}52\ N_2 \tag{15.2}$$

A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa do carbono, hidrogênio e quaisquer outros elementos do combustível que possam oxidar é chamada de ar teórico. Quando se consegue combustão completa dos reagentes com o ar teórico, os produtos resultantes não contêm oxigênio. A equação geral para a combustão de um hidrocarboneto com ar apresenta a seguinte forma:

$$C_xH_y + v_{O_2}(O_2 + 3{,}76\ N_2)\ \ v_{CO_2}CO_2 + v_{H_2O}H_2O + v_{N_2}N_2 \tag{15.3}$$

em que os coeficientes relativos às substâncias são conhecidos como os coeficientes estequiométricos. A conservação das espécies químicas nos fornece a quantidade de ar teórica. Assim,

$$\begin{aligned}
C:&\quad v_{CO_2} = x\\
H:&\quad 2v_{H_2O} = y\\
N_2:&\quad v_{N_2} = 3{,}76 \times v_{O_2}\\
O_2:&\quad v_{O_2} = v_{CO_2} + v_{H_2O}/2 = x + y/4
\end{aligned}$$

e o número total de kmols de ar para um kmol de combustível é

$$n_{ar} = v_{O_2} \times 4{,}76 = 4{,}76(x + y/4)$$

Essa quantidade é igual a 100% do ar teórico. Sabemos, experimentalmente, que a combustão completa não é alcançada, a menos que a quantidade de ar fornecida seja maior que a quantidade teórica necessária.

Dois parâmetros importantes, utilizados para expressar a relação entre o combustível e o ar, são a relação ar–combustível (designada por *AC*) e seu recíproco, a relação combustível–ar (designada por *CA*). Essas relações são comumente calculadas em base mássica, mas, algumas vezes, também são calculadas em base molar. Assim,

$$AC_{\text{mássica}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{comb}}} \tag{15.4}$$

$$AC_{\text{molar}} = \frac{n_{\text{ar}}}{n_{\text{comb}}} \tag{15.5}$$

Estas relações são vinculadas por meio das massas moleculares do ar e do combustível. Assim,

$$AC_{\text{mássica}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{comb}}} = \frac{n_{\text{ar}} M_{\text{ar}}}{n_{\text{comb}} M_{\text{comb}}} = AC_{\text{molar}} \frac{M_{\text{ar}}}{M_{\text{comb}}}$$

O subscrito *s* é utilizado para indicar que a relação se refere a 100% do ar teórico (também conhecido como ar estequiométrico). Também podemos representar a quantidade de ar realmente fornecida à reação em função da porcentagem de ar teórico ou por meio da relação de equivalência que é definida do seguinte modo:

$$\Phi = CA/CA_s = AC_s/AC \tag{15.6}$$

Note que é indiferente utilizarmos a base mássica ou a molar nessa definição, pois a porcentagem de ar teórico ou a razão de equivalência são ambas razões ar–combustível entre a quantidade estequiometricamente necessária e a de fato existente, sendo que as massas moleculares se cancelam

Assim, 150% de ar teórico significa que ar é fornecido numa quantidade uma vez e meia maior que a referente ao ar teórico (a relação de equivalência é igual a 2/3). A combustão completa do metano com 150% de ar teórico é escrita do seguinte modo:

$$\begin{gathered} CH_4 + 1{,}5 \times 2\ (O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow \\ CO_2 + 2\ H_2O + O_2 + 11{,}28\ N_2 \end{gathered} \tag{15.7}$$

A quantidade de ar de fato fornecida no processo pode ser também expressa em termos de porcentagem de ar em excesso. O excesso de ar é a quantidade de ar fornecido acima ou abaixo da quantidade estequiométrica necessária. Então, 150% de ar teórico são equivalentes a 50% de ar em excesso. Os termos *ar teórico*, *ar em excesso* e *razão de equivalência* são todos utilizados e dados como informações equivalentes sobre a mistura reacional de combustível e ar.

Quando a quantidade de ar fornecida é menor que a quantidade de ar teórico necessária, a combustão é dita incompleta. Se há somente uma pequena deficiência de ar, o resultado é que um pouco de carbono reage com o oxigênio para formar o monóxido de carbono (CO), em vez de dióxido de carbono (CO_2). Se a quantidade de ar fornecida for consideravelmente menor que a quantidade de ar teórico necessária, poderão existir também alguns hidrocarbonetos nos produtos de combustão.

Poderemos encontrar pequenas quantidades de monóxido de carbono nos produtos de combustão, mesmo se fornecermos um pouco de excesso de ar. A quantidade exata formada depende de diversos fatores, incluindo a mistura e a turbulência durante a combustão. Assim, a combustão do metano com 110% de ar teórico poderia ser expressa do seguinte modo:

$$\begin{gathered} CH_4 + 2(1{,}1)\ O_2 + 2(1{,}1)3{,}76\ N_2 \rightarrow \\ 0{,}95\ CO_2 + 0{,}05\ CO + 2\ H_2O + 0{,}225\ O_2 + 8{,}27\ N_2 \end{gathered} \tag{15.8}$$

Os próximos exemplos ilustram o material tratado nesta seção.

EXEMPLO 15.1

Calcule a relação ar–combustível teórica (estequiométrica) para a combustão do octano C_8H_{18}.

Solução:
A equação da combustão é

$$\begin{gathered} C_8H_{18} + 12{,}5\ O_2 + 12{,}5(3{,}76)\ N_2 \rightarrow \\ 8\ CO_2 + 9\ H_2O + 47{,}0\ N_2 \end{gathered}$$

A relação ar–combustível teórica em base molar é

$$AC_{\text{molar}} = \frac{12{,}5 + 47{,}0}{1} = 59{,}5 \text{ kmol de ar/kmol de comb.}$$

A relação ar–combustível teórica em base mássica pode ser encontrada introduzindo-se as massas moleculares do ar e do combustível.

$$AC_{\text{mássica}} = AC_{\text{molar}} \frac{M_{\text{ar}}}{M_{\text{comb}}} = 59{,}5 \frac{28{,}97}{114{,}2}$$
$$= 15{,}0 \text{ kg ar/kg de comb.}$$

EXEMPLO 15.2

Determine a análise molar dos produtos de combustão do octano C_8H_{18}, quando este é queimado com 200% de ar teórico, e o ponto de orvalho dos produtos. Admita que a pressão nos produtos de combustão seja igual a 0,1 MPa.

Solução:
A equação da combustão do octano com 200% de ar teórico é

$$C_8H_{18} + 12{,}5(2)\ O_2 + 12{,}5(2)(3{,}76)\ N_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 9\ H_2O + 12{,}5\ O_2 + 94{,}0\ N_2$$

Número total de kmols dos produtos:

$$8 + 9 + 12{,}5 + 94{,}0 = 123{,}5$$

Análise molar dos produtos:

CO_2	=	8/123,5	=	6,47%
H_2O	=	9/123,5	=	7,29%
O_2	=	12,5/123,5	=	10,12%
N_2	=	94/123,5	=	76,12%
				100,00%

A pressão parcial da água é 100(0,0729) = 7,29 kPa. A temperatura de saturação correspondente a essa pressão, que também é a temperatura do porto de orvalho, é 39,7 °C.
A água condensada a partir dos produtos de combustão comumente contém alguns gases dissolvidos e, portanto, pode ser corrosiva. Por essa razão, a temperatura dos produtos de combustão é normalmente mantida acima do ponto de orvalho até a descarga dos produtos na atmosfera.

EXEMPLO 15.3

O gás produzido na gaseificação de carvão betuminoso (ver Tabela 15.2) é queimado com 20% de excesso de ar. Calcule a relação ar–combustível nas bases volumétrica e mássica.

Solução:
Para calcular a quantidade do ar teórico necessária, escreveremos a equação da combustão para as substâncias combustíveis contidas em um kmol de combustível.

$$0{,}14\ H_2 + 0{,}070\ O_2 \rightarrow 0{,}14\ H_2O$$
$$0{,}27\ CO + 0{,}135\ O_2 \rightarrow 0{,}27\ CO_2$$
$$0{,}03\ CH_4 + \underline{0{,}060\ O_2} \rightarrow 0{,}03\ CO_2 + 0{,}06\ H_2O$$

	0,265	= kmol de O_2 necessários/kmol de comb.
–	0,006	= kmol de O_2 no comb./kmol de comb.
	0,259	= kmol de O_2 necessários/kmol de comb.

Assim, a equação completa para 1 kmol de combustível é

$$\overbrace{0{,}14\ H_2 + 0{,}27\ CO + 0{,}03\ CH_4 + 0{,}006\ O_2 + 0{,}509\ N_2 + 0{,}045\ CO_2}^{\text{combustível}}$$
$$+ \overbrace{0{,}259\ O_2 + 0{,}259(3{,}76)N_2}^{\text{ar}} \rightarrow 0{,}20\ H_2O + 0{,}345\ CO_2 + 1{,}482\ N_2 \left(\frac{\text{kmol de ar}}{\text{kmol de comb}}\right)_{\text{teórico}} = 0{,}259 \times \frac{1}{0{,}21} = 1{,}233$$

Se o ar e o combustível estiverem à mesma pressão e temperatura, esse valor também representa a relação entre o volume de ar e o volume de combustível. Para 20% de excesso de ar, a relação ar–combustível em base molar é igual a 1,2 × 1,233. Ou seja, a relação é igual a 1,48. A relação ar–combustível em massa é

$$AC_{\text{mássica}} = \frac{1{,}48(28{,}97)}{0{,}14(2) + 0{,}27(28) + 0{,}03(16) + 0{,}006(32) + 0{,}509(28) + 0{,}045(44)} = \frac{1{,}48(28{,}97)}{24{,}74} = 1{,}73 \text{ kg ar/kg comb.}$$

A análise dos produtos de combustão propicia um método bem simples para calcular a quantidade de ar realmente fornecida ao processo de combustão. Existem vários métodos experimentais para realizar essas análises. Alguns produzem resultados em uma base "seca", isto é, fornecem a análise fracionária de todos os componentes, exceto a água. Outros procedimentos experimentais dão resultados que incluem o vapor d'água. Nesta apresentação, não estamos preocupados em detalhar os instrumentos e os procedimentos experimentais, mas sim com a utilização correta de tais informações nas análises termodinâmicas das reações químicas. Os próximos exemplos ilustram como as análises dos produtos de combustão podem ser utilizadas para determinar a reação química e a composição do combustível.

O princípio básico utilizado para obter a relação real ar–combustível a partir da análise dos produtos de combustão é a conservação de massa de cada um dos elementos. Assim, podemos fazer um balanço do carbono, do hidrogênio, do oxigênio e do nitrogênio (e qualquer outro elemento que possa estar envolvido na reação) na transformação de reagentes em produtos. Além disso, sabemos que existe uma relação definida entre as quantidades de alguns desses elementos. Por exemplo, a relação entre o oxigênio e o nitrogênio do ar é fixa, bem como a relação entre o carbono e o hidrogênio do combustível (se ele é conhecido e formado por hidrocarbonetos).

EXEMPLO 15.4

Metano (CH_4) é queimado com ar atmosférico. A análise dos produtos de combustão, na base seca, é a seguinte:

CO_2	10,00%
O_2	2,37%
CO	0,53%
N_2	87,10%
	100,00%

Calcule a relação ar–combustível, a porcentagem de ar teórico e determine a equação da combustão.

Solução:

A solução consiste em escrever a equação da combustão para 100 kmol de produtos secos, introduzir os coeficientes para as quantidades desconhecidas e, a seguir, determiná-los.

Lembrando que a análise dos produtos é dada na base seca, podemos escrever

$$a\ CH_4 + b\ O_2 + c\ N_2 \rightarrow 10{,}0\ CO_2 + 0{,}53\ CO + 2{,}37\ O_2 + d\ H_2O + 87{,}1\ N_2$$

Um balanço, para cada um dos elementos envolvidos, nos possibilitará conhecer todos os coeficientes desconhecidos:

Balanço do nitrogênio:

$$c = 87{,}1$$

Como todo o nitrogênio é proveniente do ar,

$$c/b = 3{,}76 \Rightarrow b = 87{,}1/3{,}76 = 23{,}16$$

Balanço do carbono:

$$a = 10{,}00 + 0{,}53 = 10{,}53$$

Balanço do hidrogênio:

$$d = 2a = 21{,}06$$

Balanço do oxigênio:

Todos os coeficientes desconhecidos foram determinados e, nesse caso, o balanço de oxigênio fornece uma verificação da precisão. Assim, b também pode ser determinado a partir do balanço do oxigênio.

$$b = 10{,}00 + \frac{0{,}53}{2} + 2{,}37 + \frac{21{,}06}{2} = 23{,}16$$

Substituindo esses valores em a, b, c e d, temos:

$$10{,}53\ CH_4 + 23{,}16\ O_2 + 87{,}1\ N_2 \rightarrow 10{,}0\ CO_2 + 0{,}53\ CO + 2{,}37\ O_2 + 21{,}06\ H_2O + 87{,}1\ N_2$$

Dividindo os coeficientes da equação por 10,53 obtemos a equação da combustão por kmol de combustível.

$$CH_4 + 2{,}2\ O_2 + 8{,}27\ N_2 \rightarrow 0{,}95\ CO_2 + 0{,}05\ CO + 0{,}225\ O_2 + 2\ H_2O + 8{,}27\ N_2$$

A relação ar–combustível na base molar é

$$2{,}2 + 8{,}27 = 10{,}47 \text{ kmol de ar/kmol de comb.}$$

A relação ar–combustível na base mássica é encontrada pela introdução das massas moleculares.

$$AC_{\text{mássica}} = 10{,}47 \times 28{,}97/16{,}0 = 18{,}97 \text{ kg de ar/kg de comb.}$$

A relação ar–combustível teórica é encontrada escrevendo-se a equação da combustão para o ar teórico. Assim,

$$CH_4 + 2\ O_2 + 2(3{,}76)N_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O + 7{,}52\ N_2$$

$$AC_{\text{teórico}} = \frac{(2+7{,}52)28{,}97}{16{,}0} = 17{,}23 \text{ kg de ar/kg de comb.}$$

Assim, a porcentagem de ar teórico é igual a 18,97/17,23 = 110%.

EXEMPLO 15.5

Uma amostra seca de carvão proveniente de Jenkin, Kentucky, apresenta a seguinte análise elementar (base mássica):

Enxofre	0,6
Hidrogênio	5,7
Carbono	79,2
Oxigênio	10,0
Nitrogênio	1,5
Cinzas	3,0

Admitindo que esse carvão seja queimado com 30% de excesso de ar, calcule a relação ar–combustível em base mássica.

Solução:
Um modo de resolver esse problema é escrever a equação de combustão para cada elemento combustível por 100 kg de carvão. Primeiramente, vamos determinar a composição molar para 100 kg de combustível

kmol S/100 kg de comb. = 0,6/32 = 0,02
kmol H_2/100 kg de comb. = 5,7/2 = 2,85
kmol C/100 kg de comb. =79,2/12 = 6,60
kmol O_2/100 kg de comb. = 10/32 = 0,31
kmol N_2/100 kg de comb. = 1,5/28 = 0,05

Vamos agora escrever as equações de combustão para os elementos combustíveis. Isso nos permitirá calcular a quantidade teórica de oxigênio.

$$0{,}02\ S + 0{,}02\ O_2 \rightarrow 0{,}02\ SO_2$$
$$2{,}85\ H_2 + 1{,}42\ O_2 \rightarrow 2{,}85\ H_2O$$
$$6{,}60\ C + 6{,}60\ O_2 \rightarrow 6{,}60\ CO_2$$

8,04 kmol de O_2 neces./100 kg de comb.
– 0,31 kmol de O_2 no comb./100 kg de comb.
7,73 kmol de O_2 do ar/100 kg comb.

$$AC_{\text{teórico}} = \frac{[7{,}73 + 7{,}73(3{,}76)]28{,}97}{100}$$
$$= 10{,}63 \text{ kg de ar/kg de comb.}$$

Para 30% de excesso de ar, a relação ar–combustível é:

$$AC_{\text{mássica}} = 1{,}3 \times 10{,}63 = 13{,}82 \frac{\text{kg ar}}{\text{kg de comb.}}$$

QUESTÕES CONCEITUAIS

a. Quantos kmols de ar são necessários para queimar 1 kmol de carbono?
b. Se 1 kmol de hidrogênio (H_2) for queimado com 6 kmol de ar, qual é a razão ar–combustível em base molar e qual é a porcentagem teórica de ar?
c. Para uma razão teórica de ar de 110% na Equação 15.8, qual é a razão equivalente? A mistura está em excesso ou limitada?
d. Na maioria dos casos, os produtos de combustão saem acima do ponto de orvalho?

15.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Nos primeiros quatorze capítulos deste livro, consideramos que as substâncias sempre apresentavam composição fixa e nunca estavam envolvidas com mudanças de composição provocadas por reações químicas. Portanto, ao tratar de propriedades termodinâmicas, utilizávamos as tabelas de propriedades termodinâmicas para a substância considerada, e em cada uma dessas tabelas, as propriedades termodinâmicas eram dadas em relação a uma base arbitrária. Nas tabelas para vapor, por exemplo, a energia interna do líquido saturado a 0,01 °C é admitida nula. Esse procedimento é adequado para situações em que não está presente uma mudança de composição, porque estamos interessados nas mudanças das propriedades da substância considerada. Quando estávamos lidando com a questão de referência na Seção 14.10, notamos que, para uma dada substância (talvez um componente de uma mistura), estávamos livres para escolher o estado de referência, por exemplo, para um gás ideal hipotético, e prosseguir com cálculos consistentes desde esse estado até o estado real desejado. Notamos também que estávamos livres para escolher um valor para esse estado de referência sem acarretar em inconsistências nos cálculos efetuados devido a uma mudança de propriedade por uma reação química (que resultaria numa mudança na quantidade de uma determinada substância). Agora que a possibilidade de uma reação química será incluída, torna-se necessário escolher o estado de referência em uma base comum e consistente. Vamos admitir que o estado de referência seja definido pela temperatura de 25 °C e pressão de 0,1 MPa, e que nessa condição, as substâncias na fase vapor se comportem como gases ideais.

Considere o processo de combustão mostrado na Figura 15.3. Essa reação ideal envolve a combustão de carbono sólido com oxigênio gasoso (gás ideal), cada um deles entrando no volume de controle no estado de referência de 25 °C e 0,1 MPa. O dióxido de carbono (gás ideal) formado pela reação sai da câmara no estado de referência (25 °C e 0,1 MPa). Se a transferência

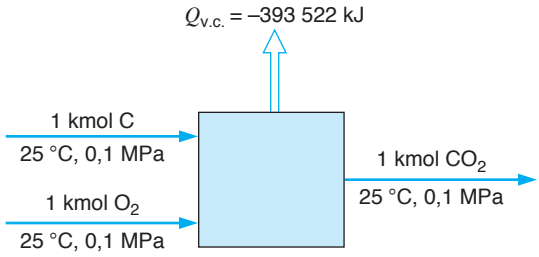


Figura 15.3
Exemplo de processo de combustão.

de calor fosse precisamente medida, seria igual a –393 522 kJ/kmol de CO_2 formado. A equação química desse processo é

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Aplicando a primeira lei a esse processo, temos

$$Q_{v.c.} + H_R = H_P \qquad (15.10)^1$$

em que os índices R e P referem-se, respectivamente, aos reagentes e produtos. Será conveniente escrever a primeira lei para tal processo da seguinte forma:

$$Q_{v.c.} + \sum_R n_e \bar{h}_e = \sum_P n_s \bar{h}_s \qquad (15.11)$$

em que as somatórias se referem, respectivamente, a todos os reagentes e a todos os produtos.

