



Simulação Numérica de Escoamento Reativo em Motor-Foguete com Refrigeração Regenerativa

Projeto CFD-5 apoiado pela
Agência Espacial Brasileira (AEB)
Anúncio de Oportunidades 01/2004 do Programa UNIESPAÇO
Tema: Veículos Espaciais
Tópico: Processos de Combustão em Motores-Foguete

RELATÓRIO TÉCNICO 1: programa Gibbs 1.3

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
EQUILÍBRIO QUÍMICO
TEMPERATURA DE COMBUSTÃO**

(Disponível em <ftp.demec.ufpr.br/cfd/projetos/cfd5>)

Carlos Henrique Marchi, Dr. Eng. Mec.

Luciano Kiyoshi Araki, Eng. Mec.

Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC)

Curitiba, 10 de maio de 2005.

RESUMO

Este relatório está dividido em três capítulos que relatam comparações entre resultados do programa Gibbs, versão 1.3, escrito em linguagem Fortran 95, e os programas da NASA: Thermobuild, Teqworks e CEA.

O primeiro capítulo descreve o cálculo das propriedades termodinâmicas calor específico à pressão constante, entalpia e energia livre de Gibbs, nas bases mássica e molar, de oito espécies químicas (H_2O , O_2 , H_2 , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2) envolvidas em reações do propelente H_2/O_2 , disponíveis no programa Gibbs 1.3. E apresenta comparações dos resultados das três propriedades termodinâmicas, na base molar, fornecidos pelos programas Gibbs 1.3 e Thermobuild, para as oito espécies químicas, nas temperaturas de 298.15, 800, 2000 e 4000 K. Com as comparações entre os programas Gibbs 1.3 e Thermobuild, verificou-se que os erros máximos são: para o calor específico à pressão constante, 0.24%; para a entalpia, 5.6%; e para a energia livre de Gibbs, 12%. Porém, os erros máximos da entalpia e da energia livre de Gibbs se reduzem para 0.92% e 2.2% se a referência, em vez do programa Thermobuild, é o banco de dados NIST.

O segundo capítulo descreve o cálculo da composição de equilíbrio químico e suas propriedades para uma mistura de gases. Este capítulo apresenta os nove modelos reativos disponíveis no programa Gibbs 1.3, que têm de zero a dezoito reações de dissociação, com três a oito espécies químicas envolvidas em reações do propelente H_2/O_2 , e o modelo numérico usado para resolvê-los. Também apresenta resultados da fração mássica de cada gás, massa molecular média, massa específica total da mistura e o calor específico à pressão constante médio para cinco problemas. O terceiro capítulo descreve o modelo numérico usado para calcular a temperatura de combustão para uma mistura de gases em equilíbrio químico e os resultados de dezessete problemas.

As comparações descritas nos capítulos 2 e 3 foram feitas entre três programas: Gibbs 1.3; e os programas CEA e Teqworks, cujo modelo reativo usado contém nove espécies químicas. Com base nestas comparações, verificou-se que: (a) os programas Gibbs (modelo 9) e Teqworks reproduzem os resultados do programa CEA dentro da mesma ordem de erro para as variáveis analisadas; (b) os resultados dos modelos (3, 4, 5 e 7) com seis espécies são muito próximos dos modelos (9 e 10) com oito espécies, mas modelos com apenas quatro espécies ou menos podem apresentar erros significativos; e (c) se o interesse for usar um modelo com seis espécies, recomenda-se o modelo 5, e no caso de oito espécies, o modelo 9.

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------|--|
| a_{ki} | coeficiente k da espécie i para cálculo de propriedades termodinâmicas (adim.) |
| a | número de moles do reagente oxigênio molecular (mol) |
| A | símbolo de cada espécie química |
| b | número de moles do produto vapor d'água na equação da reação global do modelo 0, sem dissociação química |
| c | calor específico à pressão constante médio (J/mol.K ou J/kg.K) |
| C | concentração total (mol/cm ³) |
| c_i | calor específico à pressão constante da espécie química i (J/mol.K ou J/kg.K) |
| C_i | concentração da espécie química i (mol/cm ³) |
| d | número de moles do produto oxigênio molecular na equação da reação global do modelo 0, sem dissociação química (mol) |
| E | erro relativo (%) |
| $Erro$ | erro absoluto (adim.) |
| f | número de moles do produto hidrogênio molecular na equação da reação global do modelo 0, sem dissociação química (mol) |
| g | energia livre de Gibbs (J/mol ou J/kg) |
| h | entalpia (J/mol ou J/kg) |
| H | entalpia total (J) |
| h_{298} | entalpia de formação (J/mol ou J/kg) |
| K_j | constante de equilíbrio de cada reação j baseada na pressão parcial |
| L | número total de reações de dissociação |
| LH2 | hidrogênio líquido |
| LOX | oxigênio líquido |
| M | Massa molecular média (kg/kmol) |
| M_i | massa molecular da espécie química i (kg/kmol) |

| | |
|-------------------|---|
| n | número total de moles (mol) |
| N | número total de espécies químicas |
| n_i | número de moles da espécie química i (mol) |
| OF | razão mássica oxidante/combustível dos reagentes (adim.) |
| p | pressão total (bar ou atm) |
| p_i | pressão parcial da espécie química i (atm) |
| R | constante da mistura de gases (J/kg.K) |
| <i>referencia</i> | resultado de referência, obtido utilizando-se o programa Thermobuild ou CEA |
| R_u | constante universal dos gases perfeitos (8.314510 J/mol.K) |
| T | temperatura (K) |
| [<i>THERM</i>] | dados para cálculo da energia livre de Gibbs, obtido diretamente do programa Thermobuild e correspondendo à coluna $-(G - H_{298})/T$ (J/mol.K) |
| <i>valor</i> | resultado a ser comparado, obtido utilizando-se o programa Gibbs, Teqworks ou outra fonte |
| X | fração molar (adim.) |
| Y | fração mássica (adim.) |

Letras gregas

| | |
|-------------------------|--|
| ΔG_j | variação da energia livre de Gibbs de cada reação j , na pressão de 1 atm, em base molar |
| ε_j | grau de reação ou taxa de dissociação da reação j |
| Φ | razão de equivalência |
| ρ | massa específica total (kg/m ³) |
| ρ_i | massa específica da espécie química i (kg/m ³) |
| γ | razão de calores específicos (adim.) |
| v_{ij}^{\prime} | coeficiente estequiométrico do reagente i na reação de dissociação j (mol) |
| $v_{ij}^{\prime\prime}$ | coeficiente estequiométrico do produto i na reação de dissociação j (mol) |

Subíndices

| | |
|-----------------|---------------------------------|
| <i>C</i> | combustão |
| <i>CEA</i> | programa CEA |
| <i>Gibbs</i> | programa Gibbs 1.3 |
| <i>i</i> | número da espécie química |
| <i>j</i> | número da reação de dissociação |
| <i>P</i> | produto |
| <i>R</i> | reagente |
| <i>S</i> | condição estequiométrica |
| <i>Teqworks</i> | programa Teqworks |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS | 7 |
| 1.1 Definições | 7 |
| 1.2 Comparações | 8 |
| 1.3 Conclusão | 14 |
| 2. EQUILÍBRIO QUÍMICO | 16 |
| 2.1 Propriedades de mistura de gases | 16 |
| 2.2 Reações químicas | 18 |
| 2.3 Modelo reativo número 0 | 19 |
| 2.4 Modelo reativo número 1 | 20 |
| 2.5 Modelo reativo número 2 | 21 |
| 2.6 Modelo reativo número 3 | 22 |
| 2.7 Modelo reativo número 4 | 24 |
| 2.8 Modelo reativo número 5 | 25 |
| 2.9 Modelo reativo número 7 | 26 |
| 2.10 Modelo reativo número 10 | 28 |
| 2.11 Modelo reativo número 9 | 29 |
| 2.12 Modelo numérico | 32 |
| 2.13 Comparações | 33 |
| 2.14 Conclusão | 44 |
| 3. TEMPERATURA DE COMBUSTÃO | 46 |
| 3.1 Modelo numérico | 46 |
| 3.2 Comparações | 48 |
| 3.3 Conclusão | 54 |
| 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 56 |
| ANEXO A – Coeficientes e resultados originais do Thermobuild | 58 |

1. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Objetivos:

- 1) Descrever o cálculo das propriedades termodinâmicas calor específico à pressão constante, entalpia e energia livre de Gibbs, nas bases mássica e molar, de oito espécies químicas (H_2O , O_2 , H_2 , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2) envolvidas em reações do propelente H_2/O_2 , disponíveis no programa Gibbs 1.3.
- 2) Comparar os resultados das três propriedades termodinâmicas, na base molar, fornecidos pelo programas Gibbs 1.3 e Thermobuild da NASA, para as oito espécies químicas, nas temperaturas de 298.15, 800, 2000 e 4000 K.

1.1 DEFINIÇÕES

Uma substância pura é aquela que apresenta composição química invariável e homogênea. Ela pode ocorrer em mais de uma fase; deve, porém, apresentar a mesma composição química em todas as fases. Como exemplos de substâncias puras, pode-se citar a água, gases diatômicos (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, entre outros), hidrocarbonetos puros, e outros. O estado de uma substância pura simples compressível é definido por duas propriedades independentes (VAN WYLEN *et al.*, 1995). Dentre as propriedades mais utilizadas, destacam-se a temperatura e a pressão, que podem ser medidas experimentalmente e constituem-se em um par de propriedades independentes para casos que não envolvam mudança de fase.

A partir das duas propriedades independentes, as demais propriedades termodinâmicas podem ser obtidas, através da utilização de relações apropriadas. Dentre as propriedades de interesse para o caso de reações químicas, citam-se o calor específico à pressão constante (c), a entalpia (h) e a energia livre de Gibbs (g), todas avaliadas para a pressão de referência de 1 atm (101.325 kPa). As duas últimas são importantes na determinação das constantes de equilíbrio, necessárias à determinação da composição de equilíbrio químico de uma dada mistura reativa. E a primeira para simulação de escoamentos.

A obtenção de tais parâmetros pode ser feita de modos diversos, desde a consulta em gráficos e tabelas impressos até o uso de programas computacionais. Aqui, optou-se pela utilização do método apresentado no trabalho de McBride *et al.* (1993), em que são fornecidas bibliotecas para propriedades termodinâmicas e de transporte para espécies puras, por meio de coeficientes para polinômios interpoladores. Deste modo, para a obtenção do calor específico (c), da entalpia (h) e energia livre de Gibbs (g) são utilizadas as seguintes expressões, respectivamente:

$$c_i = Ru \left(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \right)_i \quad (1.1)$$

$$h_i = Ru T_i \left(a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \right)_i \quad (1.2)$$

$$g_i = Ru T_i \left(a_1 (1 - \ln T) - a_2 \frac{T}{2} - a_3 \frac{T^2}{6} - a_4 \frac{T^3}{12} - a_5 \frac{T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \right)_i \quad (1.3)$$

onde os coeficientes a_k são particulares para cada espécie química i ; Ru refere-se à constante universal dos gases perfeitos (8.314510 J/mol·K); T é a temperatura absoluta (K) da espécie considerada; e as unidades são na base molar, isto é, c em J/mol.K e h e g em J/mol. As propriedades na base mássica, ou seja, c em J/kg.K e h e g em J/kg, são obtidas multiplicando-se seus valores na base molar pelo fator $1000/M_i$, onde M_i é a massa molecular (kg/kmol) de cada espécie química i .

1.2 COMPARAÇÕES

As propriedades termodinâmicas obtidas através da utilização do programa Gibbs 1.3 são, a seguir, comparadas às obtidas do programa Thermobuild, da NASA. Ambos os programas baseiam seus cálculos em polinômios interpoladores. O Thermobuild, contudo, apresenta dois coeficientes extras (multiplicados por potências negativas da temperatura) em relação ao Gibbs 1.3. Os resultados originais do Thermobuild são apresentados no Anexo deste relatório.

O programa Gibbs 1.3 permite que sejam escolhidas até 8 espécies químicas (Tabela 1.1): vapor de água (H₂O), oxigênio molecular (O₂), hidrogênio molecular (H₂), radical hidroxila (OH), oxigênio atômico (O), hidrogênio atômico (H), radical hidroperoxi (HO₂) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Para todas as espécies consideradas, os coeficientes a_1 a a_7 (Tabela 1.2), fornecidos por McBride *et al.* (1993), são válidos para a faixa de temperaturas entre 200 e 6000 K, que é adequada às aplicações deste projeto. As propriedades c , h e g podem ser obtidas na base molar ou mássica.

As Tabelas 1.3 e 1.4 apresentam os dados fixos usados para executar o programa Gibbs 1.3 e a relação dos nomes dos arquivos com resultados originais. Quatro valores diferentes para a temperatura foram comparados (Tabela 1.4). A escolha por tais valores se deve à faixa comum de temperaturas encontrada em problemas envolvendo escoamentos reativos em motores-foguetes,

cujo estudo será efetuado tendo-se por base uma versão posterior (a ser implementada) do programa Gibbs 1.3.

Tabela 1.1 Massa molecular (M_i) das espécies químicas usadas no programa Gibbs 1.3.

| Símbolo da espécie | Índice da espécie (i) | Nome da espécie | M_i (kg/kmol) |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|
| H ₂ O | 1 | Vapor de água | 18.01528 |
| O ₂ | 2 | oxigênio molecular | 31.99880 |
| H ₂ | 3 | hidrogênio molecular | 2.01588 |
| OH | 4 | radical hidroxila | 17.00734 |
| O | 5 | oxigênio atômico | 15.99940 |
| H | 6 | hidrogênio atômico | 1.00794 |
| HO ₂ | 7 | radical hidroperoxi | 33.00674 |
| H ₂ O ₂ | 8 | peróxido de hidrogênio | 34.01468 |

Fonte: NASA TM-4513 (McBride et al., 1993).

Tabela 1.2 Coeficientes (a_{ki}) usados no programa Gibbs 1.3.

| Para temperatura menor do que 1000 K | | | | | | | |
|--|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| espécie | a1 | a2 | a3 | a4 | a5 | a6 | a7 |
| H2O | 4.19864056E+00 | -2.03643410E-03 | 6.52040211E-06 | -5.48797062E-09 | 1.77197817E-12 | -3.02937267E+04 | -8.49032208E-01 |
| O2 | 3.78245636E+00 | -2.99673415E-03 | 9.84730200E-06 | -9.68129508E-09 | 3.24372836E-12 | -1.06394356E+03 | 3.65767573E+00 |
| H2 | 2.34433112E+00 | 7.98052075E-03 | -1.94781510E-05 | 2.01572094E-08 | -7.37611761E-12 | -9.17935173E+02 | 6.83010238E-01 |
| OH | 3.99201543E+00 | -2.40131752E-03 | 4.61793841E-06 | -3.88113333E-09 | 1.36411470E-12 | 3.61508056E+03 | -1.03925458E-01 |
| O | 3.16826710E+00 | -3.27931884E-03 | 6.64306396E-06 | -6.12806624E-09 | 2.11265971E-12 | 2.91222592E+04 | 2.05193346E+00 |
| H | 2.50000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 2.54736599E+04 | -4.46682853E-01 |
| HO2 | 4.30179801E+00 | -4.74912051E-03 | 2.11582891E-05 | -2.42763894E-08 | 9.29225124E-12 | 2.94808040E+02 | 3.71666245E+00 |
| H2O2 | 4.27611269E+00 | -5.42822417E-04 | 1.67335701E-05 | -2.15770813E-08 | 8.62454363E-12 | -1.77542989E+04 | 3.43505074E+00 |
| Para temperatura maior ou igual a 1000 K | | | | | | | |
| espécie | a1 | a2 | a3 | a4 | a5 | a6 | a7 |
| H2O | 2.67703787E+00 | 2.97318329E-03 | -7.73769690E-07 | 9.44336689E-11 | -4.26900959E-15 | -2.98858938E+04 | 6.88255571E+00 |
| O2 | 3.66096083E+00 | 6.56365523E-04 | -1.41149485E-07 | 2.05797658E-11 | -1.29913248E-15 | -1.21597725E+03 | 3.41536184E+00 |
| H2 | 2.93286579E+00 | 8.26607967E-04 | -1.46402335E-07 | 1.54100359E-11 | -6.88804432E-16 | -8.13065597E+02 | -1.02432887E+00 |
| OH | 2.83864607E+00 | 1.10725586E-03 | -2.93914978E-07 | 4.20524247E-11 | -2.42169092E-15 | 3.94395852E+03 | 5.84452662E+00 |
| O | 2.54363697E+00 | -2.73162486E-05 | -4.19029520E-09 | 4.95481845E-12 | -4.79553694E-16 | 2.92260120E+04 | 4.92229457E+00 |
| H | 2.50000286E+00 | -5.65334214E-09 | 3.63251723E-12 | -9.19949720E-16 | 7.95260746E-20 | 2.54736589E+04 | -4.46698494E-01 |
| HO2 | 4.17228728E+00 | 1.88117647E-03 | -3.46277408E-07 | 1.94657853E-11 | 1.76254294E-16 | 6.18102964E+01 | 2.95767746E+00 |
| H2O2 | 4.57333537E+00 | 4.04984070E-03 | -1.29479479E-06 | 1.97281710E-10 | -1.13402846E-14 | -1.80548121E+04 | 7.04278488E-01 |

Fonte: NASA TM-4513 (McBride et al., 1993).

Tabela 1.3 Dados fixos usados para executar o programa Gibbs.

| Variável | Valor |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| Programa: Gibbs | Versão 1.3, Release 24 Feb 2005 |
| Tipo de cálculo | 1 (TERMO) |
| número de espécies químicas (N) | 8 |
| Base | 2 (molar) |

Tabela 1.4 Arquivos com resultados originais do programa Gibbs.

| Nome do arquivo | Temperatura (K) | Data da simulação |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| Gibbs_1p3_termo_001.out | 298.15 | 24 Feb 2005 |
| Gibbs_1p3_termo_002.out | 800.00 | 25 Feb 2005 |
| Gibbs_1p3_termo_003.out | 2000.00 | 25 Feb 2005 |
| Gibbs_1p3_termo_004.out | 4000.00 | 25 Feb 2005 |

As Tabelas 1.5 a 1.16 apresentam os resultados obtidos com o programa Gibbs 1.3 e com o programa Thermobuild. Para uma melhor comparação, os resultados fornecidos pelo programa Gibbs 1.3 foram arredondados para o mesmo número de algarismos daqueles do programa Thermobuild. Nestas tabelas, o erro é calculado através da seguinte expressão:

$$E = 100 \frac{(\text{referencia} - \text{valor})}{\text{referencia}} \quad (1.4)$$

sendo E o erro relativo (%), e *referencia* e *valor* os resultados fornecidos pelos programas Thermobuild e Gibbs, respectivamente.

Das Tabelas 1.5 a 1.8, nota-se que os valores obtidos para o calor específico à pressão constante são bastante próximos, às vezes idênticos. A espécie que apresenta o maior erro relativo (0.236%) é o hidrogênio molecular (H₂), para a temperatura de 2000 K.

Tabela 1.5 Calor específico à pressão constante (J/mol.K) para $T = 298.15$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | 33.588 | 33.588 | 0 |
| O ₂ | 29.378 | 29.378 | 0 |
| H ₂ | 28.836 | 28.836 | 0 |
| OH | 29.886 | 29.886 | 0 |
| O | 21.912 | 21.912 | 0 |
| H | 20.786 | 20.786 | 0 |
| HO ₂ | 34.893 | 34.893 | 0 |
| H ₂ O ₂ | 42.388 | 42.388 | 0 |

Tabela 1.6 Calor específico à pressão constante (J/mol.K) para $T = 800$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | 38.728 | 38.733 | -0.013 |
| O ₂ | 33.745 | 33.750 | -0.015 |
| H ₂ | 29.629 | 29.616 | 0.044 |
| OH | 29.913 | 29.916 | -0.010 |
| O | 20.984 | 20.987 | -0.010 |
| H | 20.786 | 20.786 | 0 |
| HO ₂ | 45.047 | 45.068 | -0.047 |
| H ₂ O ₂ | 58.482 | 58.505 | -0.039 |

As Tabelas 1.9 a 1.12 apresentam os valores obtidos para a entalpia. Na Tabela 1.9 são apresentados resultados relativos à entalpia das espécies químicas obtidas para a temperatura de 298.15 K, conhecida como entalpia de formação. Para as espécies moleculares (hidrogênio, oxigênio e vapor de água), bem como para o oxigênio e o hidrogênio atômicos, os resultados

fornecidos por ambos os programas são idênticos, quando desconsidera-se os erros de arredondamento. Já para as outras três espécies (peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila e hidroperoxi), os resultados apresentam discrepâncias. Para o peróxido de hidrogênio os resultados apresentam diferença de 0.316%. Já para os radicais hidroperoxi e hidroxila, as diferenças são de -4.426% e 5.550%, respectivamente.