Assim, uma medida da transferência de calor nos fornece, realmente, a diferença entre a entalpia dos produtos e dos reagentes. Contudo, suponha que atribuamos o valor zero para a entalpia de todos os elementos a 25 °C e à pressão de 0, 1 MPa. Nesse caso, a entalpia dos reagentes é nula e

$$Q_{v.c.} + H_P = -\ 393\ 522 \text{ kJ/kmol}$$

A entalpia do CO_2, a 25 °C e à pressão de 0, 1 MPa (relativamente a essa base na qual a entalpia dos elementos é admitida nula), é chamada entalpia de formação. Designaremos essa entalpia pelo símbolo $\bar{h}_f^0$. Assim, para o CO_2,

$$\bar{h}_f^0 = -393\ 522 \text{ kJ/kmol}$$

A entalpia do CO_2 em qualquer outro estado, relativa a essa base em que a entalpia dos elementos é zero, seria encontrada pela soma da variação de entalpia entre esse estado (gás ideal a 25 °C, 0,1 MPa) e o estado dado com a entalpia de formação. Isto é, a entalpia a qualquer temperatura e pressão é dada por

$$\bar{h}_{T,P} = \left(\bar{h}_f^0\right)_{298;\ 0,1\ \text{MPa}} + \left(\Delta\bar{h}\right)_{298;\ 0,1\ \text{MPa} \rightarrow T,P} \qquad (15.12)$$

em que o segundo termo do lado direito da equação representa a diferença entre a entalpia em qualquer estado dado e a entalpia a 298 K e 0,1 MPa. Nós frequentemente deixaremos de lado os índices por pura conveniência.

O procedimento demonstrado para o CO_2 pode ser aplicado para qualquer outro composto.

A Tabela A.10 fornece os valores da entalpia de formação para algumas substâncias em kJ/kmol.

Mais três observações devem ser feitas em relação à entalpia de formação.

1. Demonstramos o conceito de entalpia de formação em função da medida do calor transferido numa reação química ideal em que o composto é formado a partir de seus elementos constituintes. Na realidade, a entalpia de formação é frequentemente determinada a partir da aplicação da termodinâmica estatística e utilizando dados espectroscópicos.
2. A justificativa para o procedimento de atribuir o valor zero para a entalpia dos elementos a 25 °C e 0,1 MPa está no fato de que, na ausência de reações nucleares, a massa de cada elemento numa reação química é conservada. Essa escolha do estado de referência não traz conflitos ou ambiguidades e é muito conveniente no estudo de reações químicas de um ponto de vista termodinâmico.
3. Em certos casos, um elemento ou um composto pode existir em mais de um estado a 25 °C, 0,1 MPa. O carbono, por exemplo, pode estar na forma de grafita ou diamante. Assim, torna-se essencial que o estado de referência esteja claramente identificado. Na Tabela A.10, a entalpia de formação da grafita é nula e a entalpia de cada substância que contém carbono é dada em relação a essa base. Outro exemplo é que o oxigênio pode existir na forma monoatômica, diatômica ou também como ozônio (O_3). O valor nulo para a entalpia de formação será escolhido para a forma que é quimicamente estável no estado de referência, que no caso do oxigênio é a forma diatômica. Cada uma das outras deve ter uma entalpia de formação consistente com a reação química de sua formação e da transferência de calor relativa à reação que produza aquela forma de oxigênio.

Observe que na Tabela A.10 são fornecidos dois valores para a entalpia de formação da água; um para água líquida e outro para água vapor (gás ideal) e ambos estão referidos a 25 °C e 0,1 MPa. É conveniente utilizar a referência de gás ideal em conjunto com a tabela de variações de propriedades fornecida na Ta-

[1] Optamos por seguir a enumeração da edição original, na qual não consta a Equação 15.9 (N.E.).

bela A. 9 e utilizar a referência de líquido real em conjunto com as variações nas propriedades de gases reais (como mostrado nas tabelas de vapor, Tabela B.1). As propriedades de líquido real, no estado de referência, são obtidas por meio da referência de gás ideal hipotético e seguindo o procedimento de cálculo descrito na Seção 14.10. O mesmo procedimento pode ser adotado para outras substâncias que tenham uma pressão de saturação menor que 0,1 MPa na temperatura de referência (25 °C).

Frequentemente os estudantes se atrapalham com o sinal "menos" quando a entalpia de formação é negativa. Por exemplo, a entalpia de formação do CO_2 é negativa. Isso é bastante evidente porque a transferência de calor é negativa durante a reação química em regime permanente e as entalpias de formação do carbono e do oxigênio apresentam valores nulos. Isso é análogo à situação que teríamos se, nas tabelas de vapor, a entalpia do vapor saturado fosse zero à pressão de 0,1 MPa. Desse modo, a entalpia do líquido seria negativa e simplesmente usaríamos o valor negativo na solução dos problemas.

15.4 APLICAÇÃO DA PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS REAGENTES

A entalpia de formação é fundamental na aplicação da primeira lei da termodinâmica em sistemas reagentes, pois possibilita que as entalpias de substâncias diferentes possam ser somadas ou subtraídas (contanto que elas sejam relativas à mesma base).

Em tais problemas escreveremos a primeira lei para um processo em regime permanente na seguinte forma

$$Q_{\text{v.c.}} + H_R = W_{\text{v.c.}} + H_P$$

ou

$$Q_{\text{v.c.}} + \sum_R n_e \bar{h}_e = W_{\text{v.c.}} + \sum_P n_s \bar{h}_s$$

em que os índices R e P se referem, respectivamente, aos reagentes e aos produtos. Em cada problema é necessário escolher uma base de cálculo para a solução. Normalmente, esses cálculos são efetuados considerando-se um kmol de combustível.

EXEMPLO 15.6

Considere o processo que ocorre em regime permanente numa câmara de combustão que é alimentada com metano. A reação química que ocorre na câmara é:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O\ (l)$$

Os reagentes e os produtos estão a uma pressão total de 0,1 MPa e a 25 °C. Determine a quantidade de calor transferida por kmol de combustível que entra na câmara de combustão.

Volume de controle: Câmara de combustão.
Estado na entrada: P e T conhecidas; estado determinado.
Estado na saída: P e T conhecidas; estado determinado.
Processo: Regime permanente com combustão.
Modelo: Três gases ideais, água líquida real.

Análise:
Primeira lei:

$$Q_{\text{v.c.}} + \sum_R n_e \bar{h}_e = W_{\text{v.c.}} + \sum_P n_s \bar{h}_s$$

Solução:
Utilizando os valores da Tabela A.10,

$$\sum_R n_e \bar{h}_e = \left(\bar{h}_f^0\right)_{CH_4} = -74\ 873 \text{ kJ}$$

$$\sum_P n_s \bar{h}_s = \left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + 2\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O(l)}$$

$$= -393\ 522 + 2(-285\ 830) = -965\ 182 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{v.c.}} = -965\ 182 - (-74\ 873) = -890\ 309 \text{ kJ}$$

Na maioria dos casos, entretanto, os reagentes e os produtos de uma reação química não estão a 25 °C e à pressão de 0,1 MPa (o estado no qual a entalpia de formação normalmente é fornecida). Portanto, é necessário conhecer a variação de entalpia entre esse estado de referência e o estado dado. No caso de um sólido ou líquido, a variação de entalpia pode, frequentemente, ser retirada de uma tabela termodinâmica ou a partir da utilização de calores específicos. No caso de gases, essa variação de entalpia pode geralmente ser calculada por um dos seguintes procedimentos.

1. Admita que o gás se comporte como um gás ideal entre o estado de referência (25 °C, 0,1 MPa) e o estado dado. Nesse caso, a entalpia é uma função exclusiva da temperatura e pode ser encontrada utilizando-se uma equação para

o calor específico a pressão constante ou uma tabela de entalpia em função da temperatura (que admite o comportamento de gás ideal). A Tabela A.6 fornece diversas equações para $\bar{C}_{p0}$ e a Tabela A.9 fornece valores de $(\bar{h}^0 - \bar{h}^0_{298})$, em kJ/kmol, para várias substâncias. Note que essa diferença é o $\Delta\bar{h}$ da Equação 15.12 ($\bar{h}^0_{298}$ se refere a 25 °C ou 298,15 K e é escrito desse modo por simplicidade). O sobrescrito "0" é utilizado para designar que essa entalpia é referente à pressão de 0,1 MPa e é calculada a partir da hipótese de que o gás se comporta como um gás ideal, ou seja, é a entalpia no estado padrão.

2. Se estiver disponível uma tabela de propriedades termodinâmicas, $\Delta\bar{h}$ pode ser obtido diretamente nessa tabela se o estado de referência para o comportamento de uma substância real está sendo usado, tal como foi descrito anteriormente para a água líquida. Se o estado de referência de um gás ideal hipotético está sendo usado e se deseja utilizar as tabelas, torna-se necessário fazer correções nas propriedades da substância real nesse estado.
3. Se o desvio do comportamento do gás em relação ao dos gases ideais for significativo e não existindo disponibilidade de tabelas de propriedades termodinâmicas, o valor de $\Delta\bar{h}$ pode ser encontrado a partir dos diagramas generalizados e dos valores para $\bar{C}_{p0}$ ou $\Delta\bar{h}$ à pressão de 0,1 MPa.

Assim, a forma geral da primeira lei adequada para a descrição dos processos em regime permanente, com variações desprezíveis de energia cinética e potencial e que apresentam reações químicas é

$$Q_{\text{v.c.}} + \sum_R n_e\left(\bar{h}^0_f + \Delta\bar{h}\right)_e = W_{\text{v.c.}} + \sum_P n_s\left(\bar{h}^0_f + \Delta\bar{h}\right)_s \tag{15.13}$$

EXEMPLO 15.7

Calcule a entalpia da água (por kmol) a 3,5 MPa, 300 °C em relação ao estado definido por T = 25 °C e P = 0,1 MPa (estado padrão). Utilize os seguintes procedimentos:

1. Admitindo que o vapor se comporte como um gás ideal e com os valores de $\bar{C}_{p0}$ fornecidos pela Tabela A.6.
2. Admitindo que o vapor se comporte como um gás ideal e com valor de $\Delta\bar{h}$ fornecido pela Tabela A.9.
3. Utilizando as tabelas de vapor.
4. Utilizando o procedimento 2, quando aplicável, e os diagramas generalizados.

Solução:
Temos que para cada um desses procedimentos

$$\bar{h}_{T,P} = \left(\bar{h}^0_f + \Delta\bar{h}\right)$$

A única diferença está no procedimento utilizado para calcular $\Delta\bar{h}$. Da Tabela A.10, observamos que

$$\left(\bar{h}^0_f\right)_{H_2O(g)} = -241\ 826 \text{ kJ/kmol}$$

1. Utilizando a equação do calor específico para água fornecida na Tabela A.6,

   C_{p0} = 1,79 + 0,107θ + 0,586θ^2 – 0,20θ^3 kJ/kg K

   em que $\theta = T/1000$.

   O calor específico na temperatura média

   $$T_{\text{média}} = \frac{298{,}15 + 573{,}15}{2} = 435{,}65 \text{ K}$$

   é

   C_{p0} = 1,79 + 0,107(0,43565) + 0,586(0,43565)^2 – 0,20(0,43565)^3 = 1,9313 kJ/kg K

   Assim,

   $$\Delta\bar{h} = MC_{p0}\Delta T$$
   $$= 18{,}015 \times 1{,}9313 \times (573{,}15 - 298{,}15)$$
   $$= 9568 \text{ kJ/kmol}$$
   $$\bar{h}_{T,P} = -241\ 826 + 9568 = -232\ 258 \text{ kJ/kmol}$$

2. Utilizando a Tabela A.9, para $H_2O(g)$,

   $$\Delta\bar{h} = 9539 \text{ kJ/kmol}$$
   $$\bar{h}_{T,P} = -241\ 826 + 9539 = -232\ 287 \text{ kJ/kmol}$$

3. Utilizando as tabelas de vapor. Podemos utilizar tanto o estado líquido quanto o vapor como referência.

   Assim, para o líquido,

   $$\Delta\bar{h} = 18{,}015(2977{,}5 - 104{,}9) = 51\ 750 \text{ kJ/kmol}$$
   $$\bar{h}_{T,P} = -285\ 830 + 51750 = -234\ 080 \text{ kJ/kmol}$$

   para o vapor,

   $$\Delta\bar{h} = 18{,}015(2977{,}5 - 2547{,}2) = 7752 \text{ kJ/kmol}$$
   $$\bar{h}_{T,P} = -241\ 826 + 7752 = -234\ 074 \text{ kJ/kmol}$$

A pequena diferença entre os valores calculados é devida ao uso da entalpia de vapor saturado a 25 °C (que se aproxima de um gás ideal) no cálculo de $\Delta\bar{h}$.

4. É interessante adotar a notação introduzida no Capítulo 14 quando utilizamos os diagramas generalizados. Desse modo,

$$\bar{h}_{T,P} = \bar{h}_f^0 - \left(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2\right) + \left(\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*\right) + \left(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1\right)$$

em que o índice 2 se refere ao estado a 3,5 MPa e 300 °C e o índice 1 ao estado a 0,1 MPa e 25 °C. Da parte 2,

$$(\bar{h}_2 - \bar{h}_1^*) = 9539 \text{ kJ/kmol},$$

$$\left(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1\right) = 0 \quad \text{(estado de referência, gás ideal)}$$

$$P_{r2} = \frac{3,5}{22,09} = 0,158 \qquad T_{r2} = \frac{573,2}{647,3} = 0,886$$

Do diagrama de entalpia generalizado, Figura D.2,

$$\frac{\bar{h}_2^* - \bar{h}_2}{\bar{R}T_c} = 0,21 \quad \Rightarrow$$

$$\bar{h}_2^* - \bar{h}_2 = 0,21 \times 8,3145 \times 647,3 = 1130 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{T\ P} = -241\ 826 - 1130 + 9539 = -233\ 417 \text{ kJ/kmol}$$

Note que se o programa é utilizado com a consideração da correção pelo fator acêntrico (valor da Tabela D.4), como discutido na Seção 14.7, a correção da entalpia encontrada é de 0,298 em vez de 0,21 e a entalpia é então –233 996 kJ/kmol, que é consideravelmente próxima ao valor encontrado pelas tabelas de vapor no procedimento 3 anterior, que é o valor mais exato.

O método a ser utilizado num dado problema é função dos dados disponíveis para a substância em questão.

EXEMPLO 15.8

Uma pequena turbina a gás utiliza C_8H_{18} (l) como combustível e 400% de ar teórico. O ar e o combustível entram na turbina a 25 °C e os produtos da combustão saem a 900 K. A potência da turbina e o consumo de combustível foram medidos e o consumo específico de combustível encontrado foi igual a 0,25 kg/s por MW de potência gerada. Determine a quantidade de calor transferida da turbina por kmol de combustível. Admita que a combustão seja completa.

Volume de controle: Turbina a gás.
Estado na entrada: T conhecida no combustível e no ar.
Estado de saída: T conhecida nos produtos de combustão.
Processo: Regime permanente com combustão.
Modelo: Todos os gases serão modelados como ideais, Tabela A.9; octano líquido, Tabela A.10.

Análise:

A equação da combustão é

$$C_8H_{18}(l) + 4(12,5)\ O_2 + 4(12,5)(3,76)\ N_2 \rightarrow$$
$$8\ CO_2 + 9\ H_2O + 37,5\ O_2 + 188,0\ N_2$$

Primeira lei da termodinâmica:

$$Q_{\text{v.c.}} + \sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e = W_{\text{v.c.}} + \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$

Solução:

Como o ar é composto por elementos e está a 25 °C, a entalpia dos reagentes é igual à do combustível.

$$\sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e = \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_8H_{18}(l)} = -250\ 105 \text{ kJ/kmol}$$

Considerando os produtos

$$\begin{aligned}\sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s &= n_{CO_2}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{CO_2} \\ &+ n_{H_2O}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{H_2O} + n_{O_2}\left(\Delta\bar{h}\right)_{O_2} \\ &+ n_{N_2}\left(\Delta\bar{h}\right)_{N_2} \\ &= 8\left(-393\ 522 + 28\ 030\right) \\ &+ 9\left(-241\ 826 + 21\ 937\right) \\ &+ 37,5\left(19\ 241\right) + 188\left(18\ 225\right) \\ &= -755\ 476 \text{ kJ/kmol de comb.}\end{aligned}$$

$$W_{\text{v.c.}} = \frac{1000 \text{ kJ/s}}{0,25 \text{ kg/s}} \times \frac{114,23 \text{ kg}}{\text{kmol}}$$
$$= 456\ 920 \text{ kJ/kmol de comb.}$$

Portanto, da primeira lei,

$$Q_{\text{v.c.}} = 755\ 476 + 456\ 920 - (-250\ 105)$$
$$= -48\ 451 \text{ kJ/kmol de combustível}$$

EXEMPLO 15.9

Uma mistura de 1 kmol de eteno[2] gasoso e 3 kmol de oxigênio a 25 °C reage, a volume constante, num reator. Calor é transferido até que a temperatura dos produtos atinja 600 K. Determine a quantidade de calor transferida do reator.

Sistema: Reator com volume constante.
Estado inicial: T conhecida.
Estado final: T conhecida.
Processo: Volume constante.
Modelo: Mistura de gases ideais, Tabelas A.9 e A.10.

Análise:
A reação química é

$$C_2H_4 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O(g)$$

Primeira lei:

$$Q + U_R = U_P$$

$$Q + \sum_R n\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - \bar{R}T\right) = \sum_P n\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - \bar{R}T\right)$$

Solução:
Utilizando os valores das Tabelas A.9 e A.10,

$$\sum_R n\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - \bar{R}T\right) = \left(\bar{h}_f^0 - \bar{R}T\right)_{C_2H_4} - n_{O_2}\left(\bar{R}T\right)_{O_2}$$
$$= \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_2H_4} - 4\bar{R}T$$
$$= 52\ 467 - 4 \times 8{,}3145 \times 298{,}2$$
$$= 42\ 550 \text{ kJ}$$

$$\sum_P n\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - \bar{R}T\right) = 2\left[\left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + \Delta\bar{h}_{CO_2}\right]$$
$$+2\left[\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O\,(v)} + \Delta\bar{h}_{H_2O\,(v)}\right] - 4\bar{R}T$$
$$= 2\left(-393\ 522 + 12\ 906\right)$$
$$+2\left(-241\ 826 + 10\ 499\right)$$
$$-4 \times 8{,}3145 \times 600$$
$$= -1\ 243\ 841 \text{ kJ}$$

Portanto,

$$Q = -\ 124\ 3841 - 42\ 550 = -\ 1\ 286\ 391 \text{ kJ}$$

No caso de misturas de gases reais, um método pseudocrítico como a regra de Kay, Equação 14.83, pode ser utilizado para avaliar a contribuição da não idealidade do gás na entalpia e, consequentemente, na temperatura e na pressão da mistura. Esse valor deve ser adicionado à entalpia da mistura de gases ideais como no procedimento desenvolvido na Seção 14.10.

15.5 ENTALPIA, ENERGIA INTERNA DE COMBUSTÃO E CALOR DE REAÇÃO

A entalpia de combustão, h_{RP}, é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre combustão completa a uma dada temperatura e pressão. Isto é,

$$\bar{h}_{RP} = H_P - H_R$$
$$\bar{h}_{RP} = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s - \sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e \quad (15.14)$$

Normalmente, a entalpia de combustão é expressa por unidade de massa ou mol de combustível, tal como por kg de combustível (h_{RP}) ou por kmol de combustível ($\bar{h}_{RP}$).

A entalpia de formação é fixa. Assim, podemos considerar que ela é composta pelos termos

$$H = H^0 + \Delta H$$

na qual

$$H_R^0 = \sum_R n_i \bar{h}_{fi}^0 \qquad H_R = \sum_R n_i \Delta\bar{h}_i$$

e

$$H_P^0 = \sum_P n_i \bar{h}_{fi}^0 \qquad H_P = \sum_P n_i \Delta\bar{h}_i$$

A diferença entre a entalpia dos produtos e a dos reagentes pode ser reescrita na forma

$$H_P - H_R = H_P^0 - H_R^0 + \Delta H_P - \Delta H_R$$
$$= \bar{h}_{RP0} + \Delta H_P - \Delta H_R \quad (15.15)$$

Observe que a diferença de entalpias é função da entalpia de combustão no estado de referência $\bar{h}_{RP0}$ e das variações de entalpia dos produtos ΔH_p e dos reagentes ΔH_R. Essas variações são nulas quando os produtos e os reagentes estão no estado de referência.