Tabela 1.7 Calor específico à pressão constante (J/mol.K) para $T = 2000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | 51.756 | 51.679 | 0.149 |
| O ₂ | 37.784 | 37.856 | -0.191 |
| H ₂ | 34.276 | 34.195 | 0.236 |
| OH | 34.765 | 34.714 | 0.147 |
| O | 20.826 | 20.821 | 0.024 |
| H | 20.786 | 20.786 | 0 |
| HO ₂ | 55.722 | 55.774 | -0.093 |
| H ₂ O ₂ | 73.860 | 73.921 | -0.083 |

Tabela 1.8 Calor específico à pressão constante (J/mol.K) para $T = 4000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | 59.325 | 59.368 | -0.072 |
| O ₂ | 41.707 | 41.677 | 0.072 |
| H ₂ | 39.087 | 39.134 | -0.120 |
| OH | 38.536 | 38.550 | -0.036 |
| O | 21.302 | 21.299 | 0.014 |
| H | 20.786 | 20.786 | 0 |
| HO ₂ | 61.900 | 61.922 | -0.036 |
| H ₂ O ₂ | 81.406 | 81.307 | 0.122 |

Tabela 1.9 Entalpia (J/mol) para $T = 298.15$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | -241826 | -241826 | 0 |
| O ₂ | 0 | 0.000019 | **** |
| H ₂ | 0 | 0.000013 | **** |
| OH | 37278 | 39347 | -5.550 |
| O | 249175 | 249175 | 0 |
| H | 217999 | 217998 | 0.000 |
| HO ₂ | 12020 | 12552 | -4.426 |
| H ₂ O ₂ | -135880 | -136310 | -0.316 |

As Tabelas 1.13 a 1.16 apresentam os valores obtidos para a energia livre de Gibbs. O programa Thermobuild não fornece diretamente o valor da energia livre de Gibbs. Assim, utiliza-se a seguinte relação para obtê-la e apresentá-la nas Tabelas 1.13 a 1.16:

$$g = h_{298} - T [THERM] \quad (1.5)$$

sendo h_{298} a entalpia de formação da espécie química considerada e $[THERM]$ o resultado obtido diretamente do programa Thermobuild, correspondente à coluna $-(G - H_{298})/T$, dado em J/mol.K.

Tabela 1.10 Entalpia (J/mol) para $T = 800$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|-------------|-----------|----------|
| H ₂ O | -223823 | -223822 | 0.000 |
| O ₂ | 15838 | 15838 | 0 |
| H ₂ | 14701 | 14698 | 0.020 |
| OH | 52144 | 54214 | -3.970 |
| O | 259846 | 259847 | -0.000 |
| H | 228431 | 228430 | 0.000 |
| HO ₂ | 32312 | 32847 | -1.656 |
| H ₂ O ₂ | -110120 | -110546 | -0.387 |

Tabela 1.11 Entalpia (J/mol) para $T = 2000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|-------------|-----------|----------|
| H ₂ O | -168783 | -168771 | 0.007 |
| O ₂ | 59202 | 59168 | 0.057 |
| H ₂ | 52950 | 52986 | -0.068 |
| OH | 91071 | 93162 | -2.296 |
| O | 284888 | 284890 | -0.001 |
| H | 253374 | 253374 | 0 |
| HO ₂ | 93612 | 94156 | -0.581 |
| H ₂ O ₂ | -28982 | -29472 | -1.691 |

Tabela 1.12 Entalpia (J/mol) para $T = 4000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|-------------|-----------|----------|
| H ₂ O | -55974 | -55956 | 0.032 |
| O ₂ | 139001 | 139007 | -0.004 |
| H ₂ | 126848 | 126823 | 0.020 |
| OH | 164899 | 166970 | -1.256 |
| O | 326851 | 326856 | -0.002 |
| H | 294947 | 294946 | 0.000 |
| HO ₂ | 213096 | 213642 | -0.256 |
| H ₂ O ₂ | 127759 | 127366 | 0.308 |

As discrepâncias apuradas junto à entalpia de formação das três espécies (peróxido de hidrogênio, radical hidroxila e radical hidropéroxí) propagam-se para a energia livre de Gibbs. Isto se deve ao fato de a determinação da energia livre de Gibbs depender dos valores da entalpia. A

espécie que apresenta o maior erro relativo (11.82%) é o radical hidroxila (OH), para a temperatura de 298.15 K. É justamente o radical cujo erro relativo também é o maior para a entalpia de formação. Este erro se reduz com o aumento da temperatura, caindo para 1.75% em 800 K e 0.23% em 4000 K. Para as demais espécies, o erro é sempre inferior a 1% em qualquer temperatura testada.

Tabela 1.13 Energia livre de Gibbs (J/mol) para $T = 298.15$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | -298125 | -298125 | 0 |
| O ₂ | -61165 | -61165 | 0 |
| H ₂ | -38963 | -38963 | 0 |
| OH | -17504 | -15435 | 11.820 |
| O | 201155 | 201155 | 0 |
| H | 183796 | 183795 | 0.001 |
| HO ₂ | -56288 | -55756 | 0.945 |
| H ₂ O ₂ | -205804 | -206234 | -0.209 |

Tabela 1.14 Energia livre de Gibbs (J/mol) para $T = 800$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | -402880 | -402880 | 0 |
| O ₂ | -172904 | -172905 | -0.001 |
| H ₂ | -112938 | -112948 | -0.009 |
| OH | -118240 | -116168 | 1.752 |
| O | 114152 | 114154 | -0.002 |
| H | 120243 | 120243 | 0 |
| HO ₂ | -182225 | -181682 | 0.298 |
| H ₂ O ₂ | -337214 | -337634 | -0.125 |

Tabela 1.15 Energia livre de Gibbs (J/mol) para $T = 2000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | -698620 | -698639 | -0.003 |
| O ₂ | -478342 | -478316 | 0.005 |
| H ₂ | -323886 | -323942 | -0.017 |
| OH | -393632 | -391573 | 0.523 |
| O | -117611 | -117607 | 0.003 |
| H | -55187 | -55187 | 0 |
| HO ₂ | -534880 | -534308 | 0.107 |
| H ₂ O ₂ | -718484 | -718855 | -0.052 |

Verificou-se que os erros das propriedades termodinâmicas calculadas pelo programa Gibbs são relativamente grandes para algumas temperaturas e espécies, quando a fonte de referência é o

programa Thermobuild. Mas se a referência é mudada para os valores de NIST (2005), por exemplo, para o radical hidroxila (OH), obtém-se:

- (a) Para o calor específico à pressão constante, os resultados do Thermobuild e Gibbs são idênticos a 29.886 J/mol.K, e do NIST a 29.98 J/mol.K. Portanto, o erro do Thermobuild e do Gibbs é de 0.31%.
- (b) Para a entalpia, os resultados do Thermobuild, Gibbs e NIST são, respectivamente, 37278, 39347 e 38990 J/mol. Assim, os erros do Thermobuild e do Gibbs são, respectivamente, de 4.4% e -0.92%.
- (c) Para a energia livre de Gibbs, os resultados do Thermobuild, Gibbs e NIST são, respectivamente, -17504, -15435, -15780 J/mol. Então, os erros do Thermobuild e do Gibbs são, respectivamente, de -10.9% e 2.2%.

Tabela 1.16 Energia livre de Gibbs (J/mol) para $T = 4000$ K.

| Espécie | Thermobuild | Gibbs 1.3 | Erro (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| H ₂ O | -1270846 | -1270871 | -0.002 |
| O ₂ | -1046080 | -1046033 | 0.004 |
| H ₂ | -728512 | -728603 | -0.012 |
| OH | -906262 | -904212 | 0.226 |
| O | -536249 | -536242 | 0.001 |
| H | -379809 | -379808 | 0.000 |
| HO ₂ | -1208528 | -1207936 | 0.049 |
| H ₂ O ₂ | -1467352 | -1467678 | -0.022 |

1.3 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foram feitas comparações do calor específico à pressão constante, entalpia e energia livre de Gibbs para oito espécies químicas (H₂O, O₂, H₂, OH, O, H, HO₂ e H₂O₂) em $T = 298.15, 800, 2000$ e 4000 K. Com as comparações entre os programas Gibbs 1.3 e o Thermobuild, verificou-se que:

- 1) Os valores obtidos para o calor específico à pressão constante são muito próximos, às vezes idênticos. A espécie que apresenta o maior erro relativo (0.236%) é o hidrogênio molecular (H₂), para a temperatura de 2000 K.
- 2) A espécie que apresenta o maior erro relativo (5.55%) na entalpia é o radical hidroxila (OH), para a temperatura de 298.15 K. Este erro se reduz com o aumento da temperatura, caindo para 1.26% em 4000 K.
- 3) A espécie que apresenta o maior erro relativo (11.82%) na energia livre de Gibbs é o radical hidroxila (OH), para a temperatura de 298.15 K. Este erro se reduz com o aumento da

temperatura, caindo para 1.75% em 800 K e 0.23% em 4000 K. Para as demais espécies, o erro é sempre inferior a 1% em qualquer temperatura testada.

- 4) Os erros máximos da entalpia e da energia livre de Gibbs se reduzem para 0.92% e 2.2% se a referência, em vez do programa Thermobuild, é NIST (2005).

2. EQUILÍBRIO QUÍMICO

Objetivos:

- 1) Calcular a composição de equilíbrio químico e suas propriedades para uma mistura de gases composta por até oito espécies químicas (H_2O , O_2 , H_2 , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2) envolvidas em reações do propelente H_2/O_2 e disponíveis no programa Gibbs 1.3.
- 2) Apresentar os nove modelos reativos disponíveis no programa Gibbs 1.3, que são usados para calcular a composição de equilíbrio químico de uma mistura de gases, e o modelo numérico usado para resolvê-los. Os nove modelos reativos contêm de zero a dezoito reações de dissociação, envolvendo de três a oito espécies químicas.
- 3) Comparar resultados fornecidos pelo programa Gibbs 1.3 aos programas CEA e Teqworks da NASA. Para cinco problemas, são comparados resultados de: fração mássica de cada gás; massa molecular média; massa específica total da mistura; e o calor específico à pressão constante médio. Além disso, são apresentados resultados de: constante da mistura de gases; razão de calores específicos; e a concentração total da mistura.
- 4) Analisar a estabilidade e robustez numérica dos nove modelos reativos do programa Gibbs 1.3, bem como o tempo computacional, para definir quais serão usados em simulações de escoamentos.

2.1 PROPRIEDADES DE MISTURA DE GASES

Considerando-se conhecido o número de moles de cada espécie química (n_i) numa mistura de gases, as seguintes propriedades podem ser calculadas (Kuo, 1986):

Número total de moles (n):

$$n = \sum_{i=1}^N n_i \quad (2.1)$$

onde N é o número de espécies químicas na mistura.

Massa molecular média (M):

$$M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N n_i M_i = \sum_{i=1}^N X_i M_i \quad (2.2)$$

onde M_i é a massa molecular de cada espécie química na mistura.

Fração molar de cada espécie química na mistura (X_i):

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} \quad (2.3)$$

onde p_i é a pressão parcial de cada espécie, e p é a pressão total da mistura.

Constante da mistura de gases (R):

$$R = 1000 \frac{Ru}{M} \quad (2.4)$$

Fração mássica de cada espécie química na mistura (Y_i):

$$Y_i = \frac{\rho_i}{\rho} = X_i \frac{M_i}{M} = \frac{n_i M_i}{nM} \quad (2.5)$$

onde ρ_i é a massa específica de cada espécie.

Massa específica total da mistura (ρ):

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad (2.6)$$

Calor específico à pressão constante médio (c):

$$c = \sum_{i=1}^N Y_i c_i \quad (2.7)$$

onde c_i é o calor específico à pressão constante de cada espécie.

Razão de calores específicos (γ):

$$\gamma = \frac{c}{(c - R)} \quad (2.8)$$

Somatório de frações molares e mássicas:

$$1 = \sum_{i=1}^N X_i = \sum_{i=1}^N Y_i \quad (2.9)$$

Concentração de cada espécie química na mistura (C_i):

$$C_i = \frac{\rho_i}{M_i} = \rho \frac{Y_i}{M_i} = \frac{p_i}{RuT} \quad (2.10)$$

Concentração total da mistura (C):

$$C = \sum_{i=1}^N C_i = \frac{p}{RuT} \quad (2.11)$$

Entalpia total da mistura (H):

$$H = \sum_{i=1}^N n_i h_i \quad (2.12)$$

2.2 REAÇÕES QUÍMICAS

Definição de alguns parâmetros usados no cálculo de reações em equilíbrio químico de uma mistura de gases (Kuo, 1986):

Equação das reações químicas:



onde A representa o símbolo de cada espécie química, i representa o número de cada espécie química, N é o número total de espécies, j é o número de uma reação química específica, L é o número total de reações químicas, ν_{ij}^r e ν_{ij}^p são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos da espécie química i na reação j dos reagentes e dos produtos.

Constante de equilíbrio de cada reação j baseada na pressão parcial (K_j):

$$K_j = \prod_{i=1}^N p_i^{(\nu_{ij}^p - \nu_{ij}^r)} \quad (2.14)$$

Relação entre constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs para cada reação j :

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta G_j}{R_u T}\right) \quad (2.15)$$

onde a variação da energia livre de Gibbs de cada reação j (ΔG_j) é dada por

$$\Delta G_j = \sum_{i=1}^N \nu_{ij}^p g_i - \sum_{i=1}^N \nu_{ij}^r g_i \quad (2.16)$$

Razão de equivalência (Φ):

$$\Phi = \frac{OF_s}{OF} \quad (2.17)$$

onde OF é a razão mássica oxidante/combustível dos reagentes, e OF_s é OF na composição estequiométrica.

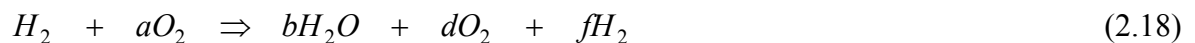
2.3 MODELO REATIVO NÚMERO 0

A Tabela 2.1 apresenta as principais características do modelo 0. Este modelo é o mais simples, sem qualquer reação de dissociação e, portanto, é o modelo mais distante da realidade, servindo como referência ideal para os demais.

Tabela 2.1 Principais características do modelo 0.

| | |
|----------------------------------|------------------|
| Número de espécies químicas | $N = 3$ |
| Espécies químicas | H_2O, O_2, H_2 |
| Número de reações de dissociação | $L = 0$ |

Equação da reação global do modelo 0:



O coeficiente a da Eq. (2.18) é função do valor prescrito para a razão oxidante/combustível em massa (OF), calculado através de

$$a = OF \frac{M_3}{M_2} \quad (2.19)$$

onde M_3 e M_2 são respectivamente a massa molecular do hidrogênio molecular (H_2) e do oxigênio molecular (O_2).

Os coeficientes b , d e f da Eq. (2.18) são obtidos da conservação de massa das espécies atômicas envolvidas, hidrogênio e oxigênio atômicos, resultando em três casos:

Caso 1, composição estequiométrica:

$$a = \frac{1}{2}, \quad b = 1, \quad d = f = 0 \quad (2.20)$$

Caso 2, mistura rica em oxidante (O_2):

$$a > \frac{1}{2}, \quad b = 1, \quad d = a - \frac{1}{2}, \quad f = 0 \quad (2.21)$$

Caso 3, mistura rica em combustível (H_2):

$$a < \frac{1}{2}, \quad b = 2a, \quad d = 0, \quad f = 1 - 2a \quad (2.22)$$

Para o modelo 0, o número de moles de cada espécie química (n_i) resulta em

$$\begin{aligned} n_1 &= b \\ n_2 &= d \\ n_3 &= f \\ n &= n_0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde, por definição, o número de moles dos produtos sem dissociação química é dado por

$$n_0 = b + d + f \quad (2.24)$$

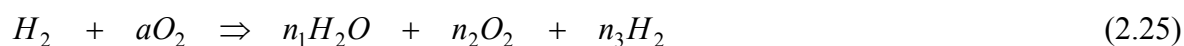
2.4 MODELO REATIVO NÚMERO 1

A Tabela 2.2 apresenta as principais características do modelo 1.

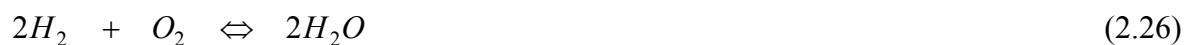
Tabela 2.2 Principais características do modelo 1.

| | |
|----------------------------------|------------------|
| Número de espécies químicas | $N = 3$ |
| Espécies químicas | H_2O, O_2, H_2 |
| Número de reações de dissociação | $L = 1$ |

Equação da reação global do modelo 1:



Equação da reação de dissociação do modelo 1:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.25), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), só uma no caso, a Eq. (2.26). Assim, para o modelo 1, obtém-se

$$\begin{aligned} n_1 &= b + 2\varepsilon_1 \\ n_2 &= d - \varepsilon_1 \\ n_3 &= f - 2\varepsilon_1 \\ n &= n_0 - \varepsilon_1 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Para o modelo 1, a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.26) resulta em

$$\Delta G_1 = 2g_1 - g_2 - 2g_3 \quad (2.28)$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 1, obtém-se

$$K_1 p n_2 n_3^2 = n_1^2 n \quad (2.29)$$

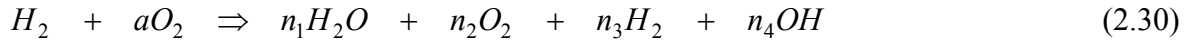
2.5 MODELO RELATIVO NÚMERO 2

A Tabela 2.3 apresenta as principais características do modelo 2.

Tabela 2.3 Principais características do modelo 2.

| | |
|----------------------------------|----------------------|
| Número de espécies químicas | $N = 4$ |
| Espécies químicas | H_2O, O_2, H_2, OH |
| Número de reações de dissociação | $L = 2$ |

Equação da reação global do modelo 2:



Equações das reações de dissociação do modelo 2:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.30), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), duas neste caso, a Eq. (2.31). Assim, para o modelo 2, obtém-se

$$\begin{aligned} n_1 &= b + 2\varepsilon_1 \\ n_2 &= d - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ n_3 &= f - 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ n_4 &= 2\varepsilon_2 \\ n &= n_0 - \varepsilon_1 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Para o modelo 2, a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.31) resulta em

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= 2g_1 - g_2 - 2g_3 \\ \Delta G_2 &= 2g_4 - g_2 - g_3 \end{aligned} \quad (2.33)$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 2, obtém-se

$$\begin{aligned} K_1 p n_2 n_3^2 &= n_1^2 n \\ K_2 n_2 n_3 &= n_4^2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

2.6 MODELO RELATIVO NÚMERO 3

A Tabela 2.4 apresenta as principais características do modelo 3. Este modelo se constitui nas quatro reações com 3º corpo dos modelos usados por Barros et al. (1990) e Smith et al. (1987).