As tabelas de entalpia de combustão normalmente apresentam valores de entalpia referentes à temperatura de 25 °C e à pressão de 0,1 MPa. A Tabela 15.3 fornece a entalpia de combustão de alguns combustíveis constituídos por hidrocarbonetos nessa temperatura e pressão, e nós a designaremos por h_{RP0}.

[2] Eteno é o mesmo que etileno (N.T.).

A energia interna de combustão é definida de modo análogo.

$$\bar{u}_{RP} = U_P - U_R$$
$$\bar{u}_{RP} = \sum_P n_i \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - P\bar{v}\right)_s - \sum_R n_i \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - P\bar{v}\right)_e \quad (15.16)$$

Quando todos os constituintes gasosos puderem ser considerados como gases ideais e o volume dos constituintes líquidos e sólidos for desprezível em relação ao volume dos constituintes gasosos, a relação para $\bar{u}_{RP}$ fica reduzida a

$$\bar{u}_{RP} = \bar{h}_{RP} - \bar{R}T\left(n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}}\right) \quad (15.17)$$

TABELA 15.3
Entalpia de combustão, em kJ/kg, para alguns hidrocarbonetos (HC) a 25 °C

		Água líquida nos produtos		Vapor d'água nos produtos	
Hidrocarboneto	**Fórmula**	**HC Líq.**	**HC Gás**	**HC Líq.**	**HC Gás**
Parafínicos	C_nH_{2n+2}				
Metano	CH_4		–55 496		–50 010
Etano	C_2H_6		–51 875		–47 484
Propano	C_3H_8	–49 973	–50 343	–45 982	–46 352
n–Butano	C_4H_{10}	–49 130	–49 500	–45 344	–45 714
n–Pentano	C_5H_{12}	–48 643	–49 011	–44 983	–45 351
n–Hexano	C_6H_{14}	–48 308	–48 676	–44 733	–45 101
n–Heptano	C_7H_{16}	–48 071	–48 436	–44 557	–44 922
n–Octano	C_8H_{18}	–47 893	–48 256	–44 425	–44 788
n–Decano	$C_{10}H_{22}$	–47 641	–48 000	–44 239	–44 598
n–Duodecano	$C_{12}H_{26}$	–47 470	–47 828	–44 109	–44 467
n–Cetano	$C_{16}H_{34}$	–47 300	–47 658	–44 000	–44 358
Olefínicos	C_nH_{2n}				
Eteno	C_2H_4		–50 296		–47 158
Propeno	C_3H_6		–48 917		–45 780
Buteno	C_4H_8		–48 453		–45 316
Penteno	C_5H_{10}		–48 134		–44 996
Hexeno	C_6H_{12}		–47 937		–44 800
Hepteno	C_7H_{14}		–47 800		–44 662
Octeno	C_8H_{16}		–47 693		–44 556
Noneno	C_9H_{18}		–47 612		–44 475
Deceno	$C_{10}H_{20}$		–47 547		–44 410
Alquilbenzênicos	$C_{6+n}H_{6+2n}$				
Benzeno	C_6H_6	–41 831	–42 266	–40 141	–40 576
Metilbenzeno	C_7H_8	–42 437	–42 847	–40 527	–40 937
Etilbenzeno	C_8H_{10}	–42 997	–43 395	–40 924	–41 322
Propilbenzeno	C_9H_{12}	–43 416	–43 800	–41 219	–41 603
Butilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	–43 748	–44 123	–41 453	–41 828
Outras Substâncias					
Gasolina	C_7H_{17}	–48 201	–48 582	–44 506	–44 886
Diesel	$C_{14,4}H_{24,9}$	–45 700	–46 074	–42 934	–43 308
Metanol	CH_3OH	–22 657	–23 840	–19 910	–21 093
Etanol	C_2H_5OH	–29 676	–30 596	–26 811	–27 731
Nitrometano	CH_3NO_2	–11 618	–12 247	–10 537	–11 165
Fenol	C_6H_5OH	–32 520	–33 176	–31 117	–31 774
Hidrogênio	H_2		–141 781		–119 953
Combustível de Jato JP8	$C_{13}H_{23,8}$	–45 707	–46 087	–42 800	–43 180

Frequentemente, são utilizados os termos poder calorífico ou calor de reação. Eles representam a quantidade de calor transferida da câmara durante a combustão ou reação a temperatura constante. No caso de pressão constante, ou processo em regime permanente, concluímos, pela primeira lei da termodinâmica, que eles são iguais à entalpia de combustão com o sinal contrário. Por esse motivo, a quantidade de calor transferida é, algumas vezes, chamada de *poder calorífico a pressão constante*.

No caso de um processo a volume constante, a quantidade de calor transferida é igual à energia interna de combustão com sinal contrário e isso é algumas vezes designado como *poder calorífico a volume constante*.

Junto com o termo *poder calorífico*, são usados os termos *superior* e *inferior*. O poder calorífico superior é a quantidade de calor transferida com a água presente nos produtos de combustão no estado líquido. Já o poder calorífico inferior é a quantidade de calor transferida com a água presente nos produtos de combustão no estado vapor[3].

EXEMPLO 15.10

Calcule a entalpia de combustão do propano a 25 °C, por kg e por kmol de propano, nas seguintes condições:

1. Propano líquido com água líquida nos produtos.
2. Propano líquido com vapor d'água nos produtos.
3. Propano gasoso com água líquida nos produtos.
4. Propano gasoso com vapor d'água nos produtos.

Este exemplo mostra como a entalpia de combustão pode ser determinada a partir das entalpias de formação. A entalpia de vaporização do propano é igual a 370 kJ/kg.

Análise e solução:
A equação básica da combustão é

$$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Da Tabela A.10,

$\left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(g)} = -103\ 900$ kJ/kmol. Assim,

$$\left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(l)} = -103\ 900 - 44{,}097(370) = -120\ 216 \text{ kJ/kmol}$$

1. Propano líquido e água líquida nos produtos:

$$\bar{h}_{RP0} = 3\left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + 4\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O(l)} - \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(l)}$$
$$= 3(-393\ 522) + 4(-285\ 830) - (-120\ 216)$$
$$= -2\ 203\ 670 \text{ kJ/kmol} \Rightarrow -\frac{2\ 203\ 670}{44{,}097}$$
$$= -49\ 973 \text{ kJ/kg}$$

Assim, o poder calorífico superior do propano líquido é igual a 49 973 kJ/kg.

2. Propano líquido e vapor d'água nos produtos:

$$\bar{h}_{RP_0} = 3\left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + 4\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O(v)} - \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(l)}$$
$$= 3(-393\ 522) + 4(-241\ 826) - = -120\ 216$$
$$= -2\ 027\ 654 \text{ kJ/kmol} \Rightarrow -\frac{2\ 027\ 654}{44{,}097}$$
$$= -45\ 982 \text{ kJ/kg}$$

O poder calorífico inferior do propano líquido é 45 982 kJ/kg.

3. Propano gasoso e água líquida nos produtos:

$$\bar{h}_{RP_0} = 3\left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + 4\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O(l)} - \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(g)}$$
$$= 3(-393\ 522) + 4(-285\ 830) - (-103\ 900)$$
$$= -2\ 219\ 986 \text{ kJ/kmol} \Rightarrow -\frac{2\ 219\ 986}{44{,}097}$$
$$= -50\ 343 \text{ kJ/kg}$$

O poder calorífico superior do propano gasoso é 50 343 kJ/kg.

4. Propano gasoso e vapor d'água nos produtos:

$$\bar{h}_{RP_0} = 3\left(\bar{h}_f^0\right)_{CO_2} + 4\left(\bar{h}_f^0\right)_{H_2O(v)} - \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_3H_8(g)}$$
$$= 3(-393\ 522) + 4(-241\ 826) - (-103\ 900)$$
$$= -2\ 043\ 970 \text{ kJ/kmol} \Rightarrow -\frac{2\ 043\ 970}{44{,}097}$$
$$= -46\ 352 \text{ kJ/kg}$$

O poder calorífico inferior do propano gasoso é 46 352 kJ/kg.

Note que os valores dos poderes caloríficos calculados neste exemplo são próximos dos apresentados na Tabela 15.3.

[3] Em inglês, as siglas HHV ("high heating value") e LHV ("low heating value") designam os poderes caloríficos superior e inferior, respectivamente (N.T.).

EXEMPLO 15.11

Calcule a entalpia de combustão do propano gasoso a 500 K (a essa temperatura, a água formada na combustão estará na fase vapor). Este exemplo demonstrará como a entalpia de combustão do propano varia com a temperatura. O calor específico médio a pressão constante do propano entre 25 °C e 500 K é igual a 2,1 kJ/kg K.

Análise:
A equação de combustão é

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O(v)$$

A entalpia de combustão é dada pela Equação 15.13. Assim,

$$\left(\bar{h}_{RP}\right)_T = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s - \sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e$$

Solução:

$$\bar{h}_{R_{500}} = \left[\bar{h}_f^0 + \bar{C}_{p\ \text{med}}\left(\Delta T\right)\right]_{C_3H_8(g)} + n_{O_2}\left(\Delta\bar{h}\right)_{O_2}$$

$$= -103\ 900 + 2{,}1 \times 44{,}097(500 - 298{,}2) + 5(6086)$$

$$= -54\ 783\ \text{kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{P_{500}} = n_{CO_2}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{CO_2} + n_{H_2O}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{H_2O}$$

$$= 3(-393\ 522 + 8305) + 4(-241\ 826 + 6922)$$

$$= -2\ 095\ 267\ \text{kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{RP_{500}} = -2\ 095\ 267 - (-54\ 783) = -2\ 040\ 484\ \text{kJ/kmol}$$

$$h_{RP_{500}} = \frac{-2\ 040\ 484}{44{,}097} = -46\ 273\ \text{kJ/kg}$$

A entalpia de combustão calculada é próxima daquela avaliada a 25 °C (– 46.352 kJ/kg).
Este problema também poderia ser resolvido, utilizando-se o valor da entalpia de combustão avaliado a 25 °C. Desse modo,

$$\bar{h}_{RP_{500}} = \left(H_P\right)_{500} - \left(H_R\right)_{500}\ c$$

$$= n_{CO_2}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{CO_2} + n_{H_2O}\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{H_2O}$$

$$-\left[\bar{h}_f^0 + \bar{C}_{p\ \text{med.}}\left(\Delta T\right)\right]_{C_3H_8(g)} - n_{O_2}\left(\Delta\bar{h}\right)_{O_2}$$

$$\bar{h}_{RP_{500}} = \bar{h}_{RP_0} + n_{CO_2}(\Delta\bar{h})_{CO_2} + n_{H_2O}(\Delta\bar{h})_{H_2O}$$

$$-\bar{C}_{p\ \text{med.}}\left(\Delta T\right)_{C_3H_8(g)} - n_{O_2}\left(\Delta\bar{h}\right)_{O_2}$$

$$\bar{h}_{RP_{500}} = -46\ 352 \times 44{,}097 + 3(8305) + 4(6922)$$

$$-2{,}1 \times 44{,}097(500 - 298{,}2) - 5(6086)$$

$$= -2\ 040\ 499\ \text{kJ/kmol}$$

$$h_{RP_{500}} = \frac{-2\ 040\ 499}{44{,}097} = -46\ 273\ \text{kJ/kg}$$

15.6 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

Considere um processo de combustão que ocorre adiabaticamente e sem envolver trabalho ou variações de energia cinética ou potencial. Para esse processo, a temperatura atingida pelos produtos é chamada de temperatura adiabática de chama. Como admitimos que o trabalho no processo é nulo e que as variações de energia cinética ou potencial são nulas, essa é a máxima temperatura que pode ser atingida pelos produtos, porque qualquer transferência de calor no processo e qualquer combustão incompleta contribuiria para a diminuição da temperatura dos produtos.

A máxima temperatura adiabática de chama atingida para um dado combustível e certo estado dos reagentes (P e T) ocorre quando a mistura é estequiométrica. A temperatura adiabática de chama pode ser controlada pela quantidade de excesso de ar que é utilizada. Isso é importante, por exemplo, nas turbinas a gás, em que a temperatura máxima admissível é determinada por considerações metalúrgicas. Assim, é essencial realizar um controle rigoroso da temperatura dos produtos de combustão nessa aplicação.

O Exemplo 15.12 mostra como a temperatura adiabática de chama pode ser calculada. A dissociação que ocorre nos produtos da combustão, que exerce uma influência significativa na temperatura adiabática da chama, será considerada no próximo capítulo.

EXEMPLO 15.12

Octano líquido a 25 °C é queimado, em regime permanente, com 400% de ar teórico a 25 °C numa câmara de combustão. Determine a temperatura adiabática de chama.

Volume de controle: Câmara de combustão.
Estado de entrada: T conhecida do combustível e do ar.
Processo: Regime permanente com combustão.
Modelo: Gases ideais, Tabela A.9; octano líquido, Tabela A.10.

Análise:
A reação é

$$C_8H_{18}(l) + 4(12{,}5)O_2 + 4(12{,}5)(3{,}76)N_2 \rightarrow$$
$$8\ CO_2 + 9\ H_2O(g) + 37{,}5\ O_2 + 188{,}0\ N_2$$

Primeira lei: Como o processo é adiabático,

$$H_R = H_P$$
$$\sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$

em que $\Delta\bar{h}_s$ se refere a cada constituinte, nos produtos, à temperatura adiabática de chama.

Solução:
Das Tabelas A.9 e A.10,

$$H_R = \sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_e = \left(\bar{h}_f^0\right)_{C_8H_{18}(l)}$$
$$= -250\ 105 \text{ kJ/kmol de comb.}$$
$$H_P = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$
$$= 8\left(-393\ 522 + \Delta\bar{h}_{CO_2}\right) + 9\left(-241\ 826 + \Delta\bar{h}_{H_2O}\right.$$
$$+ 37{,}5\Delta\bar{h}_{O_2} + 188{,}0\Delta\bar{h}_{N_2}$$

A temperatura dos produtos é encontrada, resolvendo-se essa equação por tentativas. Admitamos:

$$T_P = 900 \text{ K}$$
$$H_P = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$
$$= 8\left(-393\ 522 + 28\ 030\right) + 9\left(-241\ 826 + 21\ 892\right)$$
$$+ 37{,}5\left(19\ 249\right) + 188{,}0\left(18\ 222\right)$$
$$= -755\ 769 \text{ kJ/kmol de comb.}$$

Admitamos:

$$T_P = 1000 \text{ K}$$
$$H_P = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$
$$= 8(-393\ 522 + 33\ 400) + 9(-241\ 826 + 25\ 956)$$
$$+ 37{,}5(22\ 710) + 188{,}0(21\ 461)$$
$$= 62\ 487 \text{ kJ/kmol de comb.}$$

Como $H_P = H_R = -\ 250\ 105$ kJ/kmol encontramos, por interpolação, que a temperatura adiabática de chama é 961,8 K. O resultado apresentado não é exato porque a dependência da entalpia de gás ideal dos produtos com relação à temperatura não é exatamente linear.

QUESTÕES CONCEITUAIS

e. Como a entalpia de combustão de um combustível se relaciona com sua entalpia de formação?
f. Quais são os poderes caloríficos superior e inferior do n-butano?
g. Qual é o valor de h_{lv} para o n-octano?
h. O que acontece com a temperatura adiabática de chama quando a queima é feita abaixo ou acima da proporção estequiométrica?

15.7 TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA E ENTROPIA ABSOLUTA

Ao analisar as reações químicas utilizando a segunda lei da termodinâmica, enfrentamos o mesmo problema que tivemos em aplicar a primeira lei às reações, ou seja, qual é o referencial que devemos utilizar para a entropia das várias substâncias? Essa questão nos leva diretamente à consideração da terceira lei da termodinâmica.

A terceira lei da termodinâmica foi formulada no início do século XX. O trabalho inicial foi feito, principalmente, por W. H. Nernst (1864-1941) e Max Planck (1858-1947). Essa lei trata da entropia de substâncias à temperatura zero absoluto e em essência estabelece que a entropia de um cristal perfeito é zero à temperatura zero absoluto. De um ponto de vista estatístico, isso significa que a estrutura do cristal é tal que apresenta o grau máximo de ordem. Além disso, como a temperatura é zero absoluto temos que a energia térmica é mínima. Essas considerações indicam que: se uma substância não apresenta estrutura cristalina perfeita no zero absoluto, mas sim um grau de casualidade, como uma solução sólida ou um sólido vítreo, ela terá um valor finito de entropia à temperatura zero absoluto. As evidências experimentais nas quais a terceira lei se apoia são, principalmente, os dados de reações químicas a baixa temperatura e as medidas de capacidade térmica a temperaturas próximas do zero absoluto. Deve-se observar que em contraste com a primeira e a segunda leis, que levam respectivamente às propriedades energia interna e entropia, a terceira lei trata somente da questão da entropia na temperatura zero absoluto. Contudo, as implicações da terceira lei são bastante profundas, particularmente no que se refere ao equilíbrio químico.

A relevância particular da terceira lei é que ela fornece um referencial absoluto para a medição da entropia das substâncias e a entropia relativa a essa base é chamada entropia absoluta. O aumento de entropia

entre o zero absoluto e qualquer estado dado pode ser obtido a partir de dados calorimétricos ou de procedimentos baseados na termodinâmica estatística. O método calorimétrico envolve medidas precisas de calores específicos e da energia associada com as mudanças de fase. Esses resultados estão de acordo com os cálculos baseados na termodinâmica estatística e nos dados moleculares observados.

A Tabela A.10 fornece a entropia absoluta a 25 °C e 0,1 MPa para certo número de substâncias. A Tabela A.9 relaciona a entropia absoluta com a temperatura, para certo número de gases, à pressão de 0,1 MPa. Em todas as tabelas, foi admitido que os gases, à pressão de 0,1 MPa, se comportam como ideais. A pressão p_0 igual a 0,1 MPa é denominada pressão do estado padrão e a entropia fornecida nessas tabelas é designada por $\bar{s}^0$. A temperatura está em kelvins e é colocada em subscrito, por exemplo: $\bar{s}^0_{1000}$.

Se o valor da entropia absoluta é conhecido na pressão do estado padrão (0,1 MPa) e numa certa temperatura, podemos utilizar o procedimento descrito na Seção 14.10 para calcular a variação de entropia entre esse estado (sendo um gás ideal hipotético ou substância real) e o outro estado desejado. Se a substância é uma das listadas na Tabela A.9, então

$$\bar{s}_{T,P} = \bar{s}^0_T - \bar{R}\ln\frac{P}{P^0} + \left(\bar{s}_{T,P} - \bar{s}^*_{T,P}\right) \qquad (15.18)$$

Nessa expressão, o primeiro termo do lado direito é o valor da Tabela A.9, o segundo termo é relativo à variação de entropia de gás ideal (da pressão de P^0 até P) e o terceiro termo é a correção devido ao comportamento da substância real (que é fornecida pelo diagrama generalizado de entropia). Se o comportamento de substância real deve ser avaliado por meio de uma equação de estado ou de uma tabela de propriedades termodinâmicas, o termo de variação da pressão para gás ideal deve ser feito a uma baixa pressão, P^*, na qual a hipótese de comportamento de gás ideal seja razoável. Esses valores também estão listados nas tabelas. Assim,

$$\bar{s}_{T,P} = \bar{s}^0_T - \bar{R}\ln\frac{P^*}{P^0} + \left(\bar{s}_{T,P} - \bar{s}^*_{T,P^*}\right) \qquad (15.19)$$

Se a substância não está listada na Tabela A.9 e a entropia absoluta é conhecida apenas na temperatura T_0 (veja os dados da Tabela A.10), então será necessário calcular $\bar{s}^0_T$ por meio da seguinte equação:

$$\bar{s}^0_T = \bar{s}^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\bar{C}_{p0}}{T}\,dT \qquad (15.20)$$

e então prosseguir utilizando a Equação 15.17 ou a 15.19.

Se a Equação 15.18 for utilizada para calcular a entropia absoluta de uma substância numa região na qual o modelo de gás ideal é adequado, então o último termo no lado direito da Equação 15.18 é simplesmente eliminado.

No caso do cálculo da entropia absoluta de uma mistura de gases ideais a T e P, a entropia da mistura é dada em função das entropias parciais dos componentes. Assim,

$$\bar{s}^*_{\text{mist}} = \sum_i y_i \bar{S}^*_i \qquad (15.21)$$

em que

$$\bar{S}^*_i = \bar{s}^0_{Ti} - \bar{R}\ \ln\frac{P}{P^0} - \bar{R}\ \ln y_i = \bar{s}^0_{Ti} - \bar{R}\ \ln\frac{y_i P}{P^0} \qquad (15.22)$$

Para uma mistura de gases reais, devemos adicionar a correção de comportamento de substância real, baseada no método pseudocrítico visto na Seção 14.10, e adicioná-la às Equações 15.21 e 15.22 (que são adequadas para misturas de gases ideais). A expressão correta passa a ser:

$$\bar{s}_{\text{mist.}} = \bar{s}^*_{\text{mist.}} + \left(\bar{s} - \bar{s}^*\right)_{T,\,P} \qquad (15.23)$$

Note que o segundo termo do lado direito da equação é a correção proveniente do diagrama generalizado de entropia.

15.8 APLICAÇÃO DA SEGUNDA LEI EM SISTEMAS REAGENTES

Os conceitos de trabalho reversível, irreversibilidade e disponibilidade foram introduzidos no Capítulo 10. Esses conceitos envolvem a primeira e a segunda leis da termodinâmica. Procederemos, agora, ao desenvolvimento desse assunto e determinaremos o trabalho máximo (disponibilidade) que pode ser realizado num processo de combustão e examinaremos as irreversibilidades associadas a tais processos.

O trabalho reversível para um processo que ocorre em regime permanente, em que a transferência de calor é realizada unicamente com as vizinhanças e com variações de energia potencial e cinética desprezíveis, é dado pela Equação 10.14, ou seja:

$$W^{\text{rev}} = \sum m_e\left(h_e - T_0 s_e\right) - \sum m_s\left(h_s - T_0 s_s\right)$$

Aplicando essa equação a um processo em regime permanente, que envolve uma reação química, e introduzindo a simbologia utilizada neste capítulo, obtemos

$$W^{\text{rev}} = \sum_R n_e \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - T_0\bar{s}\right)_e - \sum_P n_s \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} - T_0\bar{s}\right)_s \tag{15.24}$$

Analogamente, a irreversibilidade para tais processos é dada por:

$$I = W^{\text{rev}} - W = \sum_P n_s T_0 \bar{s}_s - \sum_R n_e T_0 \bar{s}_e - Q_{\text{v.c.}} \tag{15.25}$$

A disponibilidade, ψ, na ausência de variações de energia cinética ou potencial, para um processo em regime permanente, foi definida na Equação 10.22 do seguinte modo:

$$\psi = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0)$$

Também foi indicado que num processo em regime permanente com reação química no qual os reagentes e os produtos estejam em equilíbrio térmico com as vizinhanças, a função de Gibbs ($g = h - Ts$) torna-se uma variável significativa (Equação 14.14). Para tal processo, na ausência de variações de energia cinética e potencial, o trabalho reversível é dado pela relação

$$W^{\text{rev}} = \sum_R n_e \bar{g}_e - \sum_P n_s \bar{g}_s = -\Delta G \tag{15.26}$$

em que

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \tag{15.27}$$

É importante observar que a Equação 15.26 não é geral e que o trabalho reversível é o fornecido pela Equação 15.24 se os reagentes e os produtos não estão em equilíbrio térmico com as vizinhanças.

Consideremos agora a questão do trabalho máximo que pode ser realizado durante um processo com reação química. Por exemplo, considere um kmol de combustível hidrocarboneto e a quantidade de ar necessária para sua combustão completa, cada um a 0,1 MPa e 25 °C, a mesma condição das vizinhanças. Qual é o trabalho máximo que pode ser realizado quando esse combustível reage com o ar? Se utilizarmos os conceitos desenvolvidos no Capítulo 10, é possível concluir que o trabalho máximo seria efetuado se essa reação química ocorresse reversivelmente e que os produtos estivessem, ao final, em equilíbrio térmico e mecânico com as vizinhanças. Podemos, então, concluir que esse trabalho reversível pode ser calculado com a Equação 15.26, ou seja:

$$W^{\text{rev}} = \sum_R n_e \bar{g}_e - \sum_P n_s \bar{g}_s = -\Delta G$$

Assim, como o estado final é de equilíbrio com as vizinhanças, podemos considerar essa quantidade de trabalho como sendo a disponibilidade do combustível e do ar.

EXEMPLO 15.13

Eteno (g), a 25 °C e 0, 1 MPa, é queimado com 400% de ar teórico a 25 °C e 0,1 MPa numa câmara de combustão. Admita que essa reação ocorra reversivelmente a 25 °C e que os produtos saiam a 25 °C e 0,1 MPa. Para simplificar o problema, admita também que o oxigênio e o nitrogênio estejam separados antes da ocorrência da reação (cada um a 0, 1 MPa, 25 °C) e que os constituintes nos produtos estejam separados e que cada um esteja a 25 °C e 0,1 MPa. Desse modo, a reação ocorre como mostra a Figura 15.4. Essa não é uma situação realística, pois o oxigênio e o nitrogênio presentes no ar na entrada estão misturados, como também os produtos de combustão saindo da câmara de combustão. Entretanto, essa é uma hipótese comumente utilizada para o propósito de estabelecer um padrão de comparação com outras reações químicas. Pela mesma razão, consideraremos que a água presente nos produtos está na fase vapor (num estado hipotético a determinadas P e T). Determine o trabalho reversível para esse processo (isto é, o trabalho que seria efetuado se a reação química ocorresse reversível e isotermicamente).

Volume de controle: Câmara de combustão.
Estado de entrada: P, T conhecidas para cada gás.
Estado de saída: P, T conhecidas para cada gás.
Modelo: Todos os gases são ideais, Tabelas A.9 e A.10.
Esquema: Figura 15.4.

Análise:
A equação para a reação química é

$$C_2H_4(g) + 3(4)\ O_2 + 3(4)(3{,}76)\ N_2 \rightarrow$$
$$2\ CO_2 + 2\ H_2O(v) + 9\ O_2 + 45{,}1\ N_2$$

O trabalho reversível para esse processo é igual à diminuição da função de Gibbs durante a reação (Equação 15.26). O trabalho reversível pode ser calculado com as Equações 15.26 e 15.27, porque todos os componentes estão no estado de referência. Desse modo,

$$W^{\text{rev}} = -\Delta G^0 \qquad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Observe que os termos referentes aos 45,1 N_2 não precisam ser levados em consideração na determinação do trabalho reversível, porque eles aparecem nos dois lados da equação, bem como os 9 dos 12 O_2.

Solução:
Utilizando os valores das Tabelas A.8 e A.9, referentes à temperatura de 25 °C, temos

$$\Delta H^o = 2\bar{h}^0_{f\ CO_2} + 2\bar{h}^0_{f\ H_2O(v)} - \bar{h}^0_{f\ C_2H_4} - 3\bar{h}^0_{f\ O_2}$$
$$= 2(-393\ 522) + 2(-241\ 826) - (+52\ 467) - 3(0)$$
$$= -1\ 323\ 163 \text{ kJ}$$
$$\Delta S = 2\bar{s}^0_{CO_2} + 2\bar{s}^0_{H_2O(v)} - \bar{s}^0_{C_2H_4} - 3\bar{s}^0_{O_2}$$
$$= 2(213{,}795) + 2(188{,}834) - (219{,}330)$$
$$-3(205{,}148)$$
$$= -29{,}516 \text{ kJ/kmol comb} \cdot \text{K}.$$
$$\Delta G^0 = -1\ 323\ 163 - 298{,}15(-29{,}516)$$
$$= -1\ 314\ 363 \text{ kJ/kmol } C_2H_4$$

$$W^{rev} = -\Delta G^0 = 1\ 314\ 363 \text{ kJ/kmol } C_2H_4$$
$$= \frac{1\ 314\ 363}{28{,}054} = 46\ 851 \text{ kJ/kg}$$

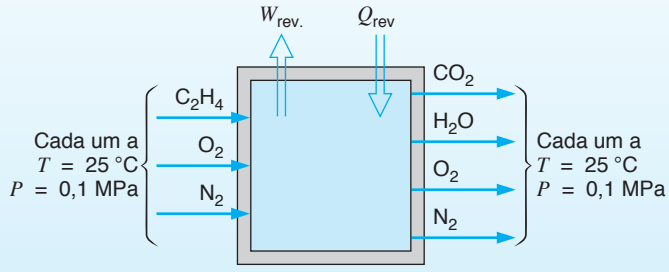


Figura 15.4
Esboço para o Exemplo 15.13.

Portanto, podemos dizer que a disponibilidade de um kg de eteno, que está a 25 °C e 0, 1 MPa, é igual a 46 851 kJ.

Vamos agora analisar as definições de eficiência dos sistemas projetados para produzir trabalho a partir de um processo de combustão, tal como um motor de combustão interna ou uma instalação termoelétrica. Parece lógico definir tal eficiência como sendo a razão entre o trabalho real e o reversível ou, como no Exemplo 15.13, pela diminuição da função de Gibbs na reação, em vez de comparar o trabalho realizado com o poder calorífico do combustível. Esse é, na verdade, o princípio básico da eficiência baseada na segunda lei da termodinâmica, que foi introduzido juntamente com a análise de disponibilidade no Capítulo 10. Como é evidente no Exemplo 15.13, a diferença entre a diminuição do valor da função de Gibbs e o poder calorífico é pequena para combustíveis hidrocabonetos. Entretanto, devemos ser cautelosos quando discutirmos sobre eficiências, porque é muito importante levar em consideração a definição de eficiência que está sendo discutida.

É muito interessante estudar a irreversibilidade que ocorre durante um processo de combustão. Os próximos exemplos ilustram este assunto. Consideraremos o mesmo combustível utilizado no Exemplo 15.13, eteno (g) a 25 °C e 0,1 MPa. A disponibilidade determinada no exemplo é igual a 46 851 kJ/kg. Agora vamos queimar esse combustível com 400% de ar teórico numa câmara de combustão adiabática e que opera em regime permanente. Nesse caso, o combustível e o ar entram na câmara de combustão a 25 °C e os produtos saem na temperatura adiabática de chama, mas para efeito de ilustração do procedimento de cálculo, deixaremos cada uma das três pressões iguais a 200 kPa nesse caso. O resultado, então, não pode ser diretamente comparado com o do Exemplo 15.13, mas a diferença é muito pequena. Sendo o processo adiabático, o aumento de entropia é devido exclusivamente às irreversibilidades do processo e, assim, podemos calcular a irreversibilidade pela Equação 15.25.

EXEMPLO 15.14

Eteno gasoso a 25 °C e 200 kPa entra numa câmara de combustão adiabática em regime permanente com 400% de ar teórico a 25 °C, 200 kPa, como mostrado na Figura 15.5. Os gases de saída estão na temperatura adiabática de chama e 200 kPa. Determine o aumento de entropia no processo de combustão e a disponibilidade dos produtos de combustão.

Volume de controle: Câmara de combustão.
Estado de entrada: *P, T* conhecidas para cada gás.
Estado de saída: *P* conhecida para cada gás.
Esquema: Figura 15.5.
Modelo: Todos os gases são ideais, Tabelas A.9 e A.10.

Análise:
A equação da combustão é

$$C_2H_4(g) + 3(4)\ O_2 + 3(4)(3{,}76)\ N_2 \rightarrow$$
$$2\ CO_2 + 2\ H_2O(g) + 9\ O_2 + 45{,}1\ N_2$$

Inicialmente vamos determinar a temperatura adiabática de chama.
Primeira lei da termodinâmica:

$$H_R = H_P$$

$$\sum_R n_e\left(\bar{h}_f^0\right)_e = \sum_P n_s\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_s$$

Solução:

$$52\ 467 = 2\left(-393\ 522 + \Delta\bar{h}_{CO_2}\right)$$
$$+2\left(-241\ 826 + \Delta\bar{h}_{H_2O(g)}\right) + 9\ \Delta\bar{h}_{O_2} + 45{,}1\ \Delta\bar{h}_{N_2}$$

Por tentativas, calculamos a temperatura adiabática de chama que é igual a 1016 K. A seguir, calculamos a variação de entropia no processo adiabático de combustão:

$$S_R = S_{C_2H_4} + S_{Ar}$$

Da Equação 15.17.

$$S_{C_2H_4} = 1\left(219{,}330 - 8{,}3145\ \ln\frac{200}{100}\right) = 213{,}567\ \text{kJ/K}$$

Componente	n_i	y_i	$R\ ln\ (yiP/P^0)$	$\bar{s}_{Ti}^0$	S_i
CO_2	2	0,0344	–22,254	270,194	292,448
H_2O	2	0,0344	–22,254	233,355	255,609
O_2	9	0,1549	– 9,743	244,135	253,878
N_2	45,1	0,7763	+ 3,658	228,691	225,033

Da Equações 15.21 e 15.22,

$$S_{Ar} = 12\left(205{,}147 - 8{,}3145\ln\frac{0{,}21\times 200}{100}\right)$$
$$+45{,}1\left(191{,}610 - 8{,}3145\ln\frac{0{,}79\times 200}{100}\right)$$
$$= 12(212{,}360) + 45{,}1(187{,}807) = 11\ 018{,}416\ \text{kJ/K}$$
$$S_R = 213{,}567 + 11\ 018{,}416 = 11\ 231{,}983\ \text{kJ/K}$$

Para uma mistura gasosa multicomponente, é conveniente montar uma tabela como a colocada no final do exemplo.
Então, com os valores desta tabela para n_i e S_i de cada componente i,

$$S_P = \sum_P n_i\bar{S}_i = 13\ 530{,}004\ \text{kJ/K}$$

Sendo este um processo adiabático, a irreversibilidade pela Equação 15.25 é,

$$I = T_0(S_P - S_R) = 298{,}15(13\ 530{,}004 - 11\ 231{,}983)$$
$$= 685\ 155\ \text{kJ/kmol}\ C_2H_4$$
$$= \frac{685\ 155}{28{,}054} = 24\ 423\ \text{kJ/kg}$$

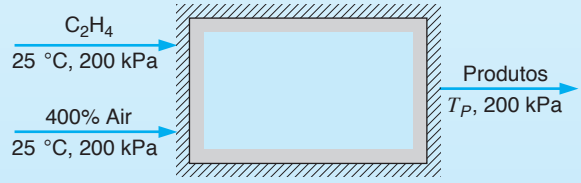


Figura 15.5
Esboço para o Exemplo 15.14.

A partir dos resultados do Exemplo 15.14, encontramos que a irreversibilidade do processo de combustão foi 50% da disponibilidade do mesmo combustível, como encontrado em condições de estado padrão no Exemplo 15.13. Concluímos que um processo de combustão típico é fortemente irreversível.

15.9 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Os exemplos anteriores nos sugerem que pode ser possível realizar uma reação química de modo reversível. Conforme descrito no Capítulo 1, algumas reações podem ocorrer de forma quase reversível em células eletrolíticas. Quando um potencial exatamente igual ao da força eletromotriz da célula for aplicado, nenhuma reação ocorre. Quando o potencial aplicado é aumentado levemente, a reação ocorre numa direção e se o potencial diminuir levemente a reação ocorre na direção oposta. O trabalho envolvido no processo é a energia elétrica fornecida ou liberada.

Considere uma reação reversível que ocorre a temperatura constante e igual à do ambiente. O trabalho realizado na célula combustível é

$$W^{rev} = \left(\sum n_s\bar{g}_s - \sum n_e\bar{g}_e\right) = -\Delta G$$

em que ΔG é a variação da função de Gibbs para a reação química global. Também percebemos que o trabalho é dado em função dos elétrons que se movem num campo que apresenta potencial elétrico $\mathscr{E}$. Assim,

$$W = \mathscr{E}n_eN_0e$$

em que n_e é o número de mols de elétrons que circulam no circuito externo e

$$N_0 e = 6{,}022 \times 10^{26} \text{ elet/kmol} \times 1{,}602177 \times 10^{-22} \text{ kJ/elet V} = 96\ 485 \text{ kJ/kmol V}$$

Portanto, para uma determinada reação, o potencial elétrico máximo (reação reversível), $\mathscr{E}^0$, de uma célula de combustível, numa certa temperatura, é dado por:

$$\mathscr{E}^0 = \frac{-\Delta G}{96\ 485\, n_e} \tag{15.28}$$

EXEMPLO 15.15

Calcule a força eletromotriz (FEM) reversível para a célula de combustível de hidrogênio-oxigênio descrita na Seção 1.2. Admita que a temperatura seja igual a 25 °C.

Solução:
A reação no anodo é

$$2\ H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

e no catodo:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Portanto, a reação global, para cada 4 kmols de elétrons que circulam no circuito externo, é

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Admitamos que cada componente esteja na pressão padrão (0,1 MPa) e que a água formada na reação esteja no estado líquido. Assim,

$$\Delta H^0 = 2\left(\bar{h}^0_{f\ H_2O}\right) - 2\left(\bar{h}^0_{f\ H_2}\right) - \left(\bar{h}^0_{f\ O_2}\right)$$
$$= 2(-285\ 830) - 2(0) - 1(0) = -571\ 660 \text{ kJ}$$
$$\Delta S^0 = 2\left(\bar{s}^0_{f\ H_2O}\right) - 2\left(\bar{s}^0_{f\ H_2}\right) - \left(\bar{s}^0_{f\ O_2}\right)$$
$$= 2(-69{,}950) - 2(130{,}678) - 1(205{,}148)$$
$$= -362{,}604 \text{ kJ/K}$$
$$\Delta G^0 = -571\ 660 - 298{,}15(-326{,}604) = -474\ 283 \text{ kJ}$$

Utilizando a Equação 15.28, obtemos

$$\mathscr{E}^0 = \frac{-(-474\ 283)}{96\ 485 \times 4} = 1{,}229 \text{ V}$$

No Exemplo 15.15, determinamos a variação da função de Gibbs e a força eletromotriz da célula de combustível a 25 °C. Entretanto, a grande maioria das células de combustível opera numa temperatura mais elevada e a água deixa a célula como vapor. Desse modo, a eficiência dessas células é menor porque a perda de descarga é maior do que aquela referente à célula operando a 25 °C e descarregando água no estado líquido. Podemos também calcular a força eletromotriz em temperaturas diferentes de 25 °C e essas avaliações mostram que a força eletromotriz diminui com o aumento da temperatura. A Figura 15.6 mostra o comportamento da célula de combustível hidrogênio–oxigênio em função da temperatura de operação.

As células de combustível têm sido investigadas há bastante tempo e estão sendo desenvolvidas para aplicações móveis e fixas. Normalmente, as células de baixa temperatura utilizam hidrogênio como combustível, enquanto as células que operam em temperatura mais alta utilizam metano e monóxido de carbono que internamente são transformados em hidrogênio e dióxido de carbono num processo de reforma catalítica. A Tabela 15.4 mostra as células de combustíveis mais importantes e suas características operacionais principais.