Equação da reação global do modelo 3:

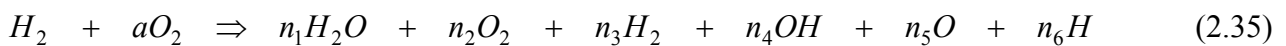


Tabela 2.4 Principais características do modelo 3.

| | |
|----------------------------------|----------------------------|
| Número de espécies químicas | $N = 6$ |
| Espécies químicas | H_2O, O_2, H_2, OH, O, H |
| Número de reações de dissociação | $L = 4$ |

Equações das reações de dissociação do modelo 3:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.35), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), quatro neste caso, a Eq. (2.36). Assim, para o modelo 3, obtém-se

$$\begin{aligned}
 n_1 &= b + \varepsilon_1 \\
 n_2 &= d + \varepsilon_3 \\
 n_3 &= f + \varepsilon_2 \\
 n_4 &= -\varepsilon_1 + \varepsilon_4 \\
 n_5 &= -2\varepsilon_3 - \varepsilon_4 \\
 n_6 &= -\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 \\
 n &= n_0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4
 \end{aligned}
 \tag{2.37}$$

Para o modelo 3 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.36) resulta em

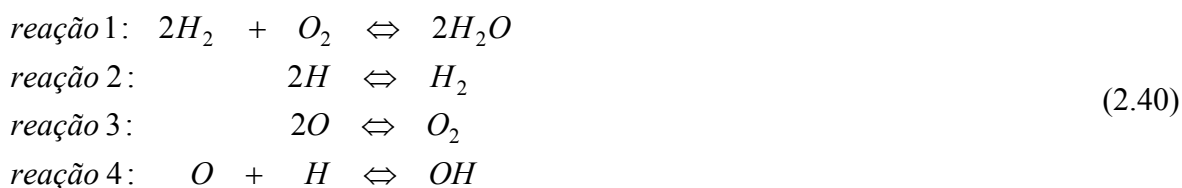
$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= g_1 - g_4 - g_6 \\
 \Delta G_2 &= g_3 - 2g_6 \\
 \Delta G_3 &= g_2 - 2g_5 \\
 \Delta G_4 &= g_4 - g_5 - g_6
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 3, obtém-se

$$\begin{aligned}
K_1 p n_4 n_6 &= n_1 n \\
K_2 p n_6^2 &= n_3 n \\
K_3 p n_5^2 &= n_2 n \\
K_4 p n_5 n_6 &= n_4 n
\end{aligned}
\tag{2.39}$$

2.7 MODELO REATIVO NÚMERO 4

A Tabela 2.4 e a Eq. (2.35) também são válidas para o modelo 4. Este modelo se constitui naquele adotado por Svehla (1964). Equações das reações de dissociação do modelo 4:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.35), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), quatro neste caso, a Eq. (2.40). Assim, para o modelo 4, obtém-se

$$\begin{aligned}
n_1 &= b + 2\varepsilon_1 \\
n_2 &= d - \varepsilon_1 + \varepsilon_3 \\
n_3 &= f - 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \\
n_4 &= \varepsilon_4 \\
n_5 &= -2\varepsilon_3 - \varepsilon_4 \\
n_6 &= -2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 \\
n &= n_0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4
\end{aligned}
\tag{2.41}$$

Para o modelo 4 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.40) resulta em

$$\begin{aligned}
\Delta G_1 &= 2g_1 - g_2 - 2g_3 \\
\Delta G_2 &= g_3 - 2g_6 \\
\Delta G_3 &= g_2 - 2g_5 \\
\Delta G_4 &= g_4 - g_5 - g_6
\end{aligned}
\tag{2.42}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 4, obtém-se

$$\begin{aligned}
K_1 p n_2 n_3^2 &= n_1^2 n \\
K_2 p n_6^2 &= n_3 n \\
K_3 p n_5^2 &= n_2 n \\
K_4 p n_5 n_6 &= n_4 n
\end{aligned}
\tag{2.43}$$

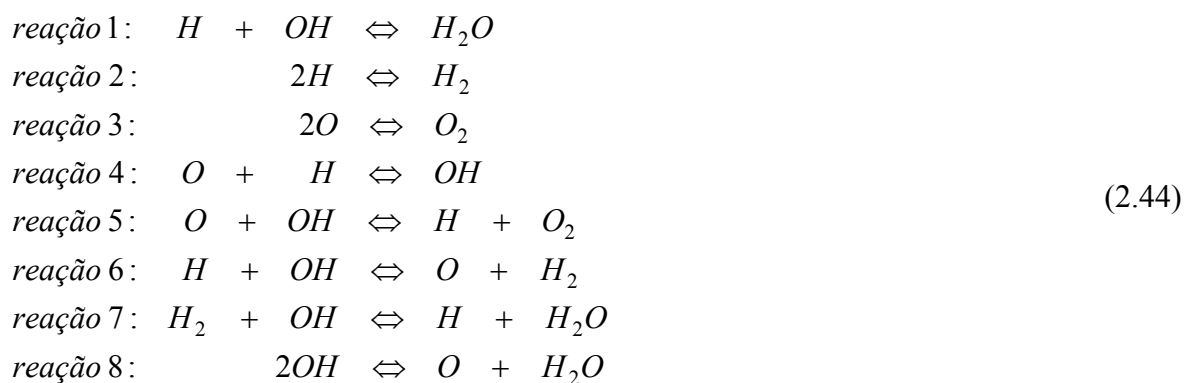
2.8 MODELO REATIVO NÚMERO 5

A Tabela 2.5 apresenta as principais características do modelo 5. Este modelo se constitui naquele adotado por Barros et al. (1990). A Eq. (2.35) também é válida para o modelo 5.

Tabela 2.5 Principais características do modelo 5.

| | |
|----------------------------------|----------------------------|
| Número de espécies químicas | $N = 6$ |
| Espécies químicas | H_2O, O_2, H_2, OH, O, H |
| Número de reações de dissociação | $L = 8$ |

Equações das reações de dissociação do modelo 5:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.35), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), oito neste caso, a Eq. (2.44). Assim, para o modelo 5, obtém-se

$$\begin{aligned}
n_1 &= b + \varepsilon_1 + \varepsilon_7 + \varepsilon_8 \\
n_2 &= d + \varepsilon_3 + \varepsilon_5 \\
n_3 &= f + \varepsilon_2 + \varepsilon_6 - \varepsilon_7 \\
n_4 &= -\varepsilon_1 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5 - \varepsilon_6 - \varepsilon_7 - 2\varepsilon_8 \\
n_5 &= -2\varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 + \varepsilon_6 + \varepsilon_8 \\
n_6 &= -\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 + \varepsilon_5 - \varepsilon_6 + \varepsilon_7 \\
n &= n_0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Para o modelo 5 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.44) resulta em

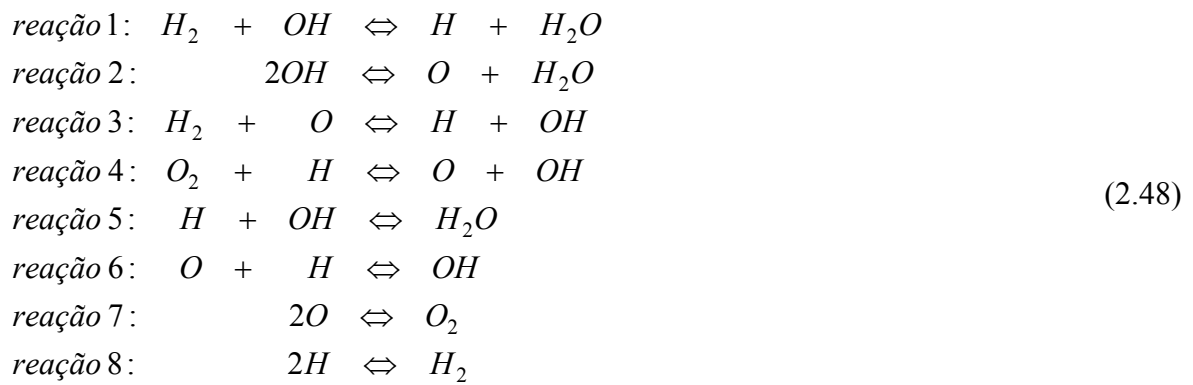
$$\begin{aligned}
\Delta G_1 &= g_1 - g_4 - g_6 \\
\Delta G_2 &= g_3 - 2g_6 \\
\Delta G_3 &= g_2 - 2g_5 \\
\Delta G_4 &= g_4 - g_5 - g_6 \\
\Delta G_5 &= g_2 + g_6 - g_4 - g_5 \\
\Delta G_6 &= g_3 + g_5 - g_4 - g_6 \\
\Delta G_7 &= g_1 + g_6 - g_3 - g_4 \\
\Delta G_8 &= g_1 + g_5 - 2g_4
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 5, obtém-se

$$\begin{aligned}
K_1 p n_4 n_6 &= n_1 n \\
K_2 p n_6^2 &= n_3 n \\
K_3 p n_5^2 &= n_2 n \\
K_4 p n_5 n_6 &= n_4 n \\
K_5 n_4 n_5 &= n_2 n_6 \\
K_6 n_4 n_6 &= n_3 n_5 \\
K_7 n_3 n_4 &= n_1 n_6 \\
K_8 n_4^2 &= n_1 n_5
\end{aligned} \tag{2.47}$$

2.9 MODELO REATIVO NÚMERO 7

A Tabela 2.5 e a Eq. (2.35) também são válidas para o modelo 7. Este modelo se constitui naquele adotado por Smith et al. (1987). Equações das reações de dissociação do modelo 7:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.35), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), oito neste caso, a Eq. (2.48). Assim, para o modelo 7, obtém-se

$$\begin{aligned}
n_1 &= b + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_5 \\
n_2 &= d - \varepsilon_4 + \varepsilon_7 \\
n_3 &= f - \varepsilon_1 - \varepsilon_3 + \varepsilon_8 \\
n_4 &= -\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5 + \varepsilon_6 \\
n_5 &= \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_6 - 2\varepsilon_7 \\
n_6 &= \varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 - \varepsilon_6 - 2\varepsilon_8 \\
n &= n_0 - \varepsilon_5 - \varepsilon_6 - \varepsilon_7 - \varepsilon_8
\end{aligned} \tag{2.49}$$

Para o modelo 7 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.48) resulta em

$$\begin{aligned}
\Delta G_1 &= g_1 + g_6 - g_3 - g_4 \\
\Delta G_2 &= g_1 + g_5 - 2g_4 \\
\Delta G_3 &= g_4 + g_6 - g_3 - g_5 \\
\Delta G_4 &= g_4 + g_5 - g_2 - g_6 \\
\Delta G_5 &= g_1 - g_4 - g_6 \\
\Delta G_6 &= g_4 - g_5 - g_6 \\
\Delta G_7 &= g_2 - 2g_5 \\
\Delta G_8 &= g_3 - 2g_6
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 7, obtém-se

$$\begin{aligned}
K_1 n_3 n_4 &= n_1 n_6 \\
K_2 n_4^2 &= n_1 n_5 \\
K_3 n_3 n_5 &= n_4 n_6 \\
K_4 n_2 n_6 &= n_4 n_5 \\
K_5 p n_4 n_6 &= n_1 n \\
K_6 p n_5 n_6 &= n_4 n \\
K_7 p n_5^2 &= n_2 n \\
K_8 p n_6^2 &= n_3 n
\end{aligned}
\tag{2.51}$$

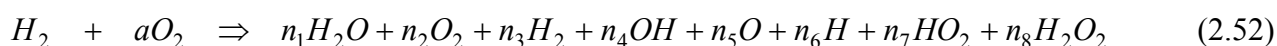
2.10 MODELO REATIVO NÚMERO 10

A Tabela 2.6 apresenta as principais características do modelo 10. As quatro primeiras reações deste modelo são as quatro reações com 3^o corpo usadas nos modelos de Barros et al. (1990) e Smith et al. (1987). E as reações 5 e 6 foram extraídas do modelo de Kee et al. (1990).

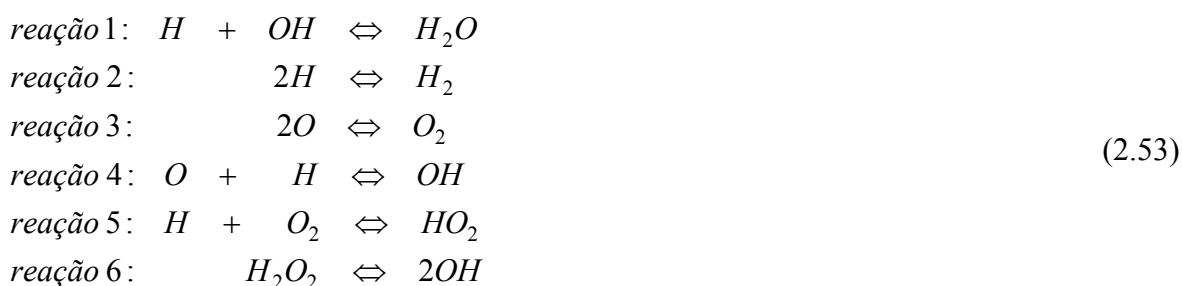
Tabela 2.6 Principais características do modelo 10.

| | |
|----------------------------------|--|
| Número de espécies químicas | $N = 8$ |
| Espécies químicas | $H_2O, O_2, H_2, OH, O, H, HO_2, H_2O_2$ |
| Número de reações de dissociação | $L = 6$ |

Equação da reação global do modelo 10:



Equações das reações de dissociação do modelo 10:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.52), no caso, e o grau de reação

em cada equação de dissociação (ε_j), seis neste caso, a Eq. (2.53). Assim, para o modelo 10, obtém-se

$$\begin{aligned}
 n_1 &= b + \varepsilon_1 \\
 n_2 &= d + \varepsilon_3 - \varepsilon_5 \\
 n_3 &= f + \varepsilon_2 \\
 n_4 &= -\varepsilon_1 + \varepsilon_4 + 2\varepsilon_6 \\
 n_5 &= -2\varepsilon_3 - \varepsilon_4 \\
 n_6 &= -\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 \\
 n_7 &= \varepsilon_5 \\
 n_8 &= -\varepsilon_6 \\
 n &= n_0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 + \varepsilon_6
 \end{aligned}
 \tag{2.54}$$

Para o modelo 10 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.53) resulta em

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= g_1 - g_4 - g_6 \\
 \Delta G_2 &= g_3 - 2g_6 \\
 \Delta G_3 &= g_2 - 2g_5 \\
 \Delta G_4 &= g_4 - g_5 - g_6 \\
 \Delta G_5 &= g_7 - g_2 - g_6 \\
 \Delta G_6 &= 2g_4 - g_8
 \end{aligned}
 \tag{2.55}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 10, obtém-se

$$\begin{aligned}
 K_1 p n_4 n_6 &= n_1 n \\
 K_2 p n_6^2 &= n_3 n \\
 K_3 p n_5^2 &= n_2 n \\
 K_4 p n_5 n_6 &= n_4 n \\
 K_5 p n_2 n_6 &= n_7 n \\
 K_6 n_8 n &= n_4^2 p
 \end{aligned}
 \tag{2.56}$$

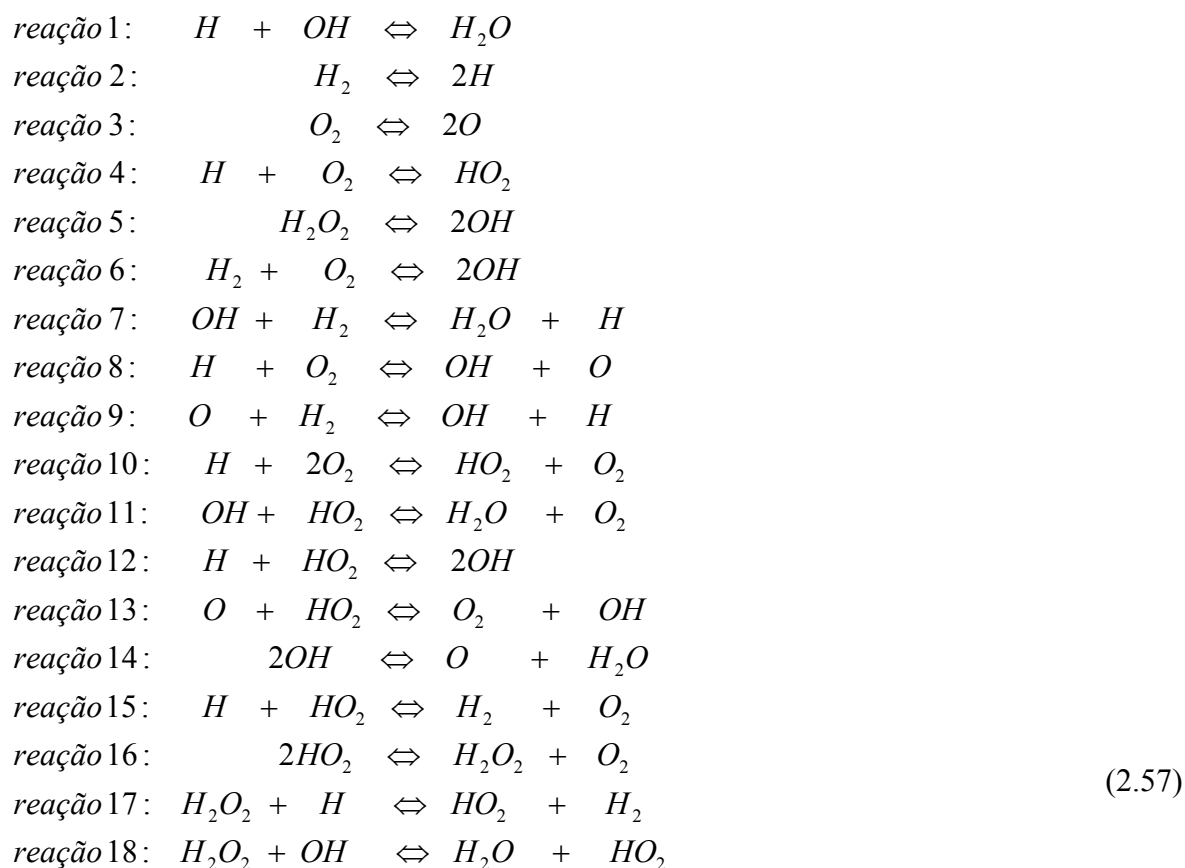
2.11 MODELO REATIVO NÚMERO 9

A Tabela 2.7 apresenta as principais características do modelo 9. Este modelo se constitui naquele adotado no programa CHEMKIN (Kee et al., 1990). A Eq. (2.52) também é válida para o modelo 9.