As células de combustível que operam a baixa temperatura são muito sensíveis ao envenenamento por CO, de modo que requerem a instalação de um sistema de reforma e purificação para fornecer hidrogênio "puro" à célula. Já as células que operam a alta temperatura podem operar com o hidrogênio obtido a partir da reforma de gás natural (praticamente metano), etano e propano com monóxido de carbono. O gás produzido na gaseificação do carvão mineral também tem sido investigado como combustível de células que operam a alta pressão (em torno de 15 atmosferas). O gás descarregado da célula de combustível sempre apresenta uma pequena quantidade de combustível não reagido. Assim, esse gás residual pode ser utilizado para acionar uma turbina a gás ou uma central de potência convencional a vapor. Esses ciclos de potência combinados poderão apresentar eficiência de até 60%.

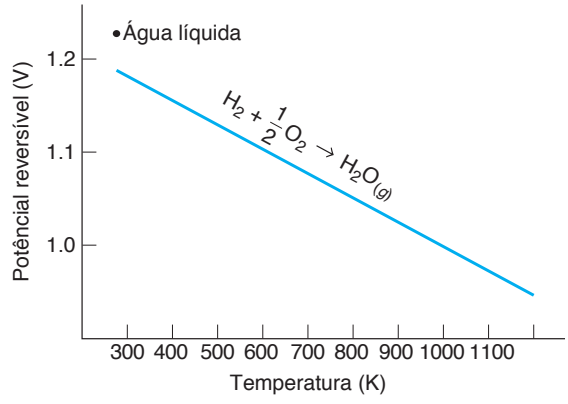


Figura 15.6
Força eletromotriz ideal de uma célula de combustível hidrogênio–oxigênio em função da temperatura.

TABELA 15.4
Tipos de células de combustível

Célula de Combustível	PEC	PAC	MCC	SOC
	Eletrólito polimérico	**Ácido fosfórico**	**Carbonato fundido**	**Óxido sólido**
T	80°C	200°C	650°C	900°C
Combustível	H_2	H_2	CO, H_2	Gás natural
Portador	H^+	H^+	CO_3^{--}	O^{--}
Carga, n_e	$2e^-$ por H_2	$2e^-$ por H_2	$2e^-$ por H_2 $2e-$ por CO	$8e^-$ por CH_4
Catalisador	Pt	Pt	Ni	ZrO_2
Venenos	CO	CO		

Um modelo pode ser desenvolvido para os vários processos que ocorrem numa célula de combustível para prever a sua eficiência. Pela análise termodinâmica, encontramos a tensão teórica criada pelo processo como a força eletromotriz (FEM) da função Gibbs. Em ambos os eletrodos, existe uma desativação que diminui a tensão e a corrente perdida i_{perdida} não flui pela célula. O eletrodo ou membrana da célula possui uma resistência ôhmica $ASR_{\text{ôhmica}}$ para a transferência iônica e também produz uma perda. Finalmente, a altas correntes, existe uma significativa perda de concentração na célula que, para um eletrodo, diminui os reagentes e, para o outro eletrodo, gera uma alta concentração de produtos, ambos aumentando a perda de tensão dos eletrodos.

A tensão de saída V gerada pela célula torna-se

$$V = \text{FEM} - b\ \ln\left(\frac{i + i_{\text{perdida}}}{i_0}\right) - iASR_{\text{ôhmica}} - c\ \ln\left(\frac{i_L}{i_L - (i + i_{\text{perdida}})}\right) \qquad (15.29)$$

Dois exemplos desta equação são mostrados na Figura 15.7, na qual a desativação da célula PEC (célula polimérica eletrolítica) é alta devido à baixa temperatura e à perda pela resistência ôhmica tender a ser baixa. O modo contrário ocorre para a célula de alta temperatura SOC (célula de óxido sólido). Em ambos os casos, conforme a densidade de corrente aumenta até o limite, a tensão diminui bruscamente, e se a potência por unidade de área (Vi) for mostrada, haverá um máximo na metade do intervalo.

Esse resultado é semelhante ao da turbina com trocadores de calor de um dado tamanho. Conforme a potência de saída aumenta, a maior transferência de calor requer uma maior diferença de temperatura (ver Equações 7.14 a 7.16), que, por sua vez, diminui a diferença de temperatura ao longo da turbina e provoca uma diminuição na sua eficiência.

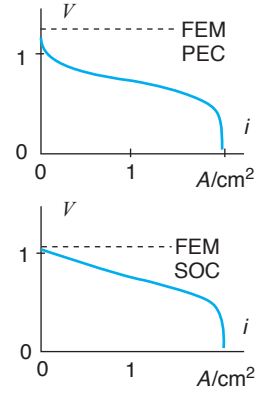


Figura 15.7
Modelo resultante da equação 15.29 para a célula de baixa temperatura PEC e de alta temperatura SOC.

QUESTÕES CONCEITUAIS

i. A irreversibilidade de um processo de combustão é significativa? Explique.
j. Se a razão ar–combustível for maior que a estequiométrica, essa condição é mais ou menos reversível?
k. O que torna a célula de combustível atrativa do ponto de vista de geração de potência?

15.10 APLICAÇÕES NA ENGENHARIA

Combustão é aplicada em muitos casos nos quais energia é necessária na forma de calor ou trabalho. Podemos utilizar um fogão a gás natural, ou aquecedor de água ou fornalha, ou queimador a propano para solda, ou uma churrasqueira, para mencionar algumas aplicações domésticas com combustão que utilizam o calor. Um cortador de grama, removerdor de neve, geradores de energia elétrica, carros, e motor de barco são todas aplicações domésticas em que o temo de trabalho é o principal resultado do processo de combustão utilizando gasolina ou óleo diesel como combustível. Em escala maior, novas plantas químicas utilizam gás natural (metano) nas turbinas a gás, e plantas mais antigas utilizam óleo ou carvão como combustível principal no gerador de vapor. Motores a jato e foguetes utilizam a combustão para gerar fluxos em alta velocidade para a movimentação do avião ou do foguete.

A maioria dos motores térmicos descritos no Capítulo 7 e nos modelos de ciclos simples nos Capítulos 11 e 12 possuem a transferência de calor a alta temperatura gerada por um processo de combustão. A combustão não é um processo de transferência de calor, mas um processo de conversão de energia obtida pelas mudanças dos reagentes para os produtos de combustão a uma temperatura muito mais alta. Para os ciclos Rankine e Stirling, a combustão é externa ao ciclo, enquanto nos motores de combustão interna, como motores a gasolina ou diesel, a combustão ocorre com a substância do ciclo.

Na combustão *externa* os produtos transferem energia para o ciclo por troca de calor, resfriando os produtos, não sendo uma fonte de energia com temperatura constante. A combustão ocorre num equipamento de fluxo contínuo com cuidadoso monitoramento da mistura ar–combustível, incluindo os aspectos de segurança e de controle de poluição. Na combustão *interna* pelo ciclo Brayton, modelo da turbina a gás, o processo é de fluxo contínuo; e os motores a gasolina/diesel são motores de pistões–cilindros com combustão intermitente. Esse último processo é um pouco difícil de controlar, pois envolve um processo transiente.

Diversos parâmetros podem ser definidos para a avaliação do desempenho dos processos reais de combustão e esses dependem da natureza do processo e do sistema considerado. Na câmara de combustão de uma turbina a gás, por exemplo, o objetivo é aumentar a temperatura dos produtos até uma determinada temperatura (normalmente a temperatura máxima que os metais utilizados nas turbinas podem suportar). Se tivéssemos um processo de combustão completo e adiabático, a temperatura dos produtos seria a temperatura adiabática de chama. Denominaremos a relação combustível–ar necessária para alcançar essa temperatura, sob tais condições, como a *relação combustível-ar ideal*. Na câmara de combustão real, a combustão é incompleta e ocorre alguma transferência de calor para o ambiente. Portanto, é necessário mais combustível para alcançar a temperatura considerada, e nós designaremos essa relação combustível–ar como a ***relação combustível–ar real***. Nesse caso, a eficiência da combustão, η_{comb}, é definida aqui por:

$$\eta_{\text{comb}} = \frac{CA_{\text{ideal}}}{CA_{\text{real}}} \tag{15.30}$$

Por outro lado, na câmara de combustão de um gerador de vapor d'água (caldeira), o propósito é transferir a maior quantidade de calor possível para a água. Na prática, a eficiência de um gerador de vapor é definida como a relação entre a quantidade de calor transferida à água e o poder calorífico superior do combustível. Para um carvão, esse é o poder calorífico medido em uma bomba calorimétrica, que é o poder calorífico a volume constante, e assim corresponde à energia interna de combustão. Note que isso é incoerente, pois a caldeira opera a partir de escoamentos de combustível e ar. Assim, a entalpia é o fator significativo no processo. Entretanto, na maioria dos casos, o erro introduzido pela utilização do poder calorífico superior é menor que o erro provocado pelas incertezas experimentais envolvidas na medida do poder calorífico e a eficiência de um gerador de vapor pode ser definida pela relação

$$\eta_{\text{ger. vapor}} = \frac{\text{calor transferido à água/kg de combustível}}{\text{poder calorífico superior do combustível}} \tag{15.31}$$

Frequentemente a combustão utiliza ar atmosférico como oxidante, possuindo tais reagentes alguma umidade (vapor d'água). Admitindo conhecida a umidade absoluta do ar (ω), podemos saber a composição do ar por mol de oxigênio,

$$1\ O_2 + 3{,}76\ N_2 + x\ N_2O$$

Sendo a umidade absoluta $\omega = m_v/m_a$, o número de mols da água é

$$n_v = \frac{m_v}{M_v} = \frac{\omega m_a}{M_v} = \omega n_a \frac{M_a}{M_v}$$

E o número de mols de ar seco por mol de oxigênio é (1+3,76)/1, então

$$x = \frac{n_v}{n_{\text{oxigênio}}} = \omega 4{,}76 \frac{M_a}{M_v} = 7{,}655\omega \tag{15.32}$$

Essa é a quantidade de água encontrada nos produtos juntamente com o vapor produzido pela oxidação do hidrogênio do combustível.

O objetivo de um motor de combustão interna é realizar trabalho. A maneira lógica para avaliar o desempenho de um motor de combustão interna é comparar o trabalho real executado com o trabalho máximo que seria realizado em uma mudança de estado reversível dos reagentes em produtos. Essa comparação define, como foi observado anteriormente, a *eficiência baseada na segunda lei*.

Na prática, entretanto, a eficiência de um motor de combustão interna é definida como a relação entre o trabalho real e o valor da entalpia de combustão do combustível com o sinal negativo (isto é, o poder calorífico a pressão constante), Essa razão é usualmente chamada de *eficiência térmica ou rendimento térmico*, $\eta_{\text{térmico}}$. Assim,

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{w}{\text{poder calorífico}} \tag{15.33}$$

Quando a Equação 15.33 é aplicada, a mesma escala de valores para trabalho e calor deve ser usada. Assim, se o poder calorífico é por kg (kmol) de combustível, então o trabalho será por kg (kmol) de combustível. Para o trabalho e calor transferidos na análise de ciclos, utilizamos os valores específicos como sendo por kg de substância de trabalho, sendo que para combustão em pressão constante temos $h_P = h_R + q_H$. Sendo o poder calorífico expresso por kg de combustível e o q_H por kg de mistura, temos

$$m_{\text{total}} = m_{\text{combustível}} + m_{\text{ar}} = m_{\text{combustível}}(1 + AC_{\text{mássica}})$$

E então

$$q_H = \frac{\text{Poder calorífico}}{AC_{\text{mássica}} + 1} \tag{15.34}$$

Na qual o poder calorífico e a relação ar–combustível AC devem ser usadas em base mássica.

A eficiência global de uma turbina a gás ou de uma central termoelétrica é definida da mesma maneira. Deve ser observado que, em um motor de combustão interna ou em uma central termoelétrica que queima combustível, o fato de o processo de combustão ser irreversível é um fator significativo para a eficiência térmica relativamente baixa desses equipamentos.

Devemos considerar outro fator importante relativo à eficiência. Notamos que a entalpia de combustão de um combustível de hidrocarbonetos apresenta variações consideráveis, de acordo com a fase da água nos produtos, o que conduz aos conceitos de poderes caloríficos superior e inferior. Portanto, ao analisarmos a eficiência térmica de um motor, o poder calorífico utilizado para determinar essa eficiência deve ser claramente indicado. Por exemplo: dois motores construídos por fabricantes diferentes apresentam desempenhos idênticos, mas se um fabricante apresenta a eficiência do motor baseada no poder calorífico superior e o outro no poder calorifico inferior, o segundo pode achar que a eficiência térmica de seu motor é mais alta. Esta afirmação, evidentemente, não é significativa, pois o desempenho é o mesmo. Uma simples consideração sobre a maneira pela qual a eficiência foi calculada revelaria isso.

A análise da eficiência de equipamentos que envolvem processos de combustão é tratada detalhadamente nos livros-texto sobre essas aplicações. Em nossa discussão, objetivamos somente introduzir o assunto e os próximos dois exemplos ilustrarão melhor nossas observações.

EXEMPLO 15.16

A câmara de combustão de uma turbina a gás é alimentada com um combustível hidrocarboneto líquido, que apresenta composição aproximada C_8H_{18}. Os seguintes resultados foram obtidos num teste do equipamento:

T_{ar} = 400 K T_{prod} = 1100 K
$\mathbf{V}_{\text{ar}}$ = 100 m/s $\mathbf{V}_{\text{prod}}$ = 150 m/s
T_{comb} = 50 °C CA_{real} = 0,0211 kg de comb/kg de ar

Calcule a eficiência da combustão para esse processo.

Volume de controle: Câmara de combustão.
Estado de entrada: T do ar e do combustível conhecidas.
Estado de saída: T conhecida.
Modelo: Ar e produtos – gases ideais, Tabela A.9; Combustível – Tabela A.10.

Análise:
Na reação química ideal, a quantidade de calor transferida é nula. Portanto, a expressão da primeira lei para um volume de controle que engloba a câmara de combustão é:

$$H_R + EC_R = H_P + EC_P$$

$$H_R + EC_R = \sum_R n_e \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_e$$

$$= \left[\bar{h}_f^0 + \bar{C}_p \left(50 - 25\right) \right]_{C_8H_{18}(l)}$$

$$+ n_{O_2} \left(\Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{O_2}$$

$$+ 3{,}76\, n_{O_2} \left(\Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{N_2}$$

$$H_P + EC_P = \sum_P n_s \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_s$$

$$= 8 \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{CO_2}$$

$$+ 9 \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{H_2O}$$

$$+ \left(n_{O_2} - 12{,}5 \right) \left(\Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{O_2}$$

$$+ 3{,}76\, n_{O_2} \left(\Delta\bar{h} + \frac{M\,\mathbf{V}^2}{2} \right)_{N_2}$$

Solução:

$$H_R + EC_R = -250\ 105 + 2{,}23 \times 114{,}23 \left(50 - 25\right)$$

$$+ n_{O_2} \left[3034 + \frac{32 \times 100^2}{2 \times 1000} \right]$$

$$+ 3{,}76\, n_{O_2} \left[2971 + \frac{28{,}02 \times 100^2}{2 \times 1000} \right] =$$

$$-243\ 737 + 14\ 892\, n_{O_2}$$

$$H_P + EC_P = 8 \left[-393\ 522 + 38\ 891 + \frac{44{,}01 \times 150^2}{2 \times 1000} \right]$$

$$+ 9 \left[-241\ 826 + 30\ 147 + \frac{18{,}02 \times 150^2}{2 \times 1000} \right]$$

$$+ \left(n_{O_2} - 12{,}5 \right) \left[26\ 218 + \frac{32 \times 150^2}{2 \times 1000} \right]$$

$$+ 3{,}76\, n_{O_2} \left[24\ 758 + \frac{28{,}02 \times 150^2}{2 \times 1000} \right]$$

$$= -5\ 068\ 599 + 120\ 853\, n_{O_2}$$

Portanto,

$$CA_{\text{ideal}} = \frac{114{,}23}{216{,}72 \times 28{,}97} = 0{,}0182 \text{ kg de comb./kg de ar}$$

$$\eta_{\text{comb.}} = \frac{0{,}0182}{0{,}0211} \times 100 = 86{,}2\%$$

EXEMPLO 15.17

A caldeira de uma central termoelétrica é alimentada com 325 000 kg/h de água a 10 MPa e 200 °C. O vapor é descarregado da caldeira a 8 MPa e 500 °C. A potência da turbina do ciclo é 81 000 kW, a vazão de carvão consumida na caldeira é 26 700 kg/h e apresenta poder calorífico superior igual a 33 250 kJ/kg. Nessas condições, determine a eficiência térmica da caldeira e a eficiência térmica global da central termoelétrica.

Normalmente, a eficiência da caldeira e a eficiência térmica global da central são referidas ao poder calorífico superior do combustível.

Solução:

A eficiência da caldeira é definida pela Equação 15.31.

$$\eta_{\text{ger. vapor}} = \frac{\text{calor transferido à água/kg de combustível}}{\text{poder calorífico superior do combustível}}$$

Portanto,

$$\eta_{\text{ger. vapor}} = \frac{325\ 000(3398{,}27 - 855{,}97)}{26\ 700 \times 33\ 250} \times 100 = 93{,}1\%$$

O rendimento térmico global da central é definido pela Equação 15.33. Assim,

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{w}{\text{poder calorífico}}$$

$$= \frac{81\ 000 \times 3600}{26\ 700 \times 33\ 250} \times 100 = 32{,}8\%$$

RESUMO

Neste Capítulo, apresentamos uma introdução à análise da combustão de combustíveis formados por hidrocarbonetos e das reações químicas. A oxidação simples de um combustível formado por hidrocarbonetos com oxigênio puro, ou ar da atmosfera, produz água e dióxido de carbono. Os coeficientes estequiométricos da reação foram determinados com o balanço das espécies químicas presentes nos reagentes e nos produtos. A relação ar–combustível e o excesso de ar, ou excesso de um reagente, tanto na base mássica quanto na molar foram utilizados para descrever a mistura reagente. A composição dos produtos de combustão é única quando a mistura é estequiométrica e a combustão é completa. Entretanto, os produtos de combustão nos processos reais podem conter compostos parcialmente oxidados e complexos. A composição dos produtos de combustão pode ser medida experimentalmente e ser apresentada nas bases seca e úmida. Normalmente, os produtos de combustão contêm água. Assim, esses produtos apresentam ponto de orvalho e é possível encontrar água no estado líquido nos produtos de combustão quando são resfriados.

As reações químicas provocam a alteração na composição dos reagentes. Este fato impõe a utilização de um referencial absoluto para a energia. Assim, foi admitido que a entalpia de formação das substâncias químicas puras (não compostos químicos, como o CO) no estado mais estável (carbono na forma de grafita e não na forma de diamante) é nula no estado de referência (25 °C e 100 kPa). Os compostos estáveis apresentam entalpia de formação negativa e os instáveis apresentam entalpia de formação positiva. A diferença entre a entalpia dos produtos e a dos reagentes é definida como a entalpia de combustão (que também é igual ao poder calorífico multiplicado por –1). Quando o processo de combustão ocorre de modo adiabático, a temperatura dos produtos é denominada temperatura adiabática de chama. A entalpia de combustão, o poder calorífico (inferior e superior) e a temperatura adiabática de chama dependem da relação ar–combustível e da temperatura dos reagentes.

A alteração da composição dos reagentes também impõe a utilização de um referencial único para a entropia. Observe que a entropia absoluta é necessária para que seja possível analisarmos um processo com a segunda lei da termodinâmica. A entropia absoluta é nula para um cristal perfeito a 0 K (terceira lei da termodinâmica). O processo de combustão é irreversível. Assim, nós detectamos uma perda de disponibilidade (exergia) no processo. Essa irreversibilidade aumenta para misturas diferentes da estequiométrica e com a diluição dos reagentes, por exemplo com a presença do oxigênio do ar, que provoca a redução da temperatura adiabática de chama. Nós também mostramos que o trabalho reversível é igual à variação da função de Gibbs e essa conclusão foi obtida a partir de uma análise baseada na segunda lei da termodinâmica e no fluxo de exergia. A conversão química na célula de combustível é menos irreversível que a combustão a alta temperatura. Observe que na célula de combustível a energia química é diretamente convertida em energia elétrica. A célula de combustível ainda está sendo desenvolvida para ser utilizada em grande escala.

Após estudar o material deste capítulo você deve ser capaz de:

- Escrever a equação de combustão para qualquer combustível.
- Encontrar os coeficientes estequiométricos da equação de combustão a partir da composição dos produtos.
- Operar com misturas de combustíveis e com reações em que o ar úmido é um dos reagentes.
- Aplicar a primeira lei em sistemas reagentes.
- Utilizar as tabelas de propriedades termodinâmicas na região em que as temperaturas são altas.
- Calcular o ponto de orvalho dos produtos de combustão.
- Calcular a temperatura adiabática de chama.
- Reconhecer a diferença entre a entalpia de formação e a de combustão.
- Reconhecer a diferença entre os poderes caloríficos superior e inferior.
- Aplicar a segunda lei em sistemas reagentes e determinar a irreversibilidade nesses processos.
- Calcular a variação da função de Gibbs e o trabalho reversível num sistema reagente.
- Reconhecer os processos que ocorrem numa célula de combustível e determinar a força eletromotriz da célula.
- Avaliar os processos de combustão com as diferentes definições de eficiência apresentadas.

CONCEITOS E EQUAÇÕES PRINCIPAIS

Reação:	Combustível + Oxidante ⇒ Produtos
	C_xH_y + Ar (atm) ⇒ dióxido de carbono + água + nitrogênio
Reação estequiométrica:	Sem excesso de combustível, sem excesso de oxigênio
Combustão estequiométrica:	$C_xH_y + v_{O_2}(O_2 + 3{,}76\ N_2) \Rightarrow v_{CO_2}CO_2 + v_{H_2O} + v_{N_2}N_2$
	$v_{O_2} = x + y/4$; $v_{CO_2} = x$; $v_{H_2O} = y/2$; $v_{N_2} = 3{,}76\ v_{O_2}$

Relação ar–combustível:	$AC_{\text{mássica}} = \dfrac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{comb}}} = AC_{\text{molar}} \dfrac{M_{\text{ar}}}{M_{\text{comb}}}$
Relação de equivalência:	$\Phi = CA/CA_s = AC_s/AC$
Entalpia de formação:	$\bar{h}_f^0$, é nula, no estado de referência, para as substâncias químicas puras
Entalpia de combustão:	$h_{RP} = H_P - H_R$
Poder calorífico:	$HV = -\bar{h}_{RP}$
Energia interna de combustão:	$u_{RP} = U_P - U_R = h_{RP} - RT(n_P - n_R)$ para gases ideais
Temperatura adiabática de chama:	$H_P = H_R$ (se há escoamento) ou $U_P = U_R$ (se V for constante)
Trabalho reversível:	$W^{\text{rev}} = G_R - G_P = -\Delta G = (\Delta H - T\,\Delta S)$
Função de Gibbs:	$G = H - TS$
Irreversibilidade:	$i = w^{\text{rev}} - w = T_0\dot{S}_{\text{ger}}/\dot{m} = T_0 s_{\text{ger}}$ $I = \bar{W}^{\text{rev}} - \bar{W} = T_0\dot{S}_{\text{ger}}/\dot{n} = T_0\bar{s}_{\text{ger}}$ para 1 kmol de combustível

PROBLEMAS CONCEITUAIS

15.1 No processo de combustão a massa é conservada? E o número de mols é constante?

15.2 Toda combustão ocorre na presença de ar?

15.3 Por que algumas vezes trabalhamos com a relação ar–combustível na base mássica e outras vezes na base molar?

15.4 Considere a oxidação completa de um hidrocarboneto com ar. Por que o número de mols dos produtos não é muito diferente do número de mols dos reagentes?

15.5 Por que a composição dos produtos de combustão é medida em base seca?

15.6 Qual é o ponto de orvalho do produto da combustão do hidrogênio com oxigênio estequiométrico puro? E com ar estequiométrico?

15.7 Como o ponto de orvalho se altera quando a relação de equivalência muda de 0,9 para 1 e para 1,1?

15.8 Por que os processos de combustão contribuem para o aquecimento global?

15.9 Determine as entalpias de formação do O_2, O e CO_2.

15.10 Se a quantidade de nitrogênio presente no ar puder ser reduzida, a temperatura adiabática de chama aumentará ou diminuirá?

15.11 A entalpia de combustão depende da razão ar–combustível?

15.12 Por que a Tabela 15.3 não apresenta a entalpia de combustão de alguns combustíveis na fase líquida?

15.13 O poder calorífico é um valor fixo para um determinado combustível?

15.14 O valor da temperatura adiabática de chama é fixo para um determinado combustível?

15.15 A entalpia de combustão é alterada se o processo ocorrer com ar ou com oxigênio puro? E a temperatura adiabática de chama?

15.16 Um soldador utiliza um cilindro contendo acetileno e outro contendo oxigênio. Qual é o motivo de utilizar oxigênio puro em vez de ar ?

15.17 Algumas soldas utilizam cilindros com combustível, oxigênio e argônio. Qual é o motivo do uso do argônio?

15.18 A combustão é um processo reversível?

PROBLEMAS PARA ESTUDO

Combustíveis e Processos de Combustão

15.19 Numa churrasqueira, gás propano é alimentado ao queimador juntamente com ar em proporção estequiométrica. Encontre a razão ar–combustível em base mássica e a massa total de reagentes para que 1 kg de propano seja queimado.

15.20 Calcule a relação ar–combustível teórica, nas bases mássica e molar, para a combustão do etanol, C_2H_5OH.

15.21 Certo óleo combustível apresenta composição $C_{10}H_{22}$. Admitindo que o excesso de ar utilizado na reação seja igual a 150%, determine a composição dos produtos de combustão.

15.22 Considere a combustão de metano com excesso de ar igual a 200%. Determine a composição e o ponto de orvalho dos produtos de combustão.

15.23 O gás natural B da Tabela 15.2 é queimado com 20% de excesso de ar. Determine a composição dos produtos.

15.24 Considere a combustão completa de gasolina, C_7H_{17}, com ar estequiométrico. Determine a massa molecular do combustível, a composição dos produtos de combustão e a massa de dióxido de carbono produzida por kg de combustível queimado.

15.25 Certo carvão apresenta a seguinte composição (frações mássicas em base seca): 74,2% de C, 5,1% de H e 6,7% de O, cinzas e traços de N e S. Esse carvão alimenta um gaseificador, juntamente com oxigênio e vapor d'água, do modo mostrado na Figura P15.25. O gás produzido apresenta a seguinte composição (em base molar): 39,9% de CO, 30,8% de H_2, 11,4% de CO_2, 16,4% de H_2O e traços de CH_4, N_2 e H_2S. Quantos kg de carvão são necessários para produzir 100 kmol de gás? Qual é o consumo de oxigênio e vapor para produzir esse gás?

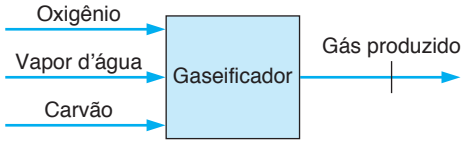


Figura P15.25

15.26 Propano líquido é queimado com ar seco. A análise volumétrica dos produtos de combustão forneceu a seguinte composição (base seca):

Prod.	CO_2	CO	O_2	N_2
% vol.	8,6	0,6	7,2	83,6

Determine a porcentagem de ar teórico utilizado nesse processo de combustão.

15.27 Decano é queimado com ar e os produtos de combustão apresentam a seguinte composição (frações molares em base seca): 83,61% de nitrogênio, 4,91% de oxigênio, 10,56% de dióxido de carbono e 0,92% de monóxido de carbono. Determine a relação ar–combustível e a porcentagem de ar teórico utilizada no processo.

15.28 A análise da casca seca de pinho forneceu a seguinte composição (em base mássica):

Comp.	H	C	S	N	O	cinzas
%	5,6	53,4	0,1	0,1	37,9	2,9

Essa casca é queimada com 100% de ar teórico na câmara de um forno. Determine a relação ar–combustível na base mássica.

15.29 Metanol é queimado com 200% de ar teórico num motor e os produtos de combustão são resfriados até 30 °C e 100 kPa. Qual é a quantidade de água condensada por quilograma de combustível consumido?

15.30 O gaseificador de carvão de uma central de potência com gaseificação produz uma mistura de gases que apresenta a seguinte composição volumétrica percentual:

Prod.	CH_4	H_2	CO	CO_2	N_2	H_2O	H_2S	NH_3
% vol.	0,3	29,6	41,0	10,0	0,8	17,0	1,1	0,2

Esse gás é resfriado e o H_2S e NH_3 são removidos da mistura nos lavadores de gases. Admitindo que a mistura resultante, que alimentará os queimadores, esteja a 40 °C, 3 MPa, e saturada com água, determine a composição da mistura na seção de alimentação dos queimadores e a relação ar–combustível teórica dessa mistura.

15.31 Butano é queimado com ar seco a 40 °C e 100 kPa. Sabendo que a relação ar–combustível mássica utilizada na reação é igual a 26, determine a relação de equivalência, a percentagem de ar teórico e o ponto de orvalho dos produtos de combustão. Calcule, também, a quantidade de água condensada (em kg de água por kg de combustível), se os produtos de combustão do butano forem resfriados até 40 °C.

15.32 A composição da mistura de gases na seção de descarga de um gaseificador de carvão betuminoso é aquela mostrada na Tabela 15.2. Considere que a combustão desse gás, a 100 kPa, é feita com 120% de ar teórico. Determine o ponto de orvalho dos produtos. Quantos quilogramas de água serão condensados por quilograma de combustível queimado se os produtos forem resfriados até 10 °C abaixo do ponto de orvalho?

15.33 O gás de descarga de um motor de combustão interna foi analisado e encontrou-se a seguinte composição volumétrica:

Prod.	CO_2	CO	H_2O	O_2	N_2
% vol.	10	2	13	3	72

Um reator de gás de descarga, projetado para eliminar o CO, é alimentado com esse gás e com ar do modo indicado na Figura 15.33. Determinou-se, experimentalmente, que a mistura na corrente 3 não apresenta CO, se a fração molar de O_2 nessa corrente for igual a 10%. Qual deve ser a razão entre as vazões que entram no reator?

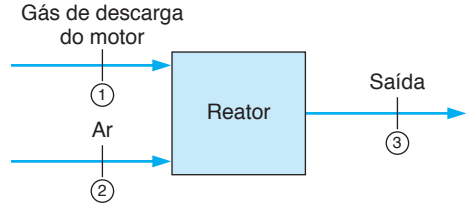


Figura P15.33

Equação da Energia e Entalpia de Formação

15.34 Hidrogênio é queimado com ar em proporção estequiométrica num processo contínuo em regime permanente no qual os reagentes são alimentados a 100 kPa e 298 K. Os produtos são resfriados para 800 K num trocador de calor. Determine o calor transferido por kmol de hidrogênio.

15.35 Uma câmara de combustão, que opera em regime permanente, é alimentada com gás butano e ar atmosférico. As temperaturas nas seções de alimentação da câmara são iguais a 25 °C e os produtos de combustão deixam a câmara a 1000 K. Determine o calor transferido na câmara de combustão por kmol de butano queimado.

15.36 O etanol (C_2H_5OH), obtido a partir da fermentação de biomassa, é um combustível que pode substituir os derivados de petróleo e o gás natural em algumas aplicações. Considere um processo de combustão no qual etanol líquido é queimado, em regime permanente, com 120% de ar teórico. Os reagentes entram na câmara de combustão a 25 °C e os produtos são descarregados a 60 °C e 100 kPa. Calcule o calor transferido por kmol de etanol nesse processo.

15.37 Refaça o problema anterior considerando que o processo é alimentado com etanol na fase vapor.

15.38 Metanol líquido é queimado com ar na proporção estequiométrica, ambos alimentados a P_0 e T_0 num processo a pressão constante. Os produtos saem do trocador a 900 K. Determine o calor transferido por kmol de combustível.

15.39 Outro combustível alternativo que está sendo seriamente considerado é o hidrogênio. O hidrogênio pode ser obtido a partir da água e diversas técnicas estão sendo estudadas para esse fim. O maior problema no momento está relacionado ao custo, armazenamento e segurança. Refaça o Problema 15.36 considerando, agora, que o combustível utilizado é o hidrogênio gasoso em vez do etanol.

15.40 Uma câmara de combustão adiabática é alimentada com heptano, C_7H_{16}, e ar atmosférico. A pressão e a temperatura nas seções de alimentação da câmara são P_0 e T_0. O excesso de ar utilizado na combustão do heptano é igual a 125% e os produtos de combustão são encaminhados da seção de descarga da câmara para um trocador de calor. Sabendo que os gases de combustão são resfriados até 600 K no trocador de calor, determine o calor transferido por kmol de heptano queimado.

15.41 Um forno que apresenta alta eficiência é alimentado com gás natural (90% de metano e 10% de etano, em volume) e com 110% de ar teórico. Todos os escoamentos de alimentação estão a 25 °C e 100 kPa. Os produtos de combustão saem do forno a 40 °C e 100 kPa. Admita que os produtos estejam na fase gasosa. Qual é a transferência de calor nesse processo? Compare esse resultado com o que seria obtido num forno antigo, em que os produtos de combustão saem a 250 °C e 100 kPa.

15.42 Refaça o problema anterior, mas leve em consideração a fase real dos produtos de combustão.

15.43 Penteno é queimado com oxigênio puro num processo em regime permanente. Os produtos são resfriados, primeiramente, até 700 K e depois até 25 °C. Determine as transferências de calor específicas nesses dois processos.

15.44 Um vaso rígido contém uma razão molar de 1:1 de propano e butano juntamente com uma quantidade estequiométrica de ar a P_0 e T_0. Tal carga queima e existe transferência de calor para que a temperatura final seja de 1000 K. Determine a pressão final e o calor transferido por kmol de combustível.

15.45 Um vaso rígido contém 2 kmol de C e 2 kmol de O_2 a 25 °C e 200 kPa. A combustão ocorre e os produtos resultantes consistem em 1 kmol de CO_2, 1 kmol de CO e o excesso de O_2 na temperatura de 1000 K. Determine a pressão final do vaso e o calor transferido do vaso durante o processo.

15.46 Um recipiente fechado, rígido e adiabático contém uma mistura estequiométrica de hidrogênio e oxigênio a 25 °C e 150 kPa. A combustão da mistura é provocada e, depois de completa, borrifa-se água líquida a 25 °C nos produtos de combustão até que a temperatura na mistura atinja 1200 K. Qual é a pressão final da mistura?

15.47 Numa turbina a gás, gás natural (metano) e ar estequiométrico são admitidos na câmara de combustão a 1000 kPa e 500 K. Ar secundário (ver Figura P15.84), também a 1000 kPa e 500 K, é adicionado imediatamente após a combustão, resultando numa mistura à temperatura de 1500 K. Determine a razão ar–combustível mássica para o fluxo do primeiro reagente e a razão entre o ar secundário e o ar primário (razão entre as vazões mássicas).

15.48 Metano, CH_4, é queimado, em câmaras de combustão e em regime permanente, com dois oxidantes: A) oxigênio puro, O_2 e B) uma mistura de O_2 com x de argônio. As câmaras são alimen-

tadas a T_0 e P_0 e os produtos de combustão, nos dois casos, saem da câmara a 1800 K. Determine a relação de equivalência no caso (A) e a quantidade de argônio, x, para a mistura estequiométrica no caso (B).

15.49 Uma câmara de combustão é alimentada com propano gasoso e ar atmosférico. O combustível e o ar são injetados na câmara a 500 K e 100 kPa e os produtos de combustão são descarregados do equipamento a 1300 K e 100 kPa. A composição volumétrica dos produtos de combustão em base seca foi medida e indicou que esses gases apresentam 11,42% de CO_2, 0,79% CO, 2,68% de O_2 e 85,11% de N_2. Nessas condições, determine a relação de equivalência e a taxa de transferência na câmara de combustão por kmol de combustível consumido.

Entalpia de Combustão e Poder Calorífico

15.50 Encontre a entalpia de combustão e o poder calorífico do carbono puro.

15.51 Fenol está presente na Tabela 15.3, mas não possui o correspondente valor de entalpia de formação na Tabela A.10. Calcule a entalpia de formação do fenol.

15.52 Alguns tipos de madeira podem ser caracterizadas como $C_1H_{1,5}O_{0,7}$ com um poder calorífico de 19 500 kJ/kg. Determine a entalpia de formação.

15.53 Refaça o Problema 15.36, utilizando os valores indicados na Tabela 15.3 em vez daqueles presentes na Tabela A.10.

15.54 Pentano líquido é queimado com ar seco e a análise dos produtos de combustão revelou a seguinte composição em base seca: 10,1% de CO_2, 0,2% de CO, 5,9% de O_2 e o restante é N_2. Determine a entalpia de formação do combustível e a relação ar–combustível utilizada no processo de combustão.

15.55 Butanol obtido como derivado agrícola, $C_4H_{10}O$, com massa molecular de 74,12, também chamado de biobutanol, possui um poder calorífico inferior de 33 075 kJ/kg de combustível líquido. Determine sua entalpia de formação.

15.56 Refaça o Problema 15.38, utilizando os valores indicados na Tabela 15.3 em vez daqueles presentes na Tabela A.10.

15.57 Uma biomassa úmida proveniente de uma indústria de processamento de alimentos é convertida em gás combustível de baixo poder calorífico num reator catalítico que opera em regime permanente. O gás combustível, que apresenta a seguinte composição volumétrica: 50% de metano, 45% de dióxido de carbono e 5% de hidrogênio, é queimado nas caldeiras da indústria. Determine o poder calorífico inferior desse gás combustível por unidade de volume.

15.58 Determine o poder calorífico inferior do gás combustível gerado a partir de carvão mineral descrito no Problema 15.30. Não inclua os componentes removidos pela lavagem dos gases.

15.59 Numa churrasqueira, propano gasoso e ar na proporção estequiométrica são misturados e alimentados ao queimador, ambos a P_0 e T_0. Após a combustão, os produtos são resfriados e saem a 500 K. Quanto calor foi transferido por 1 kg de propano?

15.60 Refaça o Problema 15.40 utilizando os valores indicados na Tabela 15.3 em vez daqueles presentes na Tabela A.10.

15.61 A Tabela 15.3 apresenta a entalpia de combustão do propilbenzeno, C_9H_{12}, mas a Tabela A.9 não contém informações dessa substância. Determine sua massa molecular, sua entalpia de formação para a fase líquida e sua entalpia de vaporização.

15.62 Considere o gás natural A descrito na Tabela 15.2. Calcule sua entalpia de combustão a 25 °C, admitindo que a água presente nos produtos de combustão esteja na fase vapor.

15.63 Refaça o problema anterior para o gás natural D utilizando os valores indicados na Tabela 15.3.

15.64 Propano gasoso e ar na proporção estequiométrica são misturados e alimentados ao queimador, ambos a P_0 e T_0. Após a combustão, os produtos são resfriados e saem a T_0. Quanto calor foi transferido por kg de propano?

15.65 Uma siderúrgica apresenta excesso de gás de alto forno disponível a 250 °C. Assim, ele pode ser utilizado para gerar vapor. A composição volumétrica desse gás é a seguinte:

Comp.	CH_4	H_2	CO	CO_2	N_2	H_2O
% vol.	0,1	2,4	23,3	14,4	56,4	3,4

Determine o poder calorífico inferior desse gás (em kJ/m^3) a 250 °C e pressão ambiente.

15.66 Um queimador é alimentado com uma mistura gasosa de 40% n-butano e 60% metanol em massa. Sabendo que o queimador proporciona uma combustão estequiométrica com ar, determine a composição dos produtos de combustão. Calcule, também, o poder calorífico inferior da mistura combustível em kJ por kg de mistura.