Tabela 2.7 Principais características do modelo 9.

| | |
|----------------------------------|--|
| Número de espécies químicas | $N = 8$ |
| Espécies químicas | $H_2O, O_2, H_2, OH, O, H, HO_2, H_2O_2$ |
| Número de reações de dissociação | $L = 18$ |

Equações das reações de dissociação do modelo 9:



O número de moles de cada espécie química (n_i) é obtido da conservação de massa de cada espécie. Para isso é considerada a equação da reação global, Eq. (2.52), no caso, e o grau de reação em cada equação de dissociação (ε_j), dezoito neste caso, a Eq. (2.57). Assim, para o modelo 9, obtém-se

$$\begin{aligned}
n_1 &= b + \varepsilon_1 + \varepsilon_7 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{14} + \varepsilon_{18} \\
n_2 &= d - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_6 - \varepsilon_8 - \varepsilon_{10} + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{13} \\
&\quad + \varepsilon_{15} + \varepsilon_{16} \\
n_3 &= f - \varepsilon_2 - \varepsilon_6 - \varepsilon_7 - \varepsilon_9 + \varepsilon_{15} + \varepsilon_{17} \\
n_4 &= -\varepsilon_1 + 2\varepsilon_5 + 2\varepsilon_6 - \varepsilon_7 + \varepsilon_8 + \varepsilon_9 - \varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{12} \\
&\quad + \varepsilon_{13} - 2\varepsilon_{14} - \varepsilon_{18} \\
n_5 &= 2\varepsilon_3 + \varepsilon_8 - \varepsilon_9 - \varepsilon_{13} + \varepsilon_{14} \\
n_6 &= -\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 + \varepsilon_7 - \varepsilon_8 + \varepsilon_9 - \varepsilon_{10} - \varepsilon_{12} \\
&\quad - \varepsilon_{15} - \varepsilon_{17} \\
n_7 &= \varepsilon_4 + \varepsilon_{10} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12} - \varepsilon_{13} - \varepsilon_{15} - 2\varepsilon_{16} + \varepsilon_{17} \\
&\quad + \varepsilon_{18} \\
n_8 &= -\varepsilon_5 + \varepsilon_{16} - \varepsilon_{17} - \varepsilon_{18} \\
n &= n_0 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 + \varepsilon_5 - \varepsilon_{10}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Para o modelo 9 a aplicação da Eq. (2.16) à Eq. (2.57) resulta em

$$\begin{aligned}
\Delta G_1 &= g_1 - g_4 - g_6 \\
\Delta G_2 &= 2g_6 - g_3 \\
\Delta G_3 &= 2g_5 - g_2 \\
\Delta G_4 &= g_7 - g_2 - g_6 \\
\Delta G_5 &= 2g_4 - g_8 \\
\Delta G_6 &= 2g_4 - g_2 - g_3 \\
\Delta G_7 &= g_1 + g_6 - g_3 - g_4 \\
\Delta G_8 &= g_4 + g_5 - g_2 - g_6 \\
\Delta G_9 &= g_4 + g_6 - g_3 - g_5 \\
\Delta G_{10} &= g_2 + g_7 - 2g_2 - g_6 \\
\Delta G_{11} &= g_1 + g_2 - g_4 - g_7 \\
\Delta G_{12} &= 2g_4 - g_6 - g_7 \\
\Delta G_{13} &= g_2 + g_4 - g_5 - g_7 \\
\Delta G_{14} &= g_1 + g_5 - 2g_4 \\
\Delta G_{15} &= g_2 + g_3 - g_6 - g_7 \\
\Delta G_{16} &= g_2 + g_8 - 2g_7 \\
\Delta G_{17} &= g_3 + g_7 - g_6 - g_8 \\
\Delta G_{18} &= g_1 + g_7 - g_4 - g_8
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Aplicando-se as Eqs. (2.3) e (2.14) ao modelo 9, obtém-se

$$\begin{aligned}
K_1 p n_4 n_6 &= n_1 n \\
K_2 n_3 n &= n_6^2 p \\
K_3 n_2 n &= n_5^2 p \\
K_4 p n_2 n_6 &= n_7 n \\
K_5 n_8 n &= n_4^2 p \\
K_6 n_2 n_3 &= n_4^2 \\
K_7 n_3 n_4 &= n_1 n_6 \\
K_8 n_2 n_6 &= n_4 n_5 \\
K_9 n_3 n_5 &= n_4 n_6 \\
K_{10} p n_2 n_6 &= n_7 n \\
K_{11} n_4 n_7 &= n_1 n_2 \\
K_{12} n_6 n_7 &= n_4^2 \\
K_{13} n_5 n_7 &= n_2 n_4 \\
K_{14} n_4^2 &= n_1 n_5 \\
K_{15} n_6 n_7 &= n_2 n_3 \\
K_{16} n_7^2 &= n_2 n_8 \\
K_{17} n_6 n_8 &= n_3 n_7 \\
K_{18} n_4 n_8 &= n_1 n_7
\end{aligned}
\tag{2.60}$$

2.12 MODELO NUMÉRICO

Conforme visto acima nas seções 2.3 a 2.11 e resumido na Tabela 2.8, o programa Gibbs 1.3 apresenta nove modelos diferentes de reações químicas. Estes modelos têm 3, 4, 6 ou 8 espécies químicas e de 0 a 18 reações de dissociação.

Tabela 2.8 Modelos de reações em equilíbrio químico do programa Gibbs 1.3.

| Modelo | L | N | Espécies envolvidas | Observações |
|---------------|----------|----------|---|--|
| 0 | 0 | 3 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ | modelo ideal |
| 1 | 1 | 3 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ | --- |
| 2 | 2 | 4 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH | --- |
| 3 | 4 | 6 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H | 4 reações com 3º corpo de Barros et al. (1990) e Smith et al. (1987) |
| 4 | 4 | 6 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H | modelo de Svehla (1964) |
| 5 | 8 | 6 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H | modelo de Barros et al. (1990) |
| 7 | 8 | 6 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H | modelo de Smith et al. (1987) |
| 10 | 6 | 8 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H, HO ₂ , H ₂ O ₂ | 4 reações do modelo 3 e 2 do modelo de Kee et al. (1990) |
| 9 | 18 | 8 | H ₂ O, O ₂ , H ₂ , OH, O, H, HO ₂ , H ₂ O ₂ | modelo de Kee et al. (1990) |

Algoritmo do programa Gibbs 1.3 para equilíbrio químico:

- 1) Definir os dados: número do modelo reativo, temperatura (T), pressão total (p), razão mássica oxidante/combustível (OF), e parâmetros numéricos (números de iterações e tolerâncias).
- 2) Ler os coeficientes termodinâmicos (a_{ki}) das Eqs. (1.1) a (1.3).
- 3) Calcular os coeficientes da Eq. (2.18): a com a Eq. (2.19); b , d e f com a Eq. (2.20), (2.21) ou (2.22), dependendo do caso.
- 4) Inicializar os graus de reação (ε_j), de cada reação de dissociação, com o valor zero.
- 5) Calcular o número inicial de moles de cada espécie (n_i) do modelo reativo e o número total de moles (n) com base nas variáveis dos itens 3 e 4.
- 6) Calcular a energia livre de Gibbs para cada espécie (g_i), com a Eq. (1.3), a variação da energia livre de Gibbs de cada reação j (ΔG_j), com a Eq. (2.16), e a constante de equilíbrio de cada reação j baseada na pressão parcial (K_j), com a Eq. (2.15).
- 7) Iterativamente, através do método de Newton-Raphson (Turns, 1996), até que seja atingido o número máximo de iterações (itimax) ou que a tolerância (tol_e) seja satisfeita, calcular o grau de reação da 1ª reação de dissociação (ε_1). Fazer o mesmo para a 2ª reação de dissociação e assim por diante até a reação L .
- 8) Com os ε_j obtidos no item 7, atualizar o número de moles de cada espécie (n_i) do modelo reativo e o número total de moles (n).
- 9) Calcular a variação do número total de moles (Δn). Voltar ao item 7 até que seja atingido o número máximo de iterações (itemax) ou enquanto Δn for maior do que a tolerância (tol_n).
- 10) Calcular as propriedades de mistura definidas nas Eqs. (2.2) a (2.11).

2.13 COMPARAÇÕES

Diversos foguetes de grande porte apresentam motores a propelente líquido associados a sistemas de refrigeração regenerativa. Para a avaliação da performance de um motor-foguete são comumente determinados certos parâmetros, como o empuxo, a perda de carga do sistema de refrigeração regenerativa e a temperatura máxima atingida pela parede (MARCHI *et al.*, 2004). Faz-se necessário, contudo, que anteriormente seja determinada a composição química dos gases de combustão ao longo da tubeira. O primeiro passo nessa direção é a determinação da composição de equilíbrio químico, em que, por hipótese, a mistura de espécies é considerada homogênea, com pressão e temperatura constantes.

Com o intuito de validar os resultados obtidos através de simulações realizadas utilizando o programa Gibbs 1.3, foram feitos alguns estudos comparativos, cujos resultados são apresentados

na seqüência. Os valores de temperatura e pressão das simulações, apresentados na Tabela 2.9, foram escolhidos para cobrir suas variações aproximadas desde a câmara de combustão até uma razão de expansão de tubeira de 1000:1. Para cada problema abordado foram utilizados todos os modelos de reações químicas de equilíbrio, como forma, também, de se avaliar o comportamento dos resultados obtidos em função do modelo adotado. Para os testes, considerou-se que os valores de referência seriam aqueles apresentados pelo programa CEA (Tabela 2.10), da NASA. Um outro programa, também da NASA, denominado Teqworks (Tabela 2.11), também foi utilizado e seus resultados, assim como os do programa Gibbs 1.3, são comparados ao programa CEA. O número de espécies químicas consideradas nos programas CEA e Teqworks é de nove, que é o máximo possível para estes programas com o sistema LOX/LH2. No programa Gibbs, o número de espécies químicas varia de três a oito, dependendo do modelo reativo adotado.

Tabela 2.9 Definição dos problemas usados nas comparações ($\Phi = 1$).

| Problema | Temperatura (K) | Pressão total (bar) |
|-----------------|------------------------|----------------------------|
| E1 | 4000 | 200 |
| E2 | 3000 | 20 |
| E3 | 2000 | 2 |
| E4 | 1500 | 0.2 |
| E5 | 600 | 0.02 |

Tabela 2.10 Arquivos com resultados originais do programa CEA.

| Problema | Nome do arquivo | Data da simulação |
|-----------------|------------------------|--------------------------|
| E1 | CEA_pt_1.out | 1 Mar 05 |
| E2 | CEA_pt_2.out | 1 Mar 05 |
| E3 | CEA_pt_3.out | 1 Mar 05 |
| E4 | CEA_pt_4.out | 1 Mar 05 |
| E5 | CEA_pt_5.out | 1 Mar 05 |

Tabela 2.11 Arquivos com resultados originais do programa Teqworks.

| Problema | Nome do arquivo | Data da simulação |
|-----------------|------------------------|--------------------------|
| E1 a E5 | Tw_pt_1.out | 4 Mar 05 |

A Tabela 2.12, mostrada a seguir, apresenta dados relativos aos parâmetros fixos utilizados na execução do programa Gibbs 1.3. Nota-se que a razão de equivalência unitária adotada, que corresponde à composição estequiométrica da mistura hidrogênio-oxigênio, representa a condição mais crítica, do ponto de vista numérico. Isso ocorre porque apenas a espécie H₂O possui condição inicial diferente de zero para o número de moles.

Tabela 2.12 Dados fixos usados para executar o programa Gibbs.

| Variável | Valor |
|---|--|
| Programa Gibbs | Versão 1.3, Release 24 Fev e 23 Mar 2005 |
| Tipo de cálculo | 3 (EQUILÍBRIO) |
| razão em massa oxidante/combustível (<i>OF</i>) | 7.936682739 ($\Phi = 1$) |
| número máximo de iterações para resolver a taxa de dissociação de cada reação $e(j)$ (itimax) | 50000 |
| tolerância para resolver $e(j)$ (tol_e) | 1.0e-12 |
| número máximo de iterações para resolver o número total de moles n (itemax) | 50000 |
| tolerância para resolver n (tol_n) | 1.0e-12 |
| microcomputador | Pentium III, 750 MHz, 786 MB RAM |

A Tabela 2.13 apresenta informações sobre os arquivos de saída do programa Gibbs 1.3. Para os casos em que não se obteve a convergência em 50000 iterações, informa-se na tabela a variação do número total de moles entre duas iterações consecutivas na iteração 50000. Nota-se também que, para um determinado par pressão-temperatura, a convergência em geral é alcançada com menor número de iterações para o modelo com maior número de reações químicas, entre os modelos com mesmo número de espécies. Como exemplos de tal afirmação, citam-se os casos dos problemas E1, E2 e E3, para os quais o modelo 5 (seis espécies) sempre apresentou o menor número de iterações externas (48, 105 e 899, nesta ordem), com menor tempo de CPU (0.010, 0.020 e 0.150 s, respectivamente) em relação aos modelos 3, 4 e 7 (todos com seis espécies). Verifica-se, contudo, que o modelo 7, apesar de apresentar o mesmo número de espécies e de reações de dissociação que o modelo 5, necessitou de um modo geral 50% mais iterações externas e tempo de CPU do que o modelo 5. Portanto, não apenas o número de reações de dissociação, mas também as próprias reações envolvidas interferem no esforço computacional para obtenção dos resultados. Verifica-se o mesmo para os modelos 9 e 10, ambos com oito espécies: o modelo 9 com dezoito reações precisa menos iterações e tempo de CPU do que o modelo 10, que tem apenas seis reações.

As Tabelas 2.14 a 2.23 a seguir apresentam os resultados obtidos para os diversos problemas ao se utilizar os programas Gibbs, CEA e Teqworks. Para fins de comparação, os resultados do Gibbs foram arredondados para o mesmo número de algarismos dos resultados do CEA. Os erros relativos são calculados conforme a Eq. (1.4), tendo os resultados do CEA como referência. Observa-se, contudo, que quando apresentada a notação $\eta(r)$, os valores de referência serão os obtidos através do modelo 9. Atenta-se, também para as seguintes abreviaturas, comumente utilizadas nas Tabelas de 2.14 a 2.23: dif. para diferença e m. para modelo. O erro absoluto das frações mássicas, apresentado nas Tabelas 2.15, 2.17, 2.19, 2.21 e 2.23, é calculado através da seguinte equação:

Tabela 2.13 Arquivos com resultados originais do programa Gibbs.

| Problema | Modelo reativo | Nome do arquivo | Data da simulação | Iterações externas | tempo de CPU (s) |
|----------|----------------|-------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| E1 | 0 | Gibbs_1p3_equilibrio_001a.out | 2 Mar 05 | 2 | 0 |
| E1 | 1 | Gibbs_1p3_equilibrio_001b.out | 2 Mar 05 | 8 | 0 |
| E1 | 2 | Gibbs_1p3_equilibrio_001c.out | 2 Mar 05 | 31 | 0 |
| E1 | 3 | Gibbs_1p3_equilibrio_001d.out | 2 Mar 05 | 200 | 0.02 |
| E1 | 4 | Gibbs_1p3_equilibrio_001e.out | 2 Mar 05 | 195 | 0.02 |
| E1 | 5 | Gibbs_1p3_equilibrio_001f.out | 2 Mar 05 | 48 | 0.01 |
| E1 | 7 | Gibbs_1p3_equilibrio_001g.out | 26 Mar 05 | 71 | 0.01 |
| E1 | 10 | Gibbs_1p3_equilibrio_001h.out | 2 Mar 05 | 227 | 0.04 |
| E1 | 9 | Gibbs_1p3_equilibrio_001i.out | 2 Mar 05 | 38 | 0.01 |
| E2 | 0 | Gibbs_1p3_equilibrio_002a.out | 2 Mar 05 | 2 | 0 |
| E2 | 1 | Gibbs_1p3_equilibrio_002b.out | 2 Mar 05 | 7 | 0 |
| E2 | 2 | Gibbs_1p3_equilibrio_002c.out | 2 Mar 05 | 26 | 0 |
| E2 | 3 | Gibbs_1p3_equilibrio_002d.out | 2 Mar 05 | 456 | 0.04 |
| E2 | 4 | Gibbs_1p3_equilibrio_002e.out | 2 Mar 05 | 328 | 0.03 |
| E2 | 5 | Gibbs_1p3_equilibrio_002f.out | 2 Mar 05 | 105 | 0.02 |
| E2 | 7 | Gibbs_1p3_equilibrio_002g.out | 26 Mar 05 | 153 | 0.03 |
| E2 | 10 | Gibbs_1p3_equilibrio_002h.out | 2 Mar 05 | 568 | 0.07 |
| E2 | 9 | Gibbs_1p3_equilibrio_002i.out | 2 Mar 05 | 67 | 0.02 |
| E3 | 0 | Gibbs_1p3_equilibrio_003a.out | 2 Mar 05 | 2 | 0 |
| E3 | 1 | Gibbs_1p3_equilibrio_003b.out | 2 Mar 05 | 4 | 0 |
| E3 | 2 | Gibbs_1p3_equilibrio_003c.out | 2 Mar 05 | 16 | 0 |
| E3 | 3 | Gibbs_1p3_equilibrio_003d.out | 2 Mar 05 | 3909 | 0.41 |
| E3 | 4 | Gibbs_1p3_equilibrio_003e.out | 2 Mar 05 | 1532 | 0.16 |
| E3 | 5 | Gibbs_1p3_equilibrio_003f.out | 2 Mar 05 | 899 | 0.15 |
| E3 | 7 | Gibbs_1p3_equilibrio_003g.out | 26 Mar 05 | 1311 | 0.23 |
| E3 | 10 | Gibbs_1p3_equilibrio_003h.out | 3 Mar 05 | 9384 | 1.60 |
| E3 | 9 | Gibbs_1p3_equilibrio_003i.out | 2 Mar 05 | 345 | 0.12 |
| E4 | 0 | Gibbs_1p3_equilibrio_004a.out | 2 Mar 05 | 2 | 0 |
| E4 | 1 | Gibbs_1p3_equilibrio_004b.out | 2 Mar 05 | 3 | 0 |
| E4 | 2 | Gibbs_1p3_equilibrio_004c.out | 2 Mar 05 | 11 | 0 |
| E4 | 3 | Gibbs_1p3_equilibrio_004d.out | 3 Mar 05 | 30039 | 3.70 |
| E4 | 4 | Gibbs_1p3_equilibrio_004e.out | 3 Mar 05 | 6309 | 0.65 |
| E4 | 5 | Gibbs_1p3_equilibrio_004f.out | 3 Mar 05 | 7190 | 1.27 |
| E4 | 7 | Gibbs_1p3_equilibrio_004g.out | 26 Mar 05 | 10669 | 2.11 |
| E4 | 10 | Gibbs_1p3_equilibrio_004h.out | 3 Mar 05 | 3.0e-6 | 372.66 |
| E4 | 9 | Gibbs_1p3_equilibrio_004i.out | 2 Mar 05 | 1795 | 0.66 |
| E5 | 0 | Gibbs_1p3_equilibrio_005a.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 1 | Gibbs_1p3_equilibrio_005b.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 2 | Gibbs_1p3_equilibrio_005c.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 3 | Gibbs_1p3_equilibrio_005d.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 4 | Gibbs_1p3_equilibrio_005e.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 5 | Gibbs_1p3_equilibrio_005f.out | 3 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 7 | Gibbs_1p3_equilibrio_005g.out | 26 Mar 05 | 2 | 0 |
| E5 | 10 | Gibbs_1p3_equilibrio_005h.out | 3 Mar 05 | diverge | --- |
| E5 | 9 | Gibbs_1p3_equilibrio_005i.out | 3 Mar 05 | 2 | 0.01 |

$$Erro = Y_{CEA} - Y_{Gibbs \text{ ou } Teqworks} \quad (2.61)$$

sendo Y_{CEA} a fração mássica obtida através do programa CEA e Y_{Gibbs} ou $Y_{Teqworks}$ a fração mássica obtida através dos programas Gibbs 1.3 ou Teqworks.

Tabela 2.14 Resultados globais para o problema E1.

| Modelo | M (kg/kmol) | ρ (kg/m ³) | c congelado (J/kg.K) | γ congelado (adim.) | R (J/kg.K) | C (mol/cm ³) |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 0 | 18.015 | 10.8336 | 3295.5 | 1.1629 | 461.53 | 6.0136e-4 |
| 1 | 16.865 | 10.1421 | 3300.0 | 1.1756 | 493.00 | 6.0136e-4 |
| 2 | 16.196 | 9.7395 | 3288.8 | 1.1850 | 513.37 | 6.0136e-4 |
| E modelo 2 | -4.38 | -4.38 | 0.061 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | -4.24 | -4.24 | 0.15 | 0.75 | 4.07 | 0 |
| 3 | 15.536 | 9.3425 | 3293.5 | 1.1940 | 535.19 | 6.0136e-4 |
| 4 | 15.536 | 9.3425 | 3293.5 | 1.1940 | 535.19 | 6.0136e-4 |
| 5 | 15.536 | 9.3425 | 3293.5 | 1.1940 | 535.19 | 6.0136e-4 |
| E modelo 5 | -0.13 | -0.12 | -0.082 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 5 e 9(r.) | 0.0064 | 0.0086 | 0.0030 | 0 | -0.0093 | 0 |
| 7 | 15.536 | 9.3425 | 3293.5 | 1.1940 | 535.19 | 6.0136e-4 |
| 10 | 15.537 | 9.3433 | 3293.6 | 1.1940 | 535.14 | 6.0136e-4 |
| CEA | 15.516 | 9.3309 | 3290.8 | --- | --- | --- |
| 9 | 15.537 | 9.3433 | 3293.6 | 1.1940 | 535.14 | 6.0136e-4 |
| E modelo 9 | -0.14 | -0.13 | -0.085 | --- | --- | --- |
| Teqworks | 15.503 | 9.3230 | --- | --- | --- | --- |
| E Teqworks | -0.084 | 0.085 | --- | --- | --- | --- |

Tabela 2.15 Resultados para as frações mássicas do problema E1.

| Modelo | H ₂ O | O ₂ | H ₂ | OH | O | H | HO ₂ | H ₂ O ₂ | O ₃ |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 0 | 1.0000e-0 | 0 | 0 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 8.6362e-1 | 1.2112e-1 | 1.5260e-2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 7.7532e-1 | 7.7639e-2 | 1.7462e-2 | 1.2958e-1 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 2 | -2.7e-2 | -3.0e-3 | -3.8e-5 | 5.5e-3 | 2.1e-2 | 2.7e-3 | 9.2e-4 | 2.1e-4 | 2.6e-6 |
| Dif. entre m. 2 e 9(r) | -2.3e-2 | -3.0e-3 | -3.8e-5 | -9.3e-4 | 2.1e-2 | 2.7e-3 | 9.3e-4 | 2.1e-4 | --- |
| 3 | 7.5268e-1 | 7.7291e-2 | 1.7347e-2 | 1.2886e-1 | 2.1134e-2 | 2.6914e-3 | --- | --- | --- |
| 4 | 7.5268e-1 | 7.7291e-2 | 1.7347e-2 | 1.2886e-1 | 2.1134e-2 | 2.6914e-3 | --- | --- | --- |
| 5 | 7.5268e-1 | 7.7291e-2 | 1.7347e-2 | 1.2886e-1 | 2.1134e-2 | 2.6914e-3 | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 5 | -4.3e-3 | -2.6e-3 | 7.7e-5 | 6.2e-3 | -5.0e-4 | -6.4e-6 | 9.2e-4 | 2.1e-4 | 2.6e-6 |
| Dif. entre m. 5 e 9(r) | -5.4e-4 | -3.8e-4 | 2.9e-5 | -2.1e-4 | -5.2e-5 | 2.1e-6 | 9.3e-4 | 2.1e-4 | --- |
| 7 | 7.5268e-1 | 7.7291e-2 | 1.7347e-2 | 1.2886e-1 | 2.1134e-2 | 2.6914e-3 | --- | --- | --- |
| 10 | 7.5214e-1 | 7.6915e-2 | 1.7376e-2 | 1.2865e-1 | 2.1082e-2 | 2.6935e-3 | 9.2804e-4 | 2.1200e-4 | --- |
| CEA | 7.4839e-1 | 7.4654e-2 | 1.7424e-2 | 1.3508e-1 | 2.0636e-2 | 2.6850e-3 | 9.2359e-4 | 2.0703e-4 | 2.6050e-6 |
| 9 | 7.5214e-1 | 7.6915e-2 | 1.7376e-2 | 1.2865e-1 | 2.1082e-2 | 2.6935e-3 | 9.2804e-4 | 2.1200e-4 | --- |
| Erro do modelo 9 | -3.8e-3 | -2.3e-3 | 4.8e-5 | 6.4e-3 | -4.5e-4 | -8.5e-6 | -4.4e-6 | -5.0e-6 | 2.6e-6 |
| Teqworks | 7.478e-1 | 7.8259e-2 | 1.7690e-2 | 1.318e-1 | 2.1167e-2 | 2.7045e-3 | 5.6768e-4 | 5.534e-13 | 1.3402e-6 |
| Erro do Teqworks | 5.9e-4 | -3.6e-3 | -2.7e-4 | 3.3e-3 | -5.3e-4 | -2.0e-5 | 3.6e-4 | 2.1e-4 | 1.3e-6 |

Tabela 2.16 Resultados globais para o problema E2.

| Modelo | M (kg/kmol) | ρ (kg/m ³) | c congelado (J/kg.K) | γ congelado (adim.) | R (J/kg.K) | C (mol/cm ³) |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 0 | 18.015 | 1.4445 | 3155.3 | 1.1713 | 461.53 | 8.0181e-5 |
| 1 | 17.515 | 1.4044 | 3155.9 | 1.1770 | 474.70 | 8.0181e-5 |
| 2 | 17.272 | 1.3849 | 3152.6 | 1.1802 | 481.40 | 8.0181e-5 |
| E modelo 2 | -0.92 | -0.93 | 0.0095 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | -0.83 | -0.84 | 0.044 | 0.14 | 0.83 | 0 |
| 3 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| 4 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| 5 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| E modelo 5 | -0.088 | -0.087 | -0.035 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 5 e 9(r) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| 10 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| CEA | 17.114 | 1.3722 | 3152.9 | --- | --- | --- |
| 9 | 17.129 | 1.3734 | 3154.0 | 1.1819 | 485.41 | 8.0181e-5 |
| E modelo 9 | -0.088 | -0.087 | -0.035 | --- | --- | --- |
| Teqworks | 17.120 | 1.3727 | --- | --- | --- | --- |
| E Teqworks | -0.035 | -0.036 | --- | --- | --- | --- |

Tabela 2.17 Resultados para as frações mássicas do problema E2.

| Modelo | H ₂ O | O ₂ | H ₂ | OH | O | H | HO ₂ | H ₂ O ₂ | O ₃ |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 0 | 1.0000 | 0 | 7.321e-13 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 9.4291e-1 | 5.0703e-2 | 6.3884e-3 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 9.1388e-1 | 3.7937e-2 | 7.2085e-3 | 4.0978e-2 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 2 | -6.3e-3 | -7.8e-4 | -5.0e-7 | 3.1e-3 | 3.3e-3 | 5.2e-4 | 8.9e-5 | 1.9e-5 | 4.7e-8 |
| Dif. entre m. 2 e 9(r) | -4.4e-3 | 3.1e-4 | -3.4e-5 | 7.1e-5 | 3.4e-3 | 5.2e-4 | 8.9e-5 | 1.9e-5 | --- |
| 3 | 9.0955e-1 | 3.8289e-2 | 7.1710e-3 | 4.1061e-2 | 3.4079e-3 | 5.1624e-4 | --- | --- | --- |
| 4 | 9.0955e-1 | 3.8289e-2 | 7.1710e-3 | 4.1061e-2 | 3.4079e-3 | 5.1624e-4 | --- | --- | --- |
| 5 | 9.0955e-1 | 3.8289e-2 | 7.1710e-3 | 4.1061e-2 | 3.4079e-3 | 5.1624e-4 | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 5 | -1.9e-3 | -1.1e-3 | 3.7e-5 | 3.0e-3 | -7.3e-5 | -1.0e-6 | 8.9e-5 | 1.9e-5 | 4.7e-8 |
| Dif. entre m. 5 e 9(r) | -5.0e-5 | -3.9e-5 | 3.2e-6 | -1.2e-5 | -1.8e-6 | 1.2e-7 | 8.9e-5 | 1.9e-5 | --- |
| 7 | 9.0955e-1 | 3.8289e-2 | 7.1710e-3 | 4.1061e-2 | 3.4079e-3 | 5.1624e-4 | --- | --- | --- |
| 10 | 9.0950e-1 | 3.8250e-2 | 7.1742e-3 | 4.1049e-2 | 3.4061e-3 | 5.1636e-4 | 8.8547e-5 | 1.9324e-5 | --- |
| CEA | 9.0761e-1 | 3.7161e-2 | 7.2080e-3 | 4.4067e-2 | 3.3347e-3 | 5.1522e-4 | 8.8797e-5 | 1.8870e-5 | 4.7269e-8 |
| 9 | 9.0950e-1 | 3.8250e-2 | 7.1742e-3 | 4.1049e-2 | 3.4061e-3 | 5.1636e-4 | 8.8547e-5 | 1.9324e-5 | --- |
| Erro do modelo 9 | -1.9e-3 | -1.1e-3 | 3.4e-5 | 3.0e-3 | -7.1e-5 | -1.1e-6 | 2.5e-7 | -4.5e-7 | 4.7e-8 |
| Teqworks | 9.0850e-1 | 3.8427e-2 | 7.2460e-3 | 4.1891e-2 | 3.3923e-3 | 5.1613e-4 | 5.1871e-5 | 3.457e-11 | 3.5514e-8 |
| Erro do Teqworks | -8.9e-4 | -1.3e-3 | -3.8e-5 | 2.2e-3 | 5.8e-5 | 9.1e-7 | 3.7e-5 | 1.9e-5 | 1.2e-8 |

Para os cinco problemas analisados, os programas Gibbs (modelo 9) e Teqworks reproduzem os resultados do programa CEA dentro da mesma ordem de erro para as variáveis comparadas: os erros máximos de parâmetros globais são, respectivamente, de 0.15% e 0.085%; e

os erros absolutos máximos das frações mássicas são, respectivamente, de 6.4×10^{-3} e 3.6×10^{-3} . Portanto, pode-se concluir que as propriedades de uma reação em equilíbrio químico estão sendo corretamente calculadas no programa Gibbs 1.3, para o modelo 9.

Tabela 2.18 Resultados globais para o problema E3.

| Modelo | M (kg/kmol) | ρ (kg/m ³) | c congelado (J/kg.K) | γ congelado (adim.) | R (J/kg.K) | C (mol/cm ³) |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 0 | 18.015 | 2.1667e-1 | 2868.6 | 1.1917 | 461.53 | 1.2027e-5 |
| 1 | 17.976 | 2.1620e-1 | 2869.0 | 1.1922 | 462.54 | 1.2027e-5 |
| 2 | 17.966 | 2.1608e-1 | 2868.9 | 1.1923 | 462.80 | 1.2027e-5 |
| E modelo 2 | -0.017 | -0.014 | 0.15 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | -0.0056 | -0.014 | 0 | 0.0084 | 0.0065 | 0 |
| 3 | 17.965 | 2.1606e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| 4 | 17.965 | 2.1606e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| 5 | 17.965 | 2.1606e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| E modelo 5 | -0.011 | -0.0046 | 0.15 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 5 e 9(r) | 0 | -0.0046 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 17.965 | 2.1606e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| 10 | 17.965 | 2.1606e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| CEA | 17.963 | 2.1605e-1 | 2873.2 | --- | --- | --- |
| 9 | 17.965 | 2.1605e-1 | 2868.9 | 1.1924 | 462.83 | 1.2027e-5 |
| E modelo 9 | -0.011 | 0 | 0.15 | --- | --- | --- |
| Teqworks | 17.964 | 2.161e-1 | --- | --- | --- | --- |
| E Teqworks | -0.006 | -0.023 | --- | --- | --- | --- |

Tabela 2.19 Resultados para as frações mássicas do problema E3.

| Modelo | H ₂ O | O ₂ | H ₂ | OH | O | H | HO ₂ | H ₂ O ₂ | O ₃ |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 0 | 1.0000 | 0 | 7.321e-13 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 9.9562e-1 | 3.8862e-3 | 4.8965e-4 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 9.9449e-1 | 3.4021e-3 | 5.2287e-4 | 1.5898e-3 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 2 | -1.6e-4 | -6.7e-5 | 1.0e-6 | 1.9e-4 | 1.8e-5 | 4.4e-6 | 5.9e-7 | 2.2e-7 | 1.8e-11 |
| Dif. entre m. 2 e 9(r) | -4.0e-5 | 9.7e-6 | -7.4e-7 | 1.1e-6 | 1.9e-5 | 4.4e-6 | 5.8e-7 | 2.2e-7 | --- |
| 3 | 9.9445e-1 | 3.4121e-3 | 5.2211e-4 | 1.5910e-3 | 1.8564e-5 | 4.4299e-6 | --- | --- | --- |
| 4 | 9.9445e-1 | 3.4121e-3 | 5.2211e-4 | 1.5910e-3 | 1.8564e-5 | 4.4299e-6 | --- | --- | --- |
| 5 | 9.9445e-1 | 3.4121e-3 | 5.2211e-4 | 1.5910e-3 | 1.8564e-5 | 4.4299e-6 | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 5 | -1.2e-4 | -7.7e-5 | 1.8e-6 | 1.9e-4 | -3.4e-7 | -1.4e-8 | 5.9e-7 | 2.2e-7 | 1.8e-11 |
| Dif. entre m. 5 e 9(r) | 0 | -3.0e-7 | 2.0e-8 | -1.0e-7 | -1.0e-9 | 1.0e-10 | 5.8e-7 | 2.2e-7 | --- |
| 7 | 9.9445e-1 | 3.4121e-3 | 5.2211e-4 | 1.5910e-3 | 1.8564e-5 | 4.4299e-6 | --- | --- | --- |
| 10 | 9.9445e-1 | 3.4118e-3 | 5.2213e-4 | 1.5909e-3 | 1.8563e-5 | 4.4300e-6 | 5.7565e-7 | 2.2098e-7 | --- |
| CEA | 9.9433e-1 | 3.3349e-3 | 5.2391e-4 | 1.7847e-3 | 1.8223e-5 | 4.4157e-6 | 5.8719e-7 | 2.1512e-7 | 1.811e-11 |
| 9 | 9.9445e-1 | 3.4118e-3 | 5.2213e-4 | 1.5909e-3 | 1.8563e-5 | 4.4300e-6 | 5.7565e-7 | 2.2098e-7 | --- |
| Erro do modelo 9 | -1.2e-4 | -7.7e-5 | 1.8e-6 | 1.9e-4 | -3.4e-7 | -1.4e-8 | 1.2e-8 | -5.9e-9 | 1.8e-11 |
| Teqworks | 9.945e-1 | 3.3728e-3 | 5.2451e-4 | 1.6205e-3 | 1.8329e-5 | 4.4152e-6 | 2.8999e-7 | 8.8278e-8 | 1.597e-11 |
| Erro do Teqworks | -1.7e-4 | -3.8e-5 | -6.0e-7 | 1.6e-4 | -1.1e-7 | 5.0e-10 | 3.0e-7 | 1.3e-7 | 2.1e-12 |

Tabela 2.20 Resultados globais para o problema E4.

| Modelo | M (kg/kmol) | ρ (kg/m ³) | c congelado (J/kg.K) | γ congelado (adim.) | R (J/kg.K) | C (mol/cm ³) |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 0 | 18.015 | 2.8890e-2 | 2627.4 | 1.2131 | 461.53 | 1.6036e-6 |
| 1 | 18.012 | 2.8885e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.60 | 1.6036e-6 |
| 2 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| E modelo 2 | 0 | 0 | -0.034 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| 4 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| 5 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| E modelo 2 | 0 | 0 | -0.034 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| 10* | 13.578 | 2.1774e-2 | 2746.4 | 1.2869 | 612.36 | 1.6036e-6 |
| CEA | 18.012 | 2.8884e-2 | 2626.6 | --- | --- | --- |
| 9 | 18.012 | 2.8884e-2 | 2627.5 | 1.2131 | 461.61 | 1.6036e-6 |
| E modelo 9 | 0 | 0 | -0.034 | --- | --- | --- |
| Teqworks | 18.0114 | 2.8884e-2 | --- | --- | --- | --- |
| E Teqworks | 0.0033 | 0 | --- | --- | --- | --- |

* Resultados obtidos após 50000 iterações.

Tabela 2.21 Resultados para as frações mássicas do problema E4.

| Modelo | H ₂ O | O ₂ | H ₂ | OH | O | H | HO ₂ | H ₂ O ₂ | O ₃ |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 0 | 1.0000 | 0 | 6.543e-12 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 9.9967e-1 | 2.9390e-4 | 3.7031e-5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 9.9963e-1 | 2.7606e-4 | 3.8207e-5 | 5.7785e-5 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 2 | -1.0e-5 | -4.4e-6 | 5.0e-9 | 9.9e-6 | 1.0e-7 | 4.1e-8 | 3.5e-9 | 2.2e-9 | 7.1e-15 |
| Dif. entre m. 2 e 9(r) | 0 | 1.4e-7 | -9.0e-5 | 8.0e-9 | 1.0e-7 | 4.1e-8 | 3.4e-9 | 2.3e-9 | --- |
| 3 | 9.9963e-1 | 2.7620e-4 | 3.8197e-5 | 5.7793e-5 | 1.0109e-7 | 4.0960e-8 | --- | --- | --- |
| 4 | 9.9963e-1 | 2.7620e-4 | 3.8197e-5 | 5.7791e-5 | 1.0108e-7 | 4.0960e-8 | --- | --- | --- |
| 5 | 9.9963e-1 | 2.7620e-4 | 3.8197e-5 | 5.7793e-5 | 1.0109e-7 | 4.0960e-8 | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 5 | -1.0e-5 | -4.6e-6 | 1.5e-8 | 9.9e-6 | -1.5e-9 | -2.1e-10 | 3.5e-9 | 2.2e-9 | 7.1e-15 |
| Dif. entre m. 5 e 9(r) | 0 | 0 | 1.0e-9 | 0 | 0 | 1.0e-12 | 3.4e-9 | 2.3e-9 | --- |
| 7 | 9.9963e-1 | 2.7620e-4 | 3.8197e-5 | 5.7793e-5 | 1.0108e-7 | 4.0960e-8 | --- | --- | --- |
| 10* | 3.4626e-1 | 5.8037e-1 | 7.3144e-2 | 6.4542e-6 | 3.561e-10 | 1.7283e-6 | 2.2551e-4 | 2.127e-11 | --- |
| CEA | 9.9962e-1 | 2.7164e-4 | 3.8212e-5 | 6.7722e-5 | 9.9587e-8 | 4.0746e-8 | 3.4962e-9 | 2.1875e-9 | 7.135e-15 |
| 9 | 9.9963e-1 | 2.7620e-4 | 3.8198e-5 | 5.7793e-5 | 1.0109e-7 | 4.0961e-8 | 3.3742e-9 | 2.2622e-9 | --- |
| Erro do modelo 9 | -1.0e-5 | -4.6e-6 | 1.4e-8 | 9.9e-6 | -1.5e-9 | -2.2e-10 | 1.2e-10 | -7.5e-11 | 7.1e-15 |
| Teqworks | 9.994e-1 | 1.3920e-4 | 3.5863e-4 | 6.1144e-5 | 1.0695e-7 | 7.4591e-7 | 7.311e-10 | 1.0710e-9 | 2.049e-15 |
| Erro do Teqworks | 2.2e-4 | 1.3e-4 | -3.2e-4 | 6.6e-6 | -7.4e-9 | -7.1e-7 | 2.8e-9 | 1.1e-9 | 5.1e-15 |

* Resultados obtidos após 50000 iterações.

Tabela 2.22 Resultados globais para o problema E5.

| Modelo | M (kg/kmol) | ρ (kg/m ³) | c congelado (J/kg.K) | γ congelado (adim.) | R (J/kg.K) | C (mol/cm ³) |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 0 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| 1 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| 2 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| E modelo 2 | 0 | 0 | 0.0099 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre m. 2 e 9(r) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| 4 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| 5 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| E modelo 5 | 0 | 0 | 0.0099 | --- | --- | --- |
| Dif. (%) entre mod. 5 e 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| 10* | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CEA | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.3 | --- | --- | --- |
| 9 | 18.015 | 7.2224e-3 | 2016.1 | 1.2969 | 461.53 | 4.0091e-7 |
| E modelo 9 | 0 | 0 | 9.9e-3 | --- | --- | --- |
| Teqworks | 18.014 | 7.2222e-3 | --- | --- | --- | --- |
| E Teqworks | 5.6e-3 | 2.8e-3 | --- | --- | --- | --- |

* O modelo apresentou divergência.