15.67 Num experimento, propano e butano na proporção molar de 1:1 são queimados em fluxo contínuo em regime permanente com ar em proporção estequiométrica. Ambos combustíveis e ar são alimentados como gases a 298 K

e 100 kPa. Os produtos são resfriados até 1000 K fornecendo calor para alguma aplicação no processo. Determine o poder calorífico inferior (por kg de mistura de combustíveis) e o calor total transferido por kmol da mistura de combustíveis utilizada.

15.68 Um queimador é alimentado com nitrometano líquido e ar. A temperatura e a pressão nas seções de alimentação de combustível e de ar no queimador são iguais a 298 K e 100 kPa. A proporção é estequiométrica. Os produtos de combustão gerados escoam para um trocador de calor e são descarregados desse equipamento a 600 K, sem variação de pressão. Admitindo que o nitrogênio presente no combustível seja convertido em N_2 gasoso, determine a taxa de transferência de calor por kmol de combustível no processo global.

15.69 Gás natural, que pode ser modelado como metano, é queimado com excesso de ar igual a 100% na caldeira indicada na Figura P15.69. A temperatura e a pressão nas seções de alimentação de combustível e de ar são iguais a 25 °C e 100 kPa. A água entra na caldeira a 20 °C e 500 kPa e a deixa a 700 °C e 500 kPa. Sabendo que a temperatura dos produtos de combustão na seção de alimentação da chaminé é igual a 400 K, determine a produção de vapor por quilograma de combustível queimado. Calcule também a energia transferida à água por quilograma de combustível queimado.

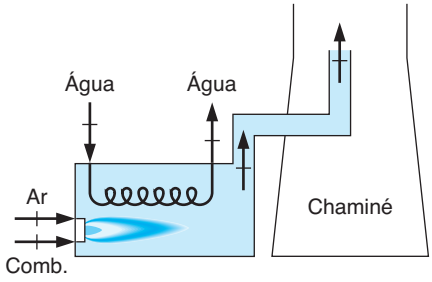


Figura P15.69

15.70 Um processo de combustão isobárica recebe benzeno gasoso, C_6H_6, e ar numa proporção estequiométrica a P_0 e T_0. Para limitar a temperatura dos produtos a 2000 K, água líquida é aspergida após a combustão. Encontre o número de kmols de água líquida aspergida por kmol de combustível e o ponto de orvalho dos produtos de saída combinados.

15.71 O sistema de combustão mostrado na Figura P15.71 é alimentado com gasolina (que pode ser modelada como C_7H_{17}) e opera em regime permanente. O carburador indicado na figura é alimentado com gasolina líquida a T_0 e o equipamento descarrega uma mistura estequiométrica de gasolina–ar a T_0 e P_0. Existe uma transferência de calor dos produtos de combustão descarregados do combustor para a mistura combustível que escoa no carburador. Os produtos de combustão, após essa transferência de calor, escoam para um trocador de calor e são descarregados do sistema a 600 K. Sabendo que o consumo de gasolina no sistema é igual a 10 kg/h, determine a taxa de transferência de calor no trocador de calor e a taxa de transferência de calor no carburador.

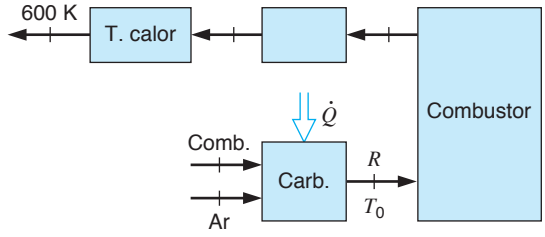


Figura P15.71

Temperatura Adiabática de Chama

15.72 Num foguete em que hidrogênio é queimado com ar, ambos os reagentes são alimentados a P_0 e T_0. A combustão é adiabática e a mistura é estequiométrica (100% de ar teórico). Determine o ponto de orvalho e a temperatura adiabática de chama (≈ 2500 K).

15.73 Hidrogênio gasoso é queimado com oxigênio puro num queimador contínuo em regime permanente, mostrado na Figura P15.73, em que ambos os reagentes são fornecidos numa razão estequiométrica e à temperatura e pressão de referência. Qual é a temperatura adiabática de chama?

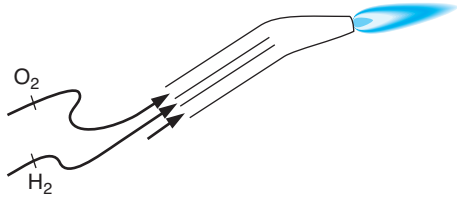


Figura P15.73

15.74 Alguns tipos de madeira podem ser caracterizadas como $C_1H_{1,5}O_{0,7}$ com um poder calorífico de 19 500 kJ/kg. Encontre a temperatura adiabática de chama quando tal madeira for queimada com ar estequiométrico a 100 kPa e 298 K.

15.75 Carbono é queimado com ar numa fornalha com 150% de ar teórico, e ambos os reagentes são alimentados à pressão e temperatura de referência. Qual é a temperatura adiabática de chama?

15.76 Hidrogênio é queimado com 200% de ar teórico num queimador contínuo em regime permanente

no qual ambos os reagentes são alimentados à pressão e temperatura de referência. Qual é a temperatura adiabática de chama?

15.77 Qual é a temperatura adiabática de chama antes da adição secundária de ar no Problema 15.47?

15.78 Gás butano a 25 °C é misturado com 150% de ar teórico a 600 K e é queimado num combustor adiabático em regime permanente. Qual é a temperatura dos produtos que saem do combustor?

15.79 Uma turbina queima metano com 200% de ar teórico. O ar e o combustível são alimentados por dois compressores separados nos quais a entrada é a 100 kPa e 298 K e a saída é a 1400 kPa. Após a mistura, esses gases entram na câmara de combustão a 600 K. Encontre a temperatura adiabática de chama utilizando calores específicos constantes para os termos de ΔH_P.

15.80 Modifique a solução do problema anterior utilizando a Tabela A.9 para os termos de ΔH_P.

15.81 Calcule a temperatura adiabática de chama para uma mistura estequiométrica de benzeno e ar que está a 25 °C e 100 kPa. Qual é o erro introduzido nessa temperatura se considerarmos que os produtos apresentam calores específicos constantes e avaliados a 25 °C (Tabela A.5)?

15.82 A câmara de combustão de uma turbina a gás é alimentada com gás natural a 298 K e 1,0 MPa e ar atmosférico a 500 K e 1,0 MPa. Determine a razão de equivalência e o excesso de ar necessários para que a temperatura adiabática de chama não ultrapasse 1800 K. Admita que o gás natural se comporte como metano puro.

15.83 O queimador de um maçarico de corte é alimentado com acetileno (gás) a 25 °C e 100 kPa. Calcule a temperatura adiabática de chama quando o acetileno é queimado com 100% de ar teórico a 25 °C e quando é queimado com 100% de oxigênio teórico a 25 °C.

15.84 A câmara de combustão de uma turbina a gás é alimentada com n-butano líquido a 25 °C (T_0) e com ar primário na quantidade estequiométrica a 400 K e a 1,0 MPa, como mostrado na Figura P15.84 A combustão é completa e os produtos deixam a câmara de combustão na temperatura adiabática de chama. Como essa temperatura é alta, os produtos de combustão são misturados com ar secundário, a 1,0 MPa e 400 K, de modo a obter uma mistura a 1400 K. Mostre que a temperatura dos produtos de combustão na seção de saída da câmara de combustão é maior que 1400 K e determine a relação entre as vazões de ar secundário e primário.

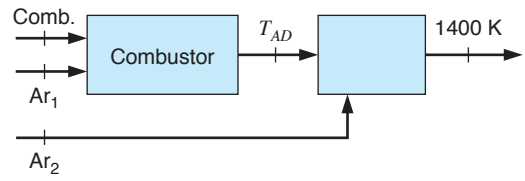


Figura P15.84

15.85 Calcule a temperatura adiabática de chama para uma mistura de eteno e 150% de ar teórico que apresenta temperatura e pressão iguais a T_0 e P_0.

15.86 Gás natural que pode ser admitido como metano, é queimado com 200% de ar teórico, sendo os reagentes alimentados como gases na temperatura e pressão de referência. Os produtos fluem pelo trocador de calor e saem pela chaminé (exaustor), como mostra a Figura P15.86. Qual é a temperatura adiabática de chama após a combustão, antes do trocador de calor?

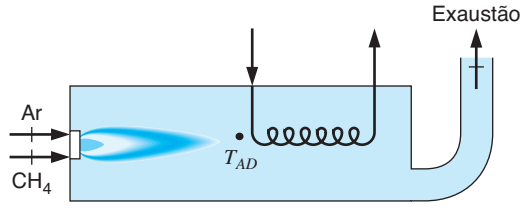


Figura P15.86

15.87 Carbono sólido é queimado com ar estequiométrico num processo em regime permanente (veja a Figura P15.87). Inicialmente, os reagentes estão a T_0 e P_0 e, então, são pré-aquecidos até 500 K antes de serem encaminhados à câmara de combustão. Os produtos de combustão são utilizados, primeiramente, para aquecer os reagentes num trocador de calor e depois são resfriados até T_0 num outro trocador de calor. Determine a temperatura dos produtos de combustão T_4 na seção de saída do primeiro trocador de calor e a transferência de calor, por kmol de combustível, no segundo trocador de calor (de 4 para 5).

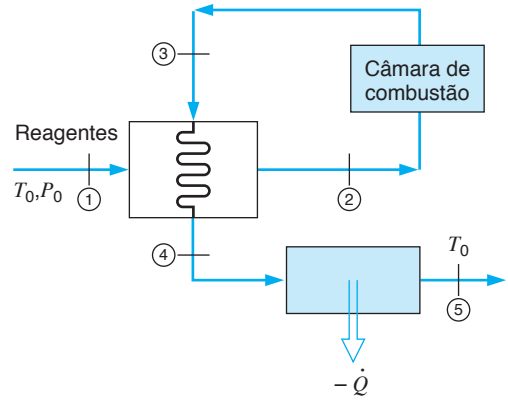


Figura P15.87

15.88 Butano líquido a 25 °C é misturado com 150% de ar teórico a 600 K e é queimado, em regime permanente, num combustor adiabático. Determine a temperatura adiabática de chama na seção de descarga do combustor, utilizando a entalpia de combustão indicada na Tabela 15.3.

15.89 Etanol gasoso, C_2H_5OH, é queimado com oxigênio puro numa bomba de combustão a volume constante. Os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica na condição de referência. Admita que não haja troca térmica e determine a temperatura final (> 5000 K).

15.90 A entalpia de formação do óxido de magnésio, MgO(s), é −601827 kJ/kmol a 25 °C. A temperatura do ponto de fusão do óxido de magnésio é aproximadamente igual a 3000 K e o aumento de entalpia entre 298 K e 3000 K é 128 499 kJ/kmol. A entalpia de sublimação a 3000 K é estimada em 418 000 kJ/kmol e o calor específico do vapor de óxido de magnésio acima de 3000 K é estimado em 37,24 kJ/kmol K. Nessas condições,

a) Determine a entalpia específica de combustão do magnésio.
b) Estime a temperatura adiabática de chama para a mistura estequiométrica de magnésio com oxigênio.

Segunda Lei em Processos de Combustão

15.91 Uma câmara de combustão é alimentada com hidrogênio e oxigênio puros. As seções de alimentação são distintas e tanto o combustível quanto o oxidante entram na câmara a 298 K e 100 kPa. Sabendo que a pressão na seção de descarga da câmara de combustão é 100 kPa, determine a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara e a irreversibilidade associada a esse processo. Admita que o processo de combustão ocorra em regime permanente e seja adiabático.

15.92 Considere a combustão de metanol (CH_3OH) com 25% de excesso de ar. Os produtos dessa combustão escoam por um trocador de calor e saem dele a 200 kPa e 400 K. Calcule a entropia absoluta dos produtos que saem do trocador por kmol de metanol queimado. Admita que toda a água formada no processo de combustão seja descarregada do trocador de calor como vapor.

15.93 Dois kmols de amônia são queimados com x kmol de oxigênio num processo em regime permanente. Os produtos da combustão, constituídos por: H_2O, N_2 e o excesso de O_2, saem do reator a 200 °C e 7 MPa.

a) Calcule x, se a metade da água presente nos produtos de combustão sai do reator na fase líquida.
b) Calcule a entropia absoluta dos produtos na condição de saída do reator.

15.94 Propeno, C_3H_6, é queimado com ar num queimador contínuo em estado estacionário, atingindo a temperatura adiabática de chama de 1800 K. Os reagentes são alimentados a T_0 e P_0. Determine a geração de entropia por kmol de combustível, desprezando as correções de pressões parciais.

15.95 Uma câmara de combustão é alimentada com hidrogênio e oxigênio puros em proporção estequiométrica. As seções de alimentação são distintas e tanto o combustível quanto o oxidante entram na câmara a 298 K e 50 kPa. Sabendo que a pressão na seção de descarga da câmara de combustão é 50 kPa, determine a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara e a entropia gerada nesse processo por kmol de hidrogênio consumido. Admita que a combustão seja completa, ocorra em regime permanente e seja adiabática.

15.96 Calcule a irreversibilidade para o processo descrito no Problema 15.45.

15.97 Considere a combustão de metanol (CH_3OH) com 25% de excesso de ar. Os produtos dessa combustão escoam num trocador de calor e saem dele a 200 kPa e 40 °C. Calcule a entropia absoluta dos produtos que saem do trocador por kmol de metanol queimado. Observe que uma parte da água é descarregada do trocador de calor como vapor e outra como líquido.

15.98 Grafita, C, a T_0 e P_0, é queimada com ar a 500 K e P_0 num processo em regime permanente. A relação ar–combustível é tal que os produtos de combustão apresentam temperatura igual a 1200 K e pressão P_0. Determine a relação de equivalência, a porcentagem de ar teórica e a irreversibilidade total no processo.

15.99 Um inventor afirma ter construído um equipamento que a partir de 0,001 kg/s de água, obtida numa torneira a 10°C e 100 kPa, produz fluxos separados de gás hidrogênio e oxigênio, cada um a 400 K e 175 kPa. Ele diz que seu equipamento opera numa sala a 25 °C e com um consumo de 10 kW de energia elétrica. Como você avalia essa afirmação?

15.100 A Figura P15.100 mostra um gerador de gases que é alimentado com 0,1 kg/s de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 25 °C e 500 kPa. O peróxido é decomposto em vapor e oxigênio e a mistura, na seção de saída do gerador, apresenta

pressão e temperatura iguais a 500 kPa e 800 K. A mistura, então, é expandida numa turbina até a pressão atmosférica, 100 kPa. Determine a potência da turbina e a taxa de transferência de calor no gerador de gás. A entalpia de formação do H_2O_2 líquido é –187 583 kJ/kmol.

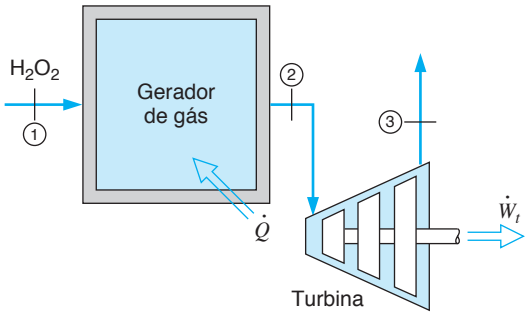


Figura P15.100

15.101 Metano e ar são alimentados a um queimador nas condições de pressão e temperatura de referência. O processo de combustão atinge temperatura de chama de 1800 K. Determine o excesso de ar na reação e a irreversibilidade associada a esse processo de combustão.

15.102 Uma câmara de combustão adiabática, que opera em regime permanente, é alimentada com gás pentano e ar atmosférico. A temperatura e a pressão na seção de alimentação do combustível são iguais a 25 °C e 150 kPa. O excesso de ar utilizado na combustão do pentano é tal que a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara é igual a 1800 K. Sabendo que a temperatura e a pressão na seção de alimentação de ar são iguais a 500 K e 150 kPa, determine o excesso de ar utilizado na combustão e a irreversibilidade do processo por kmol de pentano queimado.

15.103 Um reator químico com volume interno fixo é carregado com uma mistura de propeno (C_3H_6) e 150% de ar teórico. Inicialmente, a temperatura e a pressão da mistura no reator são iguais a 25 °C e 100 kPa. É provocada a ignição e combustão completa da mistura e detecta-se o aumento na temperatura da massa contida no reator. A massa contida no reator transfere calor para um reservatório térmico, que apresenta temperatura igual a 500 K, até que sua temperatura atinja 700 K. Determine a pressão final desse processo, a transferência de calor por kmol de combustível e a entropia total gerada no processo por kmol de combustível consumido.

Misturas Reais e Utilização de Diagramas Generalizados

15.104 Uma câmara de combustão é alimentada com uma mistura de gases que apresenta 50% de etano e 50% de propano (em volume) e que está a 350 K e 10 MPa. Determine, utilizando a Regra de Kay, a entalpia de um kmol dessa mistura relativa à base termoquímica de entalpia.

15.105 Butano líquido a 25 °C é misturado com 150% de ar teórico a 600 K e é queimado, em regime permanente, num combustor adiabático. Utilize os diagramas generalizados para avaliar as propriedades do combustível líquido e determine a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga do combustor.

15.106 Refaça o Problema 15.135 admitindo que a câmara seja alimentada com oxigênio líquido saturado a 90 K em vez de oxigênio gasoso a 25 °C. Utilize os diagramas generalizados para determinar as propriedades do oxigênio líquido.

15.107 Uma mistura de 80% etano e 20% metano, em base molar, é estrangulada de 10 MPa e 65 °C para 100 kPa e alimenta uma câmara de combustão adiabática. O ar de combustão entra na câmara a 100 kPa e 600 K. A quantidade de ar é tal que os produtos de combustão saem a 100 kPa e 1200 K. Admitindo que o processo de combustão seja completo e que todos os componentes se comportem como gases ideais, exceto a mistura combustível, que se comporta de acordo com os diagramas generalizados com a utilização da regra de Kay para as propriedades psudocríticas, determine a porcentagem de ar teórico utilizada no processo e a temperatura de orvalho dos produtos de combustão.

15.108 Uma câmara de combustão adiabática e que opera a pressão constante é alimentada com butano líquido saturado a 25 °C e oxigênio puro. A pressão e a temperatura na seção de alimentação de oxidante são iguais àquelas na seção de alimentação de combustível. Sabendo que a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara é igual a 3400 K, determine o excesso de oxidante utilizado nesse processo de combustão completa. Qual é a pressão na seção de descarga de produtos de combustão? Qual é a irreversibilidade desse processo?

15.109 Uma câmara de combustão é alimentada com 1 kmol/s de hexano líquido a 31 °C e 200 kPa e com 200% de ar teórico a 500 K e 200 kPa. Os produtos de combustão deixam a câmara a 1000 K e 200 kPa. O calor específico a pressão constante do hexano (gás ideal) é C_{p0} = 143 kJ/kmol K. Nessas condições, determine a taxa de irreversibilidade do processo.

Células de Combustível

15.110 Nós analisamos no Exemplo 15.16 a célula de combustível hidrogênio–oxigênio operando a

25 °C e 100 kPa. Repita os cálculos, admitindo que a célula opere com ar e não com oxigênio puro, a 25 °C e 100 kPa.

15.111 Reconsidere a célula de combustível analisada no Exemplo 15.16. Calcule a variação da função de Gibbs e a força eletromotriz dessa célula operando a 100 kPa e 600 K em vez de 298 K.

15.112 Para a célula de combustível PEC operando a 350 K, as constantes da Equação 15.29 são: i_{perdida} = 0,01, i_L = 2, i_0 = 0,013, todas A/cm^2, b = 0,08 V, c = 0,1 V, ASR = 0,01 $\Omega\,\text{cm}^2$, e FEM = 1,22 V. Determine a tensão e a densidade de potência para a densidade de corrente i = 0,25, 0,75 e 1,0 A/cm^2.

15.113 Considere a célula de combustível do problema anterior. Quanto será a área se a potência a ser produzida for de 1 kW com uma densidade de corrente de 1 A/cm^2?

15.114 Considere uma célula de combustível metano–oxigênio. A reação no anodo é:

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 8\,e^- + 8\,H^+$$

Os elétrons produzidos pela reação circulam num circuito externo e os íons positivos migram do anodo para o catodo. Nesse local, a reação é:

$$8\,e^- + 8\,H^+ + 2\,O_2 \rightarrow 4\,H_2O$$

Calcule o trabalho reversível e a força eletromotriz reversível dessa célula de combustível operando a 25 °C e 100 kPa.

15.115 Refaça o problema anterior admitindo que a célula de combustível opere a 1200 K em vez de operar à temperatura ambiente.

15.116 A célula de combustível SOC operando a 900 K pode ser descrita por uma FEM = 1,06 V e pelas seguintes constantes da Equação 15.29: i_{perdida} = 0,01, i_L = 2, i_0 = 0,13, todas em A/cm^2, b = 0 V, c = 0,1 V, ASR = 0,04 $\Omega\,\text{cm}^2$. Encontre a tensão e a densidade de potência para as densidades de corrente i = 0,25, 0,75 e 1,0 A/cm^2.

15.117 Considere a célula de combustível do problema anterior. Qual será a área se a potência a ser produzida for de 1 kW com uma densidade de corrente de 1 A/cm^2?

15.118 Uma célula de combustível PEC operando a 25 °C gera 1,0 V que também inclui perdas. Para uma potência total de 1 kW, qual é a vazão mássica de hidrogênio?

15.119 Uma célula de combustível hidrogênio–oxigênio opera a 600 K, em vez de 298 K, como no Exemplo 15.15. Para uma potência total de 5 kW, qual é a vazão mássica de hidrogênio e a exergia do fluxo de saída?

Aplicações de Combustão e Eficiências

15.120 Para a combustão de metano, 150% de ar teórico é utilizado a 25 °C e 100 kPa, sendo a umidade relativa 70%. Determine a composição e o ponto de orvalho dos produtos.

15.121 Pentano é queimado com 120% de ar teórico num processo à pressão constante de 100 kPa. Os produtos são resfriados até a temperatura ambiente de 20 °C. Qual é a quantidade de água condensada por kg de combustível? Repita a solução, admitindo que o ar utilizado na combustão tenha umidade relativa de 90%.

15.122 Uma turbina a gás queima metano com 150% de ar teórico. Admita que o ar esteja a 25 °C e 100 kPa e possua umidade relativa de 80%. Quanto de água nos produtos de saída provém da umidade do gás de entrada?

15.123 Num motor tem-se a mistura de octano e etanol líquidos na razão molar de 9:1 e com ar na proporção estequiométrica, todos a T_0 e P_0. No motor, a entalpia de combustão é utilizada de modo que 30% saem como trabalho, 30% são perdidos como calor e o restante sai na exaustão. Determine o trabalho e o calor transferido por kg de mistura combustível e também a temperatura dos gases no exaustor.

15.124 A turbina a gás do Problema 12.21 possui q_H = 960 kJ/kg de mistura adicionada na combustão. Admita que o combustível seja o gás metano e o q_H seja equivalente ao poder calorífico a T_0. Determine a razão ar–combustível mássica.

15.125 Uma turbina a gás queima metano com 200% de ar teórico. Ar e combustível são alimentados a partir de dois compressores separados que promovem a mudança de 100 kPa e 298 K para 1400 kPa. A mistura é feita numa câmara de mistura que precede a câmara de combustão. Quais são o trabalho específico no compressor e q_H a serem utilizados no ciclo Brayton? Utilize calor específico constante para resolver o problema.

15.126 Encontre o calor transferido equivalente q_H a ser utilizado no cálculo do ciclo de combustão a pressão constante quando o combustível for

a) metano e
b) octano gasoso.

Em ambos os casos, utilize água no estado vapor nos produtos e uma mistura estequiométrica.

15.127 Uma câmara de combustão que opera em regime permanente é alimentada com propano a 25 °C e com ar a 400 K. Os produtos saem da câmara a 1200 K. Pode-se admitir que a eficiência da combustão seja igual a 90% e que 95% do carbono no propano queime para formar CO_2 e que os 5% restantes formem CO. Determine a

relação ar–combustível ideal e o calor transferido da câmara de combustão.

15.128 Um motor a gasolina é convertido para operar com propano, como mostra a Figura P15.128. Admita que 40 kg/h de propano a 25 °C alimentem o motor. A vazão mássica de ar atmosférico fornecida ao motor é igual a 90% da vazão estequiométrica. A temperatura dos gases de combustão, que incluem H_2O, H_2 e N_2, é 1000 K no coletor de escapamento e a taxa de transferência de calor do motor (a principal taxa de transferência de calor no motor ocorre no sistema de refrigeração) é igual a 120 kW. Admita que 90% do C presente no combustível seja transformado em CO_2 e 10% em CO. Nessas condições, determine a potência e o rendimento térmico desse motor.

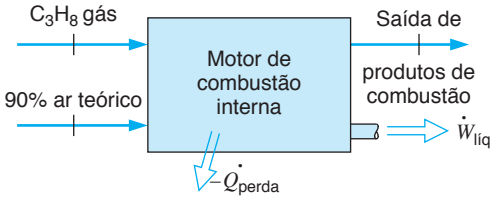


Figura P15.128

15.129 Um pequeno motor a gasolina, resfriado a ar, é testado e encontrou-se que sua potência é igual a 1,0 kW. A temperatura dos produtos de combustão foi medida e é igual a 660 K. A composição volumétrica obtida para os produtos de combustão é a seguinte, em base seca:

Prod.	CO_2	CO	O_2	N_2
% vol.	11,4	2,9	1,6	84,1

A vazão de combustível consumida no motor foi medida e é igual a $1{,}5 \times 10^{-4}$ kg/s. Sabendo que o combustível utilizado pode ser considerado octano líquido e que o combustível e o ar entram no motor a 25 °C, determine a taxa de transferência de calor no motor e a eficiência do motor.

15.130 Um motor a gasolina é alimentado com uma mistura estequiométrica de octano líquido e ar a T_0 e P_0. Os produtos de combustão (combustão completa) saem das válvulas de escape a 1100 K. Admitindo que a transferência de calor para a água de refrigeração, que está a 100 °C, seja igual ao trabalho realizado pelo motor, determine a eficiência do motor baseada na segunda lei e a eficiência expressa como sendo a razão entre o trabalho e o poder calorífico inferior do combustível.

Problemas para Revisão

15.131 Repita o Problema 15.25 para certo carvão que contém, de acordo com análises: 68,2% C, 4,8% H, 15,7% O em base mássica. Os produtos de saída contêm 30,9% CO, 26,7% H_2, 15,9% CO_2 e 25,7% H_2O em base molar.

15.132 Muitos tipos de carvão possuem uma umidade alta. Considere a seguinte amostra de carvão para a qual a análise elementar mostra a seguinte composição mássica:

Comp.	Umid.	H	C	S	N	O	Cinzas
% mass.	28,9	3,5	48,6	0,5	0,7	12,0	5,8

Esse carvão é queimado num gerador de vapor de uma usina térmica com 150% de ar teórico. Determine a razão ar–combustível mássica.

15.133 Um combustível C_xH_y é queimado com ar e os produtos possuem a seguinte composição molar expressa em base seca: 9,6% CO_2, 7,3% O_2 e 83,1% N_2. Determine a composição (x/y) do combustível e a porcentagem de ar teórico utilizado.

15.134 Num motor tem-se a mistura de octano e etanol líquidos na razão molar de 9:1 e com ar estequiométrico a 25 °C e 100 kPa. Após combustão completa, os produtos saem pelo sistema de exaustão onde são resfriados até 10 °C. Encontre o ponto de orvalho dos produtos e a massa de água condensada por kg da mistura de combustíveis.

15.135 A câmara de combustão utilizada num teste de propelentes para foguetes é alimentada com hidrazina líquida (N_2H_4) e oxigênio. As temperaturas e pressões nos escoamentos que alimentam a câmara são iguais a 25 °C e 100 kPa. A relação entre as vazões desses escoamentos é igual a 0,5 kg de O_2/kg de N_2H_4. O calor transferido da câmara às vizinhanças é estimado em 100 kJ/kg N_2H_4. Determine a temperatura dos produtos, admitindo que os produtos da reação sejam constituídos por H_2O, H_2 e N_2. A entalpia de formação da hidrazina líquida é igual a +50 417 kJ/kmol.

15.136 Determine o valor do poder calorífico inferior para a mistura de combustíveis do Problema 15.134 com a mesma referência da Tabela 15.3.

15.137 E85 é um líquido contendo 85% etanol e 15% gasolina (admitida como octano) em base mássica. Determine o poder calorífico inferior dessa mistura de combustíveis.

15.138 Determine o poder calorífico superior da amostra de carvão especificada no Problema 15.132.

15.139 Uma mistura gasosa de eteno com propano (relação molar de 1 para 1) é queimada com 120% de ar teórico na câmara de combustão de uma turbina a gás. O ar obtido no ambiente, a 25 °C e 100 kPa, é comprimido até 1 MPa e é enviado para a câmara de combustão da turbina. A mistura combustível entra na câmara de combustão a 25 °C e 1 MPa. Sabendo que a turbina é

adiabática, que descarrega os produtos de combustão no ambiente e que a temperatura desses gases na seção de descarga da turbina é 800 K, determine a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara de combustão e o trabalho realizado na turbina.

15.140 Um estudo está sendo realizado para avaliar se a amônia líquida é um combustível adequado para uma turbina a gás. Considere os processos de compressão e combustão desse equipamento.

a) Ar entra no compressor a 100 kPa e 25 °C. É comprimido até 1600 kPa e a eficiência isoentrópica do compressor é 87%. Determine a temperatura de descarga e o trabalho consumido por kmol de ar.

b) Dois kmols de amônia líquida a 25 °C e x vezes a quantidade de ar teórico, provenientes do compressor, entram na câmara de combustão. Qual é o valor de x se a temperatura adiabática de chama for fixada em 1600 K?

15.141 Considere o gás gerado no gaseificador de carvão descrito no Problema 15.30. Determine a porcentagem de ar teórico que deve ser utilizada nos queimadores, sabendo que a temperatura adiabática de chama está limitada a 1500 K.

15.142 Uma câmara de combustão adiabática e que opera em regime permanente é alimentada com monóxido de carbono, CO, e ar atmosférico. A pressão e a temperatura nas seções de alimentação da câmara são iguais a 150 kPa e 600 K. Sabendo que o excesso de ar utilizado na reação de combustão é igual a 50%, determine a temperatura dos produtos de combustão na seção de descarga da câmara. Calcule, também, a entalpia da reação no estado de referência.

15.143 Um recipiente rígido está carregado com uma mistura estequiométrica de buteno e ar a T_0 e P_0. A mistura é queimada num processo adiabático e atinge o estado 2. Os produtos de combustão são, então, resfriados até 1200 K (estado 3). Determine a pressão final, P_3, o calor total transferido, ${}_1Q_3$, e a temperatura no estado 2, imediatamente após a combustão.

15.144 Gás natural (admitido como metano) a uma vazão de 0,3 kg/s é queimado com 250% de ar teórico num combustor a 1 MPa no qual os reagentes são alimentados a T_0. Vapor d'água a 1 MPa e 450 °C com vazão de 2,5 kg/s é adicionado aos produtos antes da entrada da turbina adiabática, que opera com uma pressão de saída de 150 kPa. Determine a temperatura de entrada e o trabalho na turbina, admitindo que a turbina seja reversível.

15.145 A turbina do Problema 15.139 é adiabática. A operação da turbina é reversível, irreversível ou impossível?

15.146 Reconsidere o processo de combustão descrito no Problema 15.107.

a) Calcule a entropia absoluta da mistura de combustível antes de ela ser estrangulada para o interior da câmara de combustão.

b) Calcule a irreversibilidade do processo global.

15.147 Considere o cilindro de um motor de combustão interna com ignição por centelha. Antes da fase de compressão, o cilindro está preenchido com uma mistura de ar com metano a 25 °C. Admita, nessa condição, que a mistura apresente 110% de ar teórico e que a pressão seja igual a 100 kPa. A razão de compressão do motor é de 9 para 1.

a) Determine a pressão e a temperatura após a compressão, admitindo que o processo seja adiabático e reversível.

b) Admitindo que a combustão esteja completa no momento em que o pistão está no ponto morto superior (ou seja, após a compressão reversível e adiabática) e que o processo de combustão seja adiabático, determine a temperatura e a pressão após a combustão e o aumento de entropia no processo de combustão.

c) Qual é a irreversibilidade desse processo?

15.148 A Figura P15.148 mostra um tanque, a alta pressão, que armazena acetileno líquido, C_2H_2, a 25 °C e um gerador de vapor isolado termicamente que opera em regime permanente. O queimador do gerador de vapor é alimentado com 1 kg/s de acetileno e 140% de oxigênio teórico a 500 K. Os produtos de combustão saem do gerador a 500 kPa e 350 K e a caldeira é alimentada com 15 kg/s de água líquida a 10°C. Sabendo que o gerador produz vapor superaquecido a 200 kPa,

a) Determine a entropia absoluta molar do acetileno no tanque.

b) Determine, na seção de descarga dos produtos de combustão, as fases dos constituintes da mistura. Se existir mais de uma, quantifique-as.

c) Determine a temperatura do vapor gerado na caldeira.

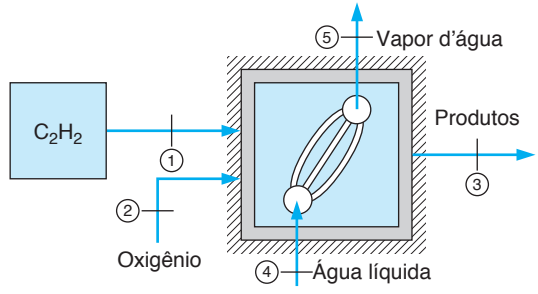


Figura P15.148

PROBLEMAS ABERTOS, PROJETOS E APLICAÇÃO DE COMPUTADORES

15.149 Escreva um programa de computador para estudar o efeito do excesso de ar sobre a temperatura adiabática de chama de um combustível qualquer composto por carbono e hidrogênio. Admita que o combustível e o ar entrem na câmara de combustão a 25 °C e também que a combustão seja completa. Os calores específicos podem ser considerados constantes e a composição do combustível e sua entalpia de formação devem ser tratadas como variáveis de entrada do programa.

15.150 Os ciclos de potência a vapor podem utilizar o excesso de potência, durante os períodos fora de pico, para comprimir ar e guardá-lo para uso futuro (veja o Problema 9.50). Esse ar comprimido pode ser consumido numa turbina a gás que, normalmente, utiliza gás natural (pode ser aproximado por metano). A turbina a gás pode, então, ser utilizada para produzir potência nos períodos de pico. Investigue esse arranjo e estime a potência que pode ser gerada nas condições fornecidas no Problema 9.50. Admita que a turbina descarregue os produtos de combustão na atmosfera e que o ar utilizado na combustão varie entre 200% a 300% do ar teórico necessário para a reação.

15.151 Considere um automóvel movido a gás natural. Normalmente, os cilindros para armazenamento de gás são projetados para uma pressão máxima de 3600 psi ou 25 MPa. Dimensione um cilindro que proporcione uma autonomia de 500 km para o automóvel, admitindo que a eficiência do motor seja igual a 30% e que o carro consuma 20 kW na velocidade média de 90 km/h.

15.152 O ciclo Cheng, mostrado na Figura P13.140, utiliza metano como combustível. O ar utilizado na combustão varia entre 250 a 300% do ar teórico necessário para a reação. Será necessário utilizar água de reposição, nas condições do estado 8, no caso em que é utilizado um condensador de água simples com T_6 = 40 °C e Φ_6 = 100%? A umidade no ar comprimido, no estado 1, tem influência sobre o comportamento do ciclo? Estude o problema para vários excessos de ar (dentro da faixa fornecida).

15.153 A Figura P15.153 mostra uma central de potência com cogeração e algumas características operacionais dos ciclos. A câmara de combustão é alimentada com 3,2 kg/s de metano e uma fração do ar comprimido que escoou num compressor que apresenta relação de pressões igual a 15,8:1 é utilizada para pré-aquecer a água de alimentação do ciclo a vapor. Faça uma análise do conjunto e determine o calor transferido dos produtos de combustão ao vapor, o calor transferido no pré-aquecedor e a temperatura na seção de alimentação da turbina.

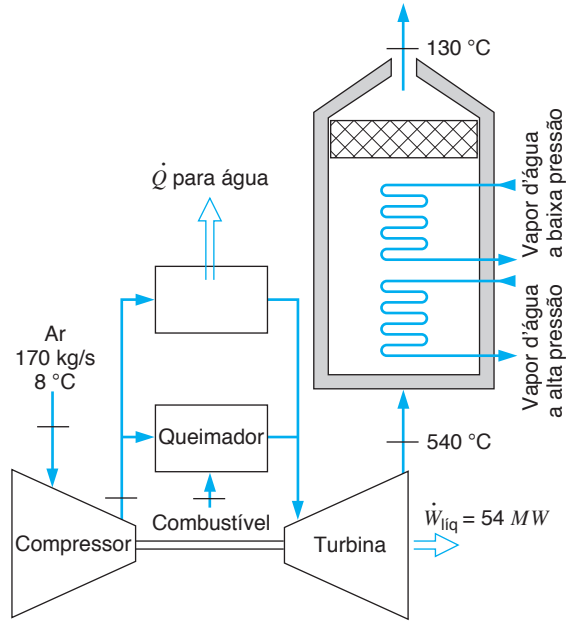


Figura P15.153

15.154 Considere a câmara de combustão do ciclo Cheng descrito nos Problemas 13.140 e 15.144. A vazão mássica de ar na seção de alimentação da câmara de combustão é 12,0 kg/s e a pressão, nessa seção, é 1,25 MPa (estado 1). O combustível utilizado na câmara é o gás natural que pode ser modelado como metano. Os produtos de combustão deixam a câmara no estado 2. Sabendo que o combustível fornece 15 MW ao ciclo e que o compressor apresenta resfriamento intermediário, determine as temperaturas nos estados 1 e 2 e a vazão de combustível.

15.155 Estude os processos de gaseificação de carvão mineral. Estes podem produzir tanto metano quanto metanol. Quais são os processos e equipamentos envolvidos nesses processos? Compare os poderes caloríficos dos produtos de gaseificação com o do carvão que alimenta o processo de gaseificação. Discuta os benefícios dessa conversão.

15.156 O etanol, C_2H_5OH, pode ser produzido a partir de biomassas, como por exemplo o milho[4]. Investigue esse modo de produzir etanol e identifique as reações químicas relevantes que ocor-

[4] E também a cana de açúcar, evidentemente (N.T.).

rem nos processos produtivos. Estime, para diversas biomassas, o rendimento do processo utilizado na produção do etanol.

15.157 Um motor a diesel pode ser utilizado como central de potência em locais isolados (por exemplo: em plataformas de petróleo e navios). Admita que a potência do motor seja igual a 1000 HP e que ele seja alimentado com duodecano e 300% de ar teórico. Estime qual é o consumo de combustível, a eficiência do motor e se é possível utilizar os gases de exaustão para aquecer água ou ambientes. Investigue se é possível utilizar outros combustíveis alternativos no motor.

15.158 A combustão de alguns carvões e óleos combustíveis, por exemplo nas centrais termelétricas, gera SO_x e NO_x. Investigue quais são os processos utilizados na remoção dessas substâncias poluidoras. Quais são os fenômenos importantes encontrados nos equipamentos que removem esses poluentes e o impacto dessas etapas na operação das centrais termelétricas (energia, pressão de exaustão etc.)?