Tabela 2.23 Resultados para as frações mássicas do problema E5.

| Modelo | H ₂ O | O ₂ | H ₂ | OH | O | H | HO ₂ | H ₂ O ₂ | O ₃ |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|---------------------|
| 0 | 1.0000 | 0 | 7.321e-13 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1.0000 | 1.115e-13 | 7.462e-13 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 1.0000 | 1.120e-15 | 7.395e-13 | 1.219e-13 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 2 | 0 | 1.6e-12 | -5.4e-13 | -1.2e-13 | 1.6e-24 | 2.4e-23 | 1.6e-22 | 1.5e-19 | 3.5e-35 |
| Dif. entre m. 2 e 9(r) | 0 | 8.0e-13 | 1.2e-13 | 3.0e-13 | 3.2e-20 | 1.9e-20 | 1.5e-15 | 1.2e-14 | --- |
| 3 | 1.0000 | 2.219e-31 | 7.618e-13 | 5.724e-13 | 1.775e-30 | 4.240e-15 | --- | --- | --- |
| 4 | 1.0000 | 1.495e-13 | 7.150e-13 | 1.186e-13 | 2.545e-17 | 4.302e-14 | --- | --- | --- |
| 5 | 1.0000 | 1.409e-19 | 8.085e-13 | 1.288e-12 | 2.981e-19 | 4.308e-20 | --- | --- | --- |
| Erro do modelo 5 | 0 | 1.6e-12 | -6.1e-13 | -1.3e-12 | -3.0e-19 | -4.3e-20 | 1.6e-22 | 1.5e-9 | 3.5e-35 |
| Dif. entre m. 5 e 9(r) | 0 | 8.0e-13 | 5.1e-14 | -8.6e-13 | -2.7e-19 | -2.4e-20 | 1.5e-15 | 1.2e-14 | --- |
| 7 | 1.0000 | 1.184e-18 | 8.085e-13 | 1.288e-12 | 7.336e-26 | 6.186e-20 | --- | --- | --- |
| 10* | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CEA | 1.0000 | 1.563e-12 | 1.977e-13 | 4.497e-15 | 1.585e-24 | 2.431e-23 | 1.567e-22 | 1.480e-19 | 3.468e-35 |
| 9 | 1.0000 | 8.007e-13 | 8.590e-13 | 4.231e-13 | 3.214e-20 | 1.948e-20 | 1.531e-15 | 1.230e-14 | --- |
| Erro do modelo 9 | 0 | 7.6e-13 | -6.6e-13 | -4.2e-13 | -3.2e-20 | -1.9e-20 | -1.5e-15 | -1.2e-14 | 3.5e-35 |
| Teqworks | 1.0000 | 1.951e-27 | 5.5890e-6 | 5.983e-19 | 5.598e-32 | 1.292e-19 | 1.466e-34 | 4.693e-27 | < 1.0e-36 |
| Erro do Teqworks | 0 | 1.6e-12 | -5.6e-6 | 4.5e-15 | 1.6e-24 | -1.3e-19 | 1.6e-22 | 1.5e-19 | < 3.4e-35 |

* O modelo apresentou divergência.

Os modelos 3, 4, 5 e 7, todos com seis espécies, apresentam resultados idênticos entre si para todas as variáveis analisadas. O mesmo ocorre com os modelos 9 e 10 que têm oito espécies.

As Figuras 2.1 a 2.4 mostram graficamente as frações mássicas e seus erros para vários modelos e programas.

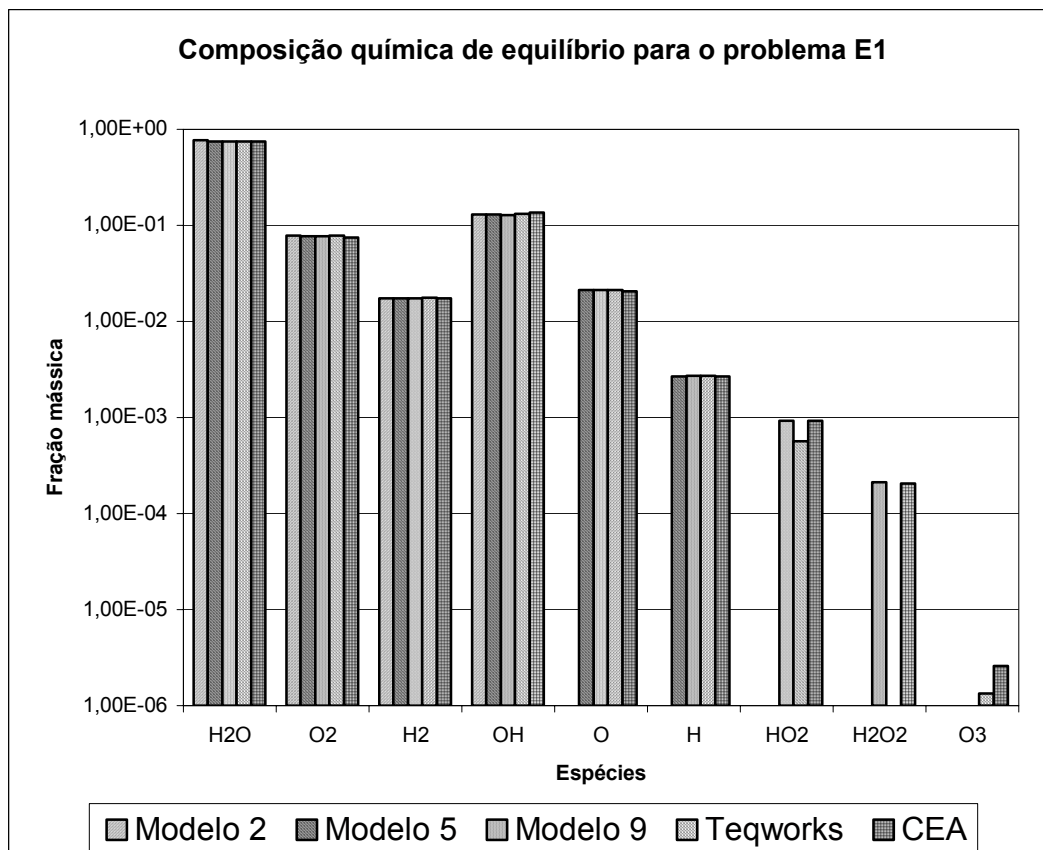


Figura 2.1 Comparação dos resultados de diversos modelos do programa Gibbs com os resultados dos programas Teqworks e CEA, para o problema E1.

Na quase totalidade dos testes, os resultados dos modelos 3, 4, 5 e 7, todos com seis espécies, estão dentro da mesma ordem de erro do modelo 9 (oito espécies) do programa Gibbs 1.3 e do Teqworks (nove espécies) quando comparados com o programa CEA (nove espécies). Verifica-se, também, a tendência dos resultados dos modelos 3, 4, 5 e 7 se distanciarem dos resultados do modelo 9, do Teqworks e do CEA apenas para condições de temperatura elevada (como é o caso do problema E1), nos quais os efeitos de dissociação se tornam mais significativos e um maior número de espécies se faz presente. Nota-se, contudo, que mesmo no problema E1, o aumento do erro ainda é pequeno o suficiente para que ele se apresente na mesma ordem de grandeza, quando comparado aos erros do modelo 9 do programa Gibbs e ao programa Teqworks.

Os modelos com menor número de espécies, entretanto, não demonstram a mesma acurácia que os modelos de seis e oito espécies do programa Gibbs ou o programa Teqworks (nove espécies). Para os problemas em que a temperatura é mais elevada (e os efeitos de dissociação são mais pronunciados), os modelos 1 e 2 não apresentam certas espécies em sua formulação cuja

participação aumenta significativamente na composição final da mistura de gases (como o hidrogênio e o oxigênio atômicos). Desta forma, os resultados desses modelos tendem a se distanciar daqueles obtidos através de modelos com um maior número de espécies. Nota-se, no entanto, que para problemas em que os efeitos das reações de dissociação são pequenos (como no caso do problema E5), os resultados obtidos pelos modelos de menor número de espécies é bastante satisfatório.

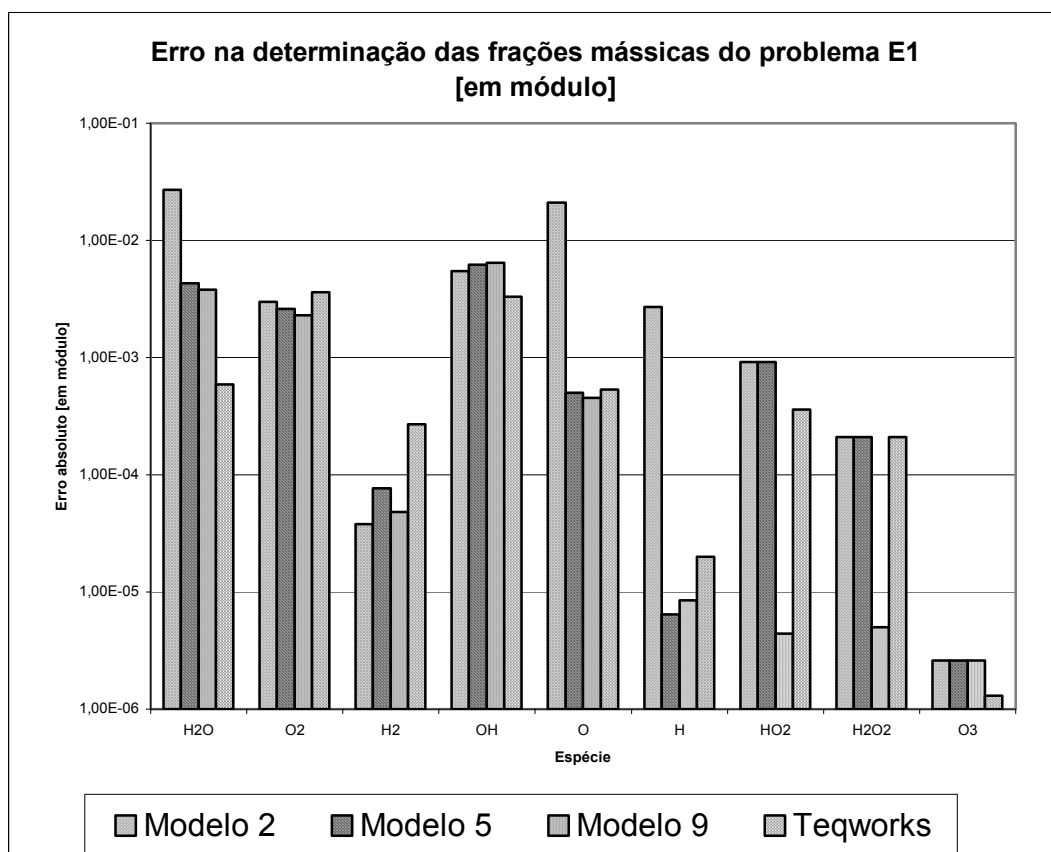


Figura 2.2 Erro absoluto (em módulo) na obtenção da composição de equilíbrio químico para o problema E1, utilizando modelos do programa Gibbs e o programa Teqworks [base de comparação: programa CEA].

Verifica-se, deste modo, a importância na escolha do modelo de reações químicas para a determinação das frações mássicas e propriedades da mistura de gases reativos. Modelos de menor número de reações e de espécies não são indicados quando os efeitos de dissociação são mais significativos (como no problema E1); para esses casos, modelos de seis espécies já apresentam resultados bastante confiáveis (modelos 3, 4, 5 e 7). No entanto, o modelo que apresenta os melhores resultados (quando comparados aos do programa CEA) é o modelo 9, com oito espécies.

2.14 CONCLUSÃO

Neste capítulo foram feitas comparações da fração mássica de cada gás, massa molecular média, massa específica total da mistura e o calor específico à pressão constante médio para cinco problemas. As comparações foram feitas entre três programas: Gibbs 1.3, que dispõe de nove modelos reativos com zero a dezoito reações de dissociação, envolvendo de três a oito espécies químicas; e os programas CEA e Teqworks, cujo modelo reativo usado contém nove espécies químicas. Com base nas comparações, verificou-se que:

- 1) As variáveis dependem apenas do número de espécies químicas. Elas independem dos tipos e da quantidade das reações de dissociação. Portanto, os modelos 3, 4, 5 e 7, todos com seis espécies, apresentam resultados idênticos entre si para todas as variáveis analisadas. O mesmo ocorre com os modelos 9 e 10, que têm oito espécies.

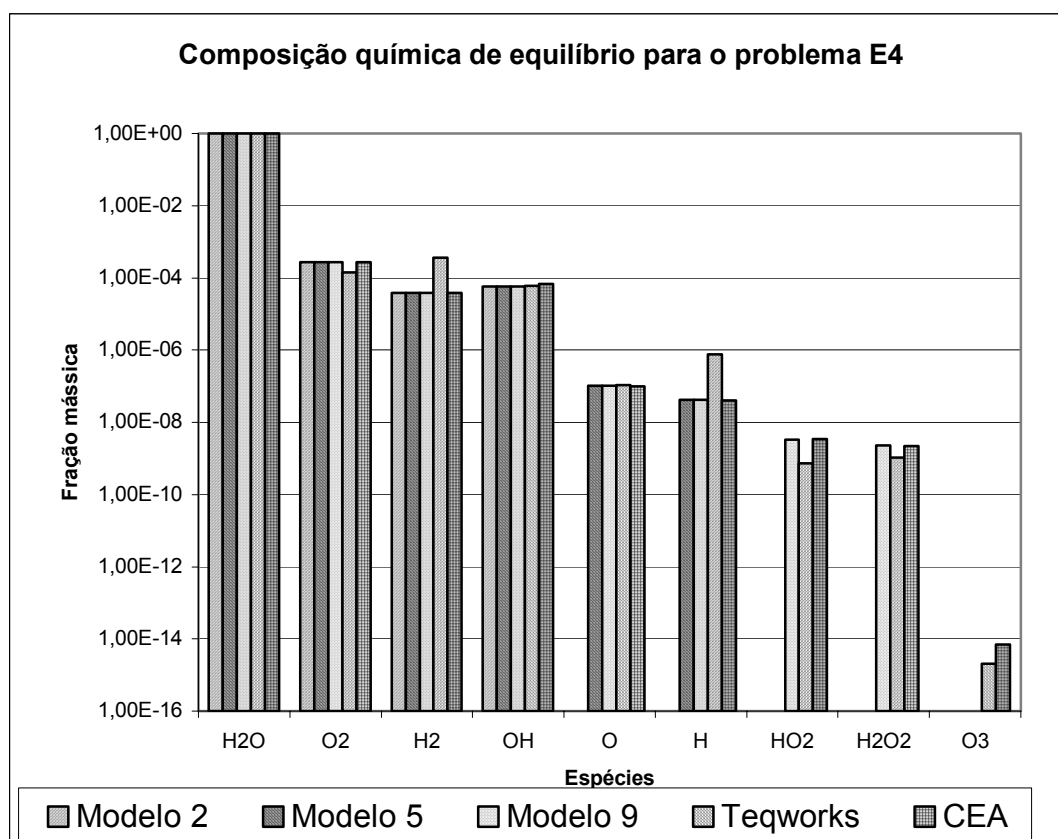


Figura 2.3 Comparação dos resultados de diversos modelos do programa Gibbs com os resultados dos programas Teqworks e CEA, para o problema E4.

- 2) Para os cinco problemas analisados, os programas Gibbs (modelo 9) e Teqworks reproduzem os resultados do programa CEA dentro da mesma ordem de erro para as variáveis comparadas: os erros máximos de parâmetros globais são, respectivamente, de 0.15% e 0.085%; e os erros absolutos máximos das frações mássicas são, respectivamente, de 6.4×10^{-3} e 3.6×10^{-3} . Portanto,

pode-se concluir que as propriedades de reações em equilíbrio químico estão sendo corretamente calculadas no programa Gibbs 1.3, para o modelo 9.

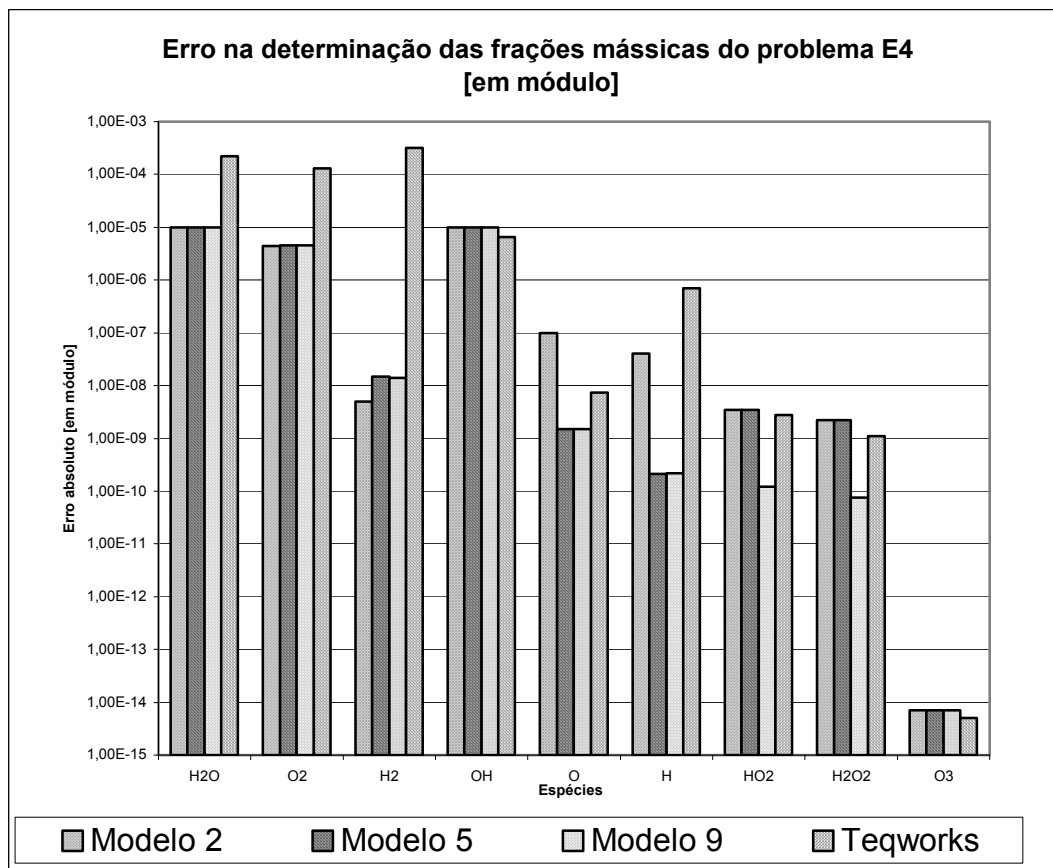


Figura 2.4 Erro absoluto (em módulo) na obtenção da composição de equilíbrio químico para o problema E4, utilizando modelos do programa Gibbs e o programa Teqworks [base de comparação: programa CEA].

- 3) Os resultados dos modelos (3, 4, 5 e 7) com seis espécies são muito próximos dos modelos (9 e 10) com oito espécies. Mas modelos com apenas quatro espécies ou menos podem apresentar erros significativos.
- 4) Em termos de tempo computacional para obter a solução convergida, geralmente o modelo 9 é o mais rápido, ou quase o mais rápido, dentre os modelos com seis e oito espécies.
- 5) Se o interesse for usar um modelo com seis espécies, recomenda-se o modelo 5. E no caso de oito espécies, o modelo 9.

3. TEMPERATURA DE COMBUSTÃO

Objetivos:

- 1) Apresentar o modelo numérico usado para calcular a temperatura de combustão no programa Gibbs 1.3.
- 2) Comparar os resultados fornecidos pelo programa Gibbs 1.3 aos programas CEA e Teqworks da NASA, e a outras fontes da literatura. Para dezessete problemas, são comparados os resultados da temperatura de combustão.
- 3) Analisar a estabilidade e robustez numérica de nove modelos reativos do programa Gibbs 1.3, bem como o tempo computacional, para definir quais serão usados em simulações de escoamentos.

3.1 MODELO NUMÉRICO

O problema da determinação da temperatura de combustão é, basicamente, o problema do equilíbrio químico (capítulo anterior) com uma modificação: enquanto no equilíbrio químico a temperatura dos produtos da mistura de gases é um dado do problema, na determinação da temperatura de combustão é fornecida a temperatura (ou entalpia) dos reagentes. Desta forma, admitindo-se que a combustão seja adiabática, é necessário igualar a entalpia dos produtos a dos reagentes, de modo a se obter a temperatura de combustão. Nota-se, contudo, que a própria composição da mistura de gases é dependente da temperatura dos produtos, o que torna o problema não-linear.

O algoritmo implementado para a obtenção da temperatura de combustão é baseado no método da bisseção (Chapra e Canale, 1994). São informadas, inicialmente, a pressão na câmara e a temperatura ou a entalpia de cada um dos reagentes. Caso seja fornecida a temperatura, é necessário calcular a entalpia dos reagentes. A seguir, é determinada a composição química da mistura de gases para a temperatura de 3150 K (valor médio do intervalo de 300 a 6000 K). É, então, determinada a entalpia da mistura de gases e comparada à entalpia dos reagentes. Compara-se, a seguir, a entalpia dos reagentes à entalpia dos produtos a 3150 K: se esta for menor que aquela, a temperatura de combustão estará no segundo subintervalo (entre 3150 e 6000 K); se for maior, a temperatura se encontra no primeiro subintervalo (entre 300 e 3150 K). Determina-se, na seqüência, o novo valor médio do intervalo de temperaturas, bem como a composição de equilíbrio e a entalpia correspondentes. Verifica-se, então, se a entalpia obtida é maior ou menor que a dos reagentes, de modo a se determinar qual é o novo subintervalo no qual se encontra a temperatura de combustão.

Calcula-se, a seguir, o valor médio desse novo subintervalo de temperaturas, bem como a composição química e a entalpia da mistura de gases e assim sucessivamente até que seja atingido um critério de parada, baseado em uma certa tolerância ou em um número máximo de iterações.

Algoritmo do programa Gibbs 1.3 para determinar a temperatura de combustão adiabática:

- 1) Definir os dados: número do modelo reativo, temperatura ou entalpia dos reagentes, pressão total (p), razão mássica oxidante/combustível (OF), e parâmetros numéricos (números de iterações e tolerâncias).
- 2) Ler os coeficientes termodinâmicos (a_{ki}) das Eqs. (1.1) a (1.3).
- 3) Calcular os coeficientes da Eq. (2.18); a com a Eq. (2.19); b , d e f com a Eq. (2.20), (2.21) ou (2.22), dependendo do caso.
- 4) Inicializar os graus de reação (ε_j), de cada reação de dissociação, com o valor zero.
- 5) Calcular o número inicial de moles de cada espécie (n_i) do modelo reativo e o número total de moles (n) com base nas variáveis dos itens 3 e 4.
- 6) Calcular a entalpia total dos reagentes através de

$$H_R = h_{combustivel} + a h_{oxidante} \quad (3.1)$$

- 7) Considerar inicialmente a temperatura de combustão igual a 3150 K (valor médio do intervalo de 300 a 6000 K).
- 8) Calcular a energia livre de Gibbs para cada espécie (g_i), com a Eq. (1.3), a variação da energia livre de Gibbs de cada reação j (ΔG_j), com a Eq. (2.16), e a constante de equilíbrio de cada reação j baseada na pressão parcial (K_j), com a Eq. (2.15).
- 9) Iterativamente, através do método de Newton-Raphson (Turns, 1996), até que seja atingido o número máximo de iterações (itimax) ou que a tolerância (tol_e) seja satisfeita, calcular o grau de reação da 1ª reação de dissociação (ε_1). Fazer o mesmo para a 2ª reação de dissociação e assim por diante até a reação L .
- 10) Com os ε_j obtidos no item 9, atualizar o número de moles de cada espécie (n_i) do modelo reativo e o número total de moles (n).
- 11) Calcular a variação do número total de moles (Δn). Voltar ao item 9 até que seja atingido o número máximo de iterações (itemax) ou enquanto Δn for maior do que a tolerância (tol_n).
- 12) Calcular a entalpia total dos produtos através da Eq. (2.12).
- 13) Estimar uma nova temperatura de combustão com o método da bisseção (Chapra e Canale, 1994).

- 14) Calcular a diferença (ΔT) entre a temperatura de combustão anterior e a nova. Voltar ao item 8 até que seja atingido o número máximo de iterações (itcmax) ou enquanto ΔT for maior do que a tolerância (tol_Tc).
- 15) Calcular as propriedades de mistura definidas nas Eqs. (2.2) a (2.11).

3.2 COMPARAÇÕES

As Tabelas 3.1 e 3.2 definem os dados dos dezessete problemas usados nas comparações entre os programas Gibbs 1.3, CEA e Teqworks. Nota-se que a entalpia de cada componente do propelente é fixa. A razão mássica oxidante/combustível (OF) e a pressão total em que ocorre a combustão são variáveis. Os valores de OF e da pressão (apresentados na Tabela 3.2) foram escolhidos para cobrir alguns resultados disponíveis na literatura e valores comumente usados em motores reais.

Tabela 3.1 Dados fixos usados em todos os problemas resolvidos com os programas Gibbs, CEA e Teqworks.

| Variável | Valor |
|--|---------|
| entalpia (J/mol) de injeção do combustível (H_2) líquido na câmara a $T = 20.27$ K | - 9012 |
| entalpia (J/mol) de injeção do oxidante (O_2) líquido na câmara a $T = 90.17$ K | - 12979 |

Tabela 3.2 Definição dos problemas usados nas comparações.

| Problema | razão em massa oxidante/combustível (OF) | Pressão total (bar) |
|----------|--|---------------------|
| C1 | 7.936682739 | 200 |
| C2 | 2 | 200 |
| C3 | 4 | 200 |
| C4 | 6 | 200 |
| C5 | 10 | 200 |
| C6 | 12 | 200 |
| C7 | 14 | 200 |
| C8 | 16 | 200 |
| C9 | 6.000 | 202.41 |
| C10 | 8 | 5.1676 |
| C11 | 16 | 5.1676 |
| C12 | 4.13 | 68.948 |
| C13 | 4.83 | 68.948 |
| C14 | 3.40 | 68.948 |
| C15 | 4.02 | 68.948 |
| C16 | 4.00 | 68.948 |
| C17 | 7.936682739 | 20 |

As Tabelas 3.3 a 3.6 os dados e os arquivos originais com os resultados das simulações efetuadas como os programas Gibbs 1.3, CEA e Teqworks. Nestes dois últimos foram consideradas nove espécies de gases, que se constitui no valor máximo de espécies admitido por tais programas para o sistema LOX/LH2. Para as simulações feitas utilizando-se o programa Gibbs, o modelo 9 (com oito espécies) sempre foi utilizado para fins de comparação e estudo; contudo, os demais modelos também foram testados para os problemas C1 e C17.

Tabela 3.3 Arquivos com resultados originais do programa CEA.

| Problema | Nome do arquivo | Data da simulação |
|-----------------|------------------------|--------------------------|
| C1 | CEA_ph_1.out | 2 Mar 05 |
| C2 | CEA_ph_2.out | 4 Mar 05 |
| C3 | CEA_ph_3.out | 4 Mar 05 |
| C4 | CEA_ph_4.out | 4 Mar 05 |
| C5 | CEA_ph_5.out | 4 Mar 05 |
| C6 | CEA_ph_6.out | 4 Mar 05 |
| C7 | CEA_ph_7.out | 4 Mar 05 |
| C8 | CEA_ph_8.out | 4 Mar 05 |
| C9 | CEA_ph_9.out | 4 Mar 05 |
| C10 | CEA_ph_10.out | 4 Mar 05 |
| C11 | CEA_ph_11.out | 4 Mar 05 |
| C12 | CEA_ph_12.out | 4 Mar 05 |
| C13 | CEA_ph_13.out | 4 Mar 05 |
| C14 | CEA_ph_14.out | 4 Mar 05 |
| C15 | CEA_ph_15.out | 4 Mar 05 |
| C16 | CEA_ph_16.out | 4 Mar 05 |
| C17 | CEA_ph_17.out | 4 Mar 05 |

Tabela 3.4 Arquivos com resultados originais do programa Teqworks.

| Problema | Nome do arquivo | Data da simulação |
|-----------------|------------------------|--------------------------|
| C1 | Tw_ph_1.out | 4 Mar 05 |
| C2 | Tw_ph_2.out | 10 Abr 05 |
| C3 | Tw_ph_3.out | 10 Abr 05 |
| C4 | Tw_ph_4.out | 10 Abr 05 |
| C5 | Tw_ph_5.out | 10 Abr 05 |
| C6 | Tw_ph_6.out | 10 Abr 05 |
| C7 | Tw_ph_7.out | 10 Abr 05 |
| C8 | Tw_ph_8.out | 10 Abr 05 |
| C17 | Tw_ph_17.out | 7 Mar 05 |

Os erros relativos apresentados nas Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 são calculados através da Eq. (1.4), sendo o valor de referência aquele obtido através do programa CEA. O que está entre colchetes nestas tabelas indica a outra fonte de comparação; no caso [Tw] refere-se ao programa Teqworks.

Tabela 3.5 Dados fixos usados para executar o programa Gibbs.

| Variável | Valor |
|---|--|
| Programa Gibbs | Versão 1.3, Release 24 Fev e 23 Mar 2005 |
| Tipo de cálculo | 4 (CÂMARA) |
| número máximo de iterações para resolver a taxa de dissociação de cada reação $e(j)$ (itimax) | 5000 |
| tolerância para resolver $e(j)$ (tol_e) | 1.0e-12 |
| número máximo de iterações para resolver o número total de moles n (itemax) | 5000 |
| tolerância para resolver n (tol_n) | 1.0e-12 |
| número máximo de iterações para resolver a temperatura de combustão T_c (itcmax) | 500 |
| tolerância para resolver T_c (tol_Tc) | 1.0e-12 |
| tipo de entalpia dos reagentes (tipo_hr) | 2 (prescrito) |
| microcomputador | Pentium III, 750 MHz, 786 MB RAM |

Tabela 3.6 Arquivos com resultados originais do programa Gibbs.

| Problema | Modelo reativo | Nome do arquivo | Data da simulação | Iterações externas | tempo de CPU (s) |
|----------|----------------|---------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| C1 | 0 | Gibbs_1p3_camara_001a.out | 4 Mar 05 | 52 | 0 |
| C1 | 1 | Gibbs_1p3_camara_001b.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.01 |
| C1 | 2 | Gibbs_1p3_camara_001c.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.05 |
| C1 | 3 | Gibbs_1p3_camara_001d.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.56 |
| C1 | 4 | Gibbs_1p3_camara_001e.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.50 |
| C1 | 5 | Gibbs_1p3_camara_001f.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.23 |
| C1 | 7 | Gibbs_1p3_camara_001g.out | 26 Mar 05 | 53 | 0.35 |
| C1 | 10 | Gibbs_1p3_camara_001h.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.92 |
| C1 | 9 | Gibbs_1p3_camara_001i.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.39 |
| C2 | 9 | Gibbs_1p3_camara_002.out | 4 Mar 05 | 53 | 1.69 |
| C3 | 9 | Gibbs_1p3_camara_003.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.20 |
| C4 | 9 | Gibbs_1p3_camara_004.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.22 |
| C5 | 9 | Gibbs_1p3_camara_005.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.40 |
| C6 | 9 | Gibbs_1p3_camara_006.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.36 |
| C7 | 9 | Gibbs_1p3_camara_007.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.37 |
| C8 | 9 | Gibbs_1p3_camara_008.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.38 |
| C9 | 9 | Gibbs_1p3_camara_009.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.19 |
| C10 | 9 | Gibbs_1p3_camara_010.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.30 |
| C11 | 9 | Gibbs_1p3_camara_011.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.40 |
| C12 | 9 | Gibbs_1p3_camara_012.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.23 |
| C13 | 9 | Gibbs_1p3_camara_013.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.16 |
| C14 | 9 | Gibbs_1p3_camara_014.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.18 |
| C15 | 9 | Gibbs_1p3_camara_015.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.16 |
| C16 | 9 | Gibbs_1p3_camara_016.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.28 |
| C17 | 0 | Gibbs_1p3_camara_017a.out | 4 Mar 05 | 52 | 0 |
| C17 | 1 | Gibbs_1p3_camara_017b.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.02 |
| C17 | 2 | Gibbs_1p3_camara_017c.out | 4 Mar 05 | 52 | 0.04 |
| C17 | 3 | Gibbs_1p3_camara_017d.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.38 |
| C17 | 4 | Gibbs_1p3_camara_017e.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.34 |
| C17 | 5 | Gibbs_1p3_camara_017f.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.18 |
| C17 | 7 | Gibbs_1p3_camara_017g.out | 26 Mar 05 | 53 | 0.27 |
| C17 | 10 | Gibbs_1p3_camara_017h.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.56 |
| C17 | 9 | Gibbs_1p3_camara_017i.out | 4 Mar 05 | 53 | 0.30 |

Tabela 3.7 Resultados para a temperatura de combustão (K) do problema C1.

| Problema | Modelo Gibbs | CEA | Gibbs | Erro (%) Gibbs | Outra fonte | Erro (%) outra fonte |
|----------|--------------|---------|---------|----------------|--------------|----------------------|
| C1 | 0 | 3737.73 | 4674.85 | -25 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 1 | 3737.73 | 4060.30 | -8.6 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 2 | 3737.73 | 3838.08 | -2.7 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 3 | 3737.73 | 3742.51 | -0.13 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 4 | 3737.73 | 3742.51 | -0.13 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 5 | 3737.73 | 3742.51 | -0.13 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 7 | 3737.73 | 3742.51 | -0.13 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 10 | 3737.73 | 3741.97 | -0.11 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |
| C1 | 9 | 3737.73 | 3741.97 | -0.11 | [Tw] 3748.86 | -0.30 |

Tabela 3.8 Resultados para a temperatura de combustão (K) dos problemas C2 a C16.

| Problema | Modelo Gibbs | CEA | Gibbs | Erro (%) Gibbs | Outra fonte | Erro (%) outra fonte |
|----------|--------------|---------|---------|----------------|---------------|----------------------|
| C2 | 9 | 1797.78 | 1796.65 | 0.063 | [Tw] 1798.71 | -0.052 |
| C3 | 9 | 2974.69 | 2976.10 | -0.047 | [Tw] 2986.92 | -0.41 |
| C4 | 9 | 3595.43 | 3599.98 | -0.13 | [Tw] 3610.55 | -0.42 |
| C5 | 9 | 3644.31 | 3649.47 | -0.14 | [Tw] 3658.22 | -0.38 |
| C6 | 9 | 3507.10 | 3513.33 | -0.17 | [Tw] 3523.28 | -0.46 |
| C7 | 9 | 3368.28 | 3374.95 | -0.20 | [Tw] 3385.28 | -0.50 |
| C8 | 9 | 3234.72 | 3241.35 | -0.20 | [Tw] 3251.62 | -0.52 |
| C9 | 9 | 3596.61 | 3601.17 | -0.13 | [Wang] 3639.0 | -1.2 |
| C10 | 9 | 3237.61 | 3240.86 | -0.10 | [Kim] 3300 | -1.9 |
| C11 | 9 | 2964.90 | 2970.91 | -0.20 | [Kim] 3073 | -3.6 |
| C12 | 9 | 2998.45 | 3000.31 | -0.062 | [Huzel] 3013 | -0.49 |
| C13 | 9 | 3235.70 | 3238.85 | -0.097 | [Huzel] 3251 | -0.47 |
| C14 | 9 | 2668.70 | 2669.55 | -0.032 | [Sutton] 2959 | -11 |
| C15 | 9 | 2954.33 | 2956.01 | -0.057 | [Sutton] 2999 | -1.5 |
| C16 | 9 | 2946.10 | 2947.75 | -0.056 | [Sarner] 2977 | -1.0 |

Tabela 3.9 Resultados para a temperatura de combustão (K) do problema C17.

| Problema | Modelo Gibbs | CEA | Gibbs | Erro (%) Gibbs | Outra fonte | Erro (%) outra fonte |
|----------|--------------|---------|---------|----------------|--------------|----------------------|
| C17 | 0 | 3420.33 | 4674.85 | -37 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 1 | 3420.33 | 3786.55 | -11 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 2 | 3420.33 | 3561.60 | -4.1 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 3 | 3420.33 | 3424.19 | -0.113 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 4 | 3420.33 | 3424.19 | -0.113 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 5 | 3420.33 | 3424.19 | -0.113 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 7 | 3420.33 | 3424.19 | -0.113 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 10 | 3420.33 | 3424.04 | -0.108 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |
| C17 | 9 | 3420.33 | 3424.04 | -0.108 | [Tw] 3426.92 | -0.19 |

O problema C9 compara os resultados obtidos por Wang e Chen (1993), em que foi utilizado um modelo com quatro reações de dissociação e seis espécies (H₂O, H₂, O₂, OH, H e O),

aos obtidos através de simulações com os programas CEA e Gibbs (modelo 9). Para este problema, a razão OF é de 6.000, as temperaturas de injeção dos combustíveis são de 90.56 K e 20.56 K para o oxigênio e o hidrogênio, respectivamente, e a pressão na câmara é de 29357 psia (20.241 MPa).

Os problemas C10 e C11 têm por objetivo permitir a comparação de resultados entre os programas CEA e Gibbs com aqueles obtidos por Kim e VanOverbeke (1991), que utilizaram o programa CET85, de Gordon e McBride, com um modelo de oito espécies. A pressão da câmara de combustão é de 5.1 atm, com razões OF de 8 e 16 para os problemas C10 e C11, respectivamente.

A finalidade dos problemas C12 e C13 é a de permitir a comparação de resultados com aqueles obtidos por Huzel e Huang (1992), em cujo trabalho as razões OF escolhidas são de 4.13 e 4.83 (para os problemas C12 e C13, nesta ordem). A pressão adotada no interior da câmara é de 1000 psia (aproximadamente 6.8948 MPa).

Outros dois problemas (C14 e C15) foram incluídos para oferecer subsídios para estudos comparativos com os resultados obtidos por Sutton (1992). A pressão de combustão adotada é de 1000 psia (cerca de 6.8948 MPa), com razões OF de 3.40 e 4.02 para os problemas C14 e C15, respectivamente. Também é mostrada a massa molecular da mistura de gases.

Por último, cita-se o problema C16, cujos resultados são apresentados por Sarner (1966), em que se utiliza uma pressão de câmara de 1000 psia e razão OF de 4.0.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3.8, para os problemas C9 a C16, verifica-se que as temperaturas de combustão dos trabalhos da literatura apresentam diferença mínima de 0.47% para os resultados do programa CEA, e diferença máxima de 11%. Para estes mesmos problemas, os resultados do programa Gibbs apresentam erros na faixa de 0.032% a 0.20%.

A Figura 3.1 mostra o comportamento da temperatura de combustão em função da razão OF para os problemas C1 a C8. O ponto de máximo do gráfico corresponde à razão OF de, aproximadamente, 7.9367, que se constitui na razão da condição estequiométrica. A Figura 3.2 apresenta também os resultados dos problemas C1 a C8, porém, sob outra perspectiva. Ela mostra os erros relativos ao se utilizar o modelo 9 do programa Gibbs e o programa Teqworks para solucionar o problema da temperatura de combustão (a referência adotada, como no restante do trabalho, é o programa CEA). Nota-se que, exceto para $OF = 2$, os resultados do programa Gibbs apresentam erros menores que o programa Teqworks.

Para os problemas C1 e C17, com os resultados das Tabelas 3.7 e 3.9 e da Figura 3.3, verifica-se que:

- (a) Para o modelo 0, com três espécies e sem qualquer reação de dissociação, a temperatura de combustão (T_C) difere em 25% e 37% dos resultados do programa CEA.
- (b) Para o modelo 1, com três espécies e uma reação de dissociação, T_C difere em 8.6% e 11% dos resultados do programa CEA.

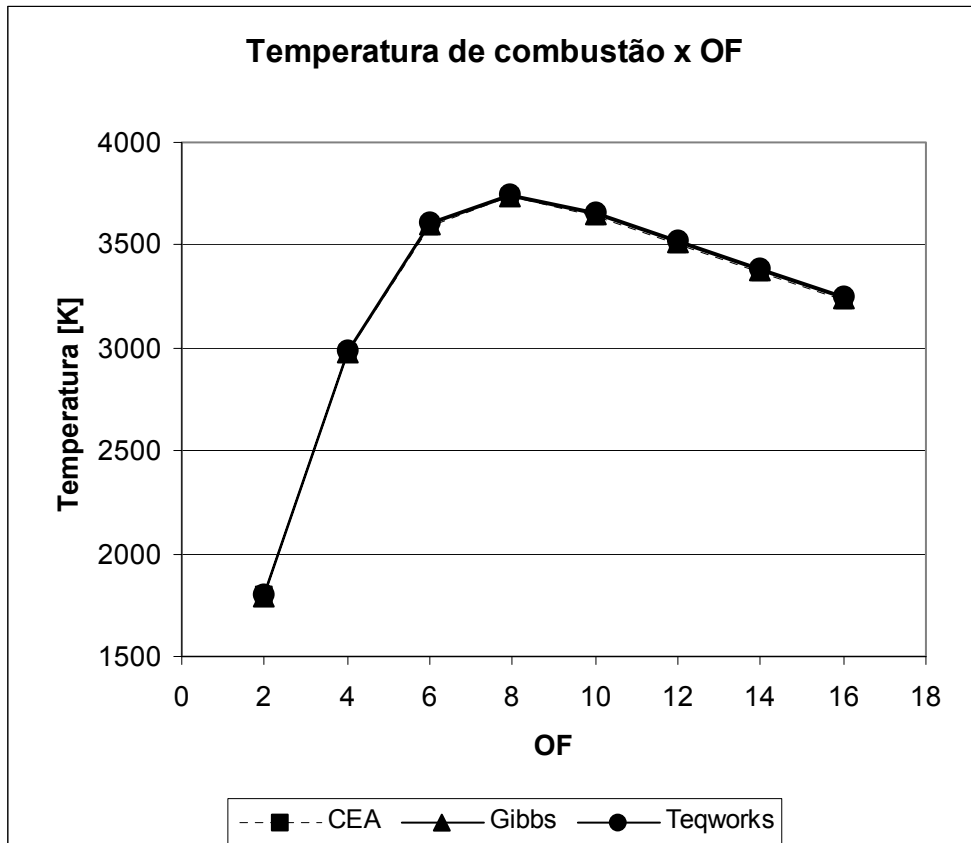


Figura 3.1 Temperatura de combustão em função da razão *OF*. Pressão total na câmara de 200 bar. Problemas C1 a C8.

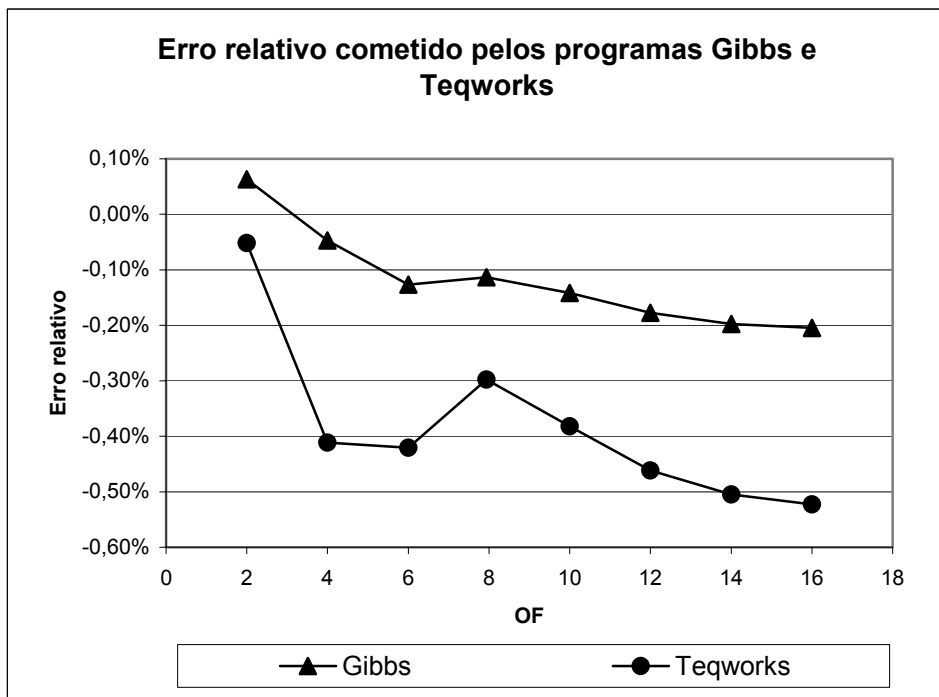


Figura 3.2 Erro relativo dos programas Gibbs 1.3 (modelo 9) e Teqworks para os problemas C1 a C8. Base de comparação: programa CEA.

- (c) Para o modelo 2, com quatro espécies e duas reações de dissociação, T_C difere em 2.7% e 4.1% dos resultados do programa CEA.
- (d) Para os modelos 3, 4, 5 e 7, com seis espécies e quatro ou oito reações de dissociação, T_C difere em 0.13% e 0.11% dos resultados do programa CEA.
- (e) Para os modelos 10 e 9, com oito espécies e seis ou dezoito reações de dissociação, T_C difere em 0.11% dos resultados do programa CEA.
- (f) Para o programa Teqworks, com nove espécies, T_C difere em 0.30% e 0.19% dos resultados do programa CEA.

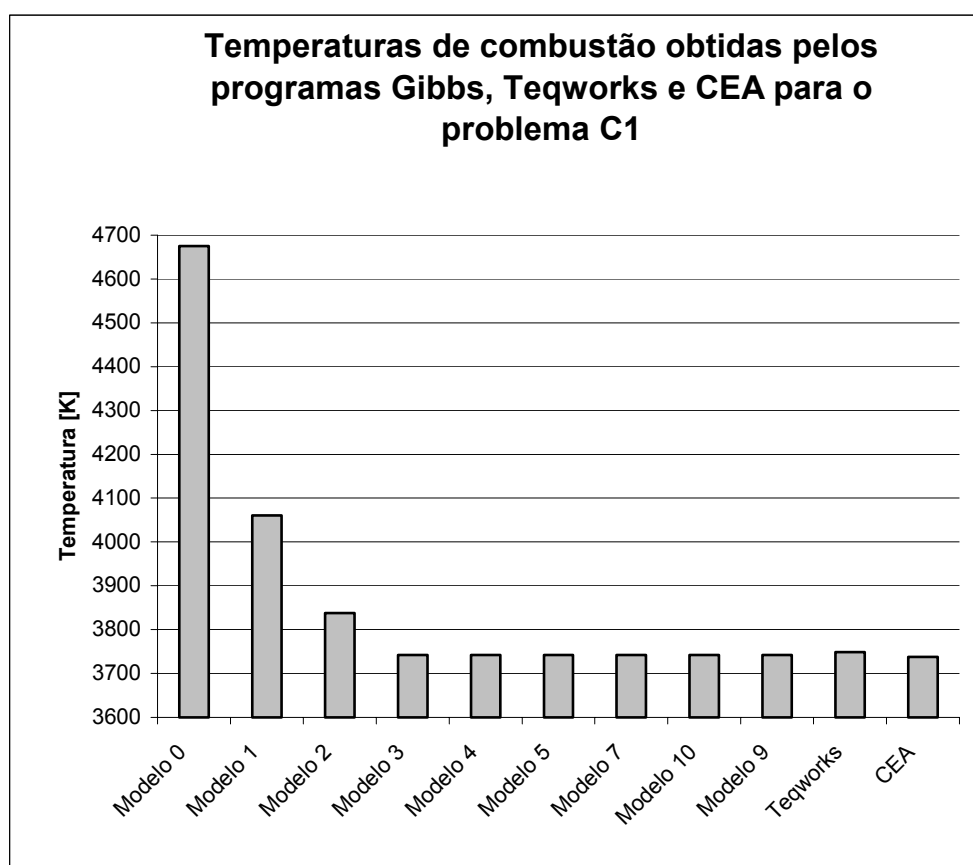


Figura 3.3 Temperaturas de combustão obtidas para os diversos modelos implementados no programa Gibbs, e programas Teqworks e CEA. Pressão de 20 bar. Problema C17.

3.3 CONCLUSÃO

Neste capítulo foram feitas comparações da temperatura de combustão (T_C) para dezessete problemas. As comparações foram feitas entre três programas: Gibbs 1.3, que dispõe de nove modelos reativos com zero a dezoito reações de dissociação, envolvendo de três a oito espécies químicas; e os programas CEA e Teqworks, cujo modelo reativo usado contém nove espécies

químicas. Além disso, foram consideradas outras fontes da literatura. Com base nas comparações, verificou-se que:

- 1) A temperatura de combustão depende apenas do número de espécies químicas. Ela independe dos tipos e da quantidade das reações de dissociação. Portanto, os modelos 3, 4, 5 e 7, todos com seis espécies, apresentam o mesmo resultado. O mesmo ocorre com os modelos 9 e 10, que têm oito espécies.
- 2) Para os dezessete problemas analisados, os programas Gibbs (modelo 9) e Teqworks reproduzem a temperatura de combustão do programa CEA dentro da mesma ordem de erro: para o programa Gibbs (modelo 9), os erros oscilam na faixa de 0.032% a 0.20%; e para o programa Teqworks, os erros oscilam na faixa de 0.052% a 0.52%. Portanto, pode-se concluir que a temperatura de combustão está sendo corretamente calculada no programa Gibbs 1.3, para o modelo 9.
- 3) A temperatura de combustão obtida com os modelos 3, 4, 5 e 7 (seis espécies) é muito próxima daquela dos modelos 9 e 10 (oito espécies); a diferença entre eles é menor do que 0.015% nos problemas C1 e C17. Mas modelos com apenas quatro espécies ou menos podem apresentar erros significativos; suas diferenças máximas para o modelo 9 são de 4.1% (modelo 2), 11% (modelo 1) e 37% (modelo 0).
- 4) Em termos de tempo computacional para obter a solução convergida, o modelo 5 é o mais rápido entre aqueles com seis espécies, e o modelo 9 entre aqueles com oito espécies.
- 5) Se o interesse for usar um modelo com seis espécies, recomenda-se o modelo 5. E no caso de oito espécies, o modelo 9.

O número de iterações do ciclo mais externo, itens 8 a 14 do algoritmo da seção 3.1, só depende praticamente da tolerância (tol_{Tc}) admitida para obter a temperatura de combustão (T_C). Ele independe do modelo reativo.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, J. E. M.; ALVIM, FILHO, G. F.; PAGLIONE, P. Estudo de escoamento reativo em desequilíbrio químico através de bocais convergente-divergente. In: III ENCONTRO NACIONAL DE CIÊNCIAS TÉRMICAS. **Anais...** Itapema, 1990.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Introduction to Computing for Engineers**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1994.

GLENN RESEARCH CENTER. CEA - Chemical Equilibrium with Applications, 2005a. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>> . Acesso em: 16 fev. 2005.

GLENN RESEARCH CENTER. Thermobuild, 2005b. Disponível em: <<http://cea.grc.nasa.gov/>>. Acessos em: 24 fev. 2005, 28 mar. 2005, 29 mar. 2005

GORDON, S.; McBRIDE, B. J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations. **NASA SP-273**: Cleveland, Ohio, 1971. [Teqworks – Thermochemical Information and Equilibrium Calculations, version 1.0. KSG Associates, 1990.]

HUNZEL, D. K.; HUANG, D. H. **Design of Liquid Propellant Rocket Engines**. Washington DC: AIAA, 1992, p.20.

KEE, R. J.; GRCAR, J. F.; SMOOKE, M. D.; MILLER, J. A. **A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames**. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1990. SAND85-8240 • UC-401.

KIM, S. C.; VANOVERBEKE, T. J. Performance and flow calculations for a gaseous H₂/O₂ thruster. **Journal of Spacecraft and Rockets**, 28: 433 – 438, 1991.

KUO, K. K. **Principles of Combustion**. New York: John Willey & Sons, 1986.

MARCHI, C. H.; LAROCA, F.; SILVA, A. F. C.; HINCKEL, J. N. Numerical solutions of flows in rocket engines with regenerative cooling. **Numerical Heat Transfer, Part A**, 45: 699-717, 2004.

McBRIDE, B. J.; GORDON, S.; RENO, M. A. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. **NASA Technical Memorandum 4513**, Cleveland, Ohio, USA, 1993.

NIST. **Standard Reference Database 69; NIST Chemistry WebBook**. Disponível em: <<http://www.nist.gov/srd/>>. Acesso em: 5 mai. 2005

SARNER, S. F. **Propellant Chemistry**. New York: Reinhold Publishing, 1966, p. 84-87.

SMITH, T. A.; PAVLI, A. J.; KACYNSKI, K. J. **Comparison of Theoretical and Experimental Thrust Performance of a 1030:1 Area Ratio Rocket Nozzle at a Chamber Pressure of 2413 kN/m² (350 psia)**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1987. NASA Technical Paper 2725.

SUTTON, G. P. **Rocket Propulsion Elements**. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1992. p 194.

SVEHLA, R. A. **Thermodynamic and Transport Properties for the Hydrogen-Oxygen System**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1964. NASA SP-3011.

URNS, S. R. **An Introduction to Combustion**. New York: McGraw-Hill, 1996. p 551-553.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1995. p. 32 - 46, 548.

WANG, T. S.; CHEN, Y. S. Unified Navier-Stokes flowfield and Performance Analysis of Liquid Rocket Engines. **Journal of Propulsion and Power**, 9: 678 – 685, 1993.

ANEXO A - Coeficientes e resultados originais do Thermobuild

H HO2 H2 H2O
H2O2 O OH O2

OPTIONS: joules

TEMPERATURE SCHEDULE

298.150 800.000 2000.000 4000.000

NOTE: Thermodynamic properties calculated for temperatures outside the range of the fitted data may have large errors. This program allows calculations only for temperatures within 20% above or below the fitted temperature range.

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

H D0(H2):Herzberg,1970. Moore,1972. Gordon,1999.
3 g 6/97 H 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 1.00794 217998.828
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.547370801E+04-4.466828530E-01
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
6.078774250E+01-1.819354417E-01 2.500211817E+00-1.226512864E-07 3.732876330E-11
-5.687744560E-15 3.410210197E-19 0.000000000E+00 2.547486398E+04-4.481917770E-01
6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
2.173757694E+08-1.312035403E+05 3.399174200E+01-3.813999680E-03 2.432854837E-07
-7.694275540E-12 9.644105630E-17 0.000000000E+00 1.067638086E+06-2.742301051E+02

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR H

| T | Cp | H-H298 | S | -(G-H298)/T | H | delta Hf | log K |
|--------|---------|--------|---------|-------------|---------|----------|----------|
| deg-K | J/mol-K | kJ/mol | J/mol-K | J/mol-K | kJ/mol | kJ/mol | |
| 0 | 0. | -6.197 | 0. | INFINITE | 211.801 | 216.035 | INFINITE |
| 298.15 | 20.786 | 0.000 | 114.718 | 114.718 | 217.999 | 217.999 | -35.6124 |
| 800 | 20.786 | 10.432 | 135.234 | 122.195 | 228.430 | 221.080 | -11.5378 |
| 2000 | 20.786 | 35.375 | 154.280 | 136.593 | 253.374 | 226.899 | -2.7881 |
| 4000 | 20.786 | 76.948 | 168.688 | 149.452 | 294.947 | 231.522 | 0.2031 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

HO2 Hf:Hills,1984 & NASA data. Jacox,1998 p153.
2 g 4/02 H 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0 33.00674 12020.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10002.162
-7.598882540E+04 1.329383918E+03-4.677388240E+00 2.508308202E-02-3.006551588E-05
1.895600056E-08-4.828567390E-12 0.000000000E+00-5.873350960E+03 5.193602140E+01
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10002.162
-1.810669724E+06 4.963192030E+03-1.039498992E+00 4.560148530E-03-1.061859447E-06
1.144567878E-10-4.763064160E-15 0.000000000E+00-3.200817190E+04 4.066850920E+01

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR HO2

| T | Cp | H-H298 | S | -(G-H298)/T | H | delta Hf | log K |
|--------|---------|---------|---------|-------------|--------|----------|----------|
| deg-K | J/mol-K | kJ/mol | J/mol-K | J/mol-K | kJ/mol | kJ/mol | |
| 0 | 0. | -10.002 | 0. | INFINITE | 2.018 | 14.932 | INFINITE |
| 298.15 | 34.893 | 0.000 | 229.106 | 229.106 | 12.020 | 12.020 | -4.2674 |

| | | | | | | | |
|------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| 800 | 45.047 | 20.292 | 268.171 | 242.806 | 32.312 | 9.123 | -3.0784 |
| 2000 | 55.722 | 81.592 | 314.246 | 273.450 | 93.612 | 7.936 | -2.7529 |
| 4000 | 61.900 | 201.076 | 355.406 | 305.137 | 213.096 | 10.671 | -2.6353 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

H2 Ref-Elm. Gurvich,1978 pt1 p103 pt2 p31.

```

3 tpi578 H 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 2.01588 0.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8468.102
4.078323210E+04-8.009186040E+02 8.214702010E+00-1.269714457E-02 1.753605076E-05
-1.202860270E-08 3.368093490E-12 0.000000000E+00 2.682484665E+03-3.043788844E+01
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8468.102
5.608128010E+05-8.371504740E+02 2.975364532E+00 1.252249124E-03-3.740716190E-07
5.936625200E-11-3.606994100E-15 0.000000000E+00 5.339824410E+03-2.202774769E+00
6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8468.102
4.966884120E+08-3.147547149E+05 7.984121880E+01-8.414789210E-03 4.753248350E-07
-1.371873492E-11 1.605461756E-16 0.000000000E+00 2.488433516E+06-6.695728110E+02

```

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR H2

| T | Cp | H-H298 | S | -(G-H298)/T | H | delta Hf | log K |
|--------|---------|---------|---------|-------------|---------|----------|----------|
| deg-K | J/mol-K | kJ/mol | J/mol-K | J/mol-K | kJ/mol | kJ/mol | |
| 0 | 0. | -8.468 | 0. | INFINITE | -8.468 | 0 | INFINITE |
| 298.15 | 28.836 | 0.000 | 130.681 | 130.681 | 0.000 | 0 | 0 |
| 800 | 29.629 | 14.701 | 159.550 | 141.173 | 14.701 | 0 | 0 |
| 2000 | 34.276 | 52.950 | 188.418 | 161.943 | 52.950 | 0 | 0 |
| 4000 | 39.087 | 126.848 | 213.840 | 182.128 | 126.848 | 0 | 0 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

H2O Hf:Cox,1989. Woolley,1987. TRC(10/88) tuv25.

```

2 g 8/89 H 2.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0 18.01528 -241826.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9904.092
-3.947960830E+04 5.755731020E+02 9.317826530E-01 7.222712860E-03-7.342557370E-06
4.955043490E-09-1.336933246E-12 0.000000000E+00-3.303974310E+04 1.724205775E+01
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9904.092
1.034972096E+06-2.412698562E+03 4.646110780E+00 2.291998307E-03-6.836830480E-07
9.426468930E-11-4.822380530E-15 0.000000000E+00-1.384286509E+04-7.978148510E+00

```

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR H2O

| T | Cp | H-H298 | S | -(G-H298)/T | H | delta Hf | log K |
|--------|---------|---------|---------|-------------|----------|----------|----------|
| deg-K | J/mol-K | kJ/mol | J/mol-K | J/mol-K | kJ/mol | kJ/mol | |
| 0 | 0. | -9.904 | 0. | INFINITE | -251.730 | -238.922 | INFINITE |
| 298.15 | 33.588 | 0.000 | 188.829 | 188.829 | -241.826 | -241.826 | 40.0453 |
| 800 | 38.728 | 18.003 | 223.821 | 201.317 | -223.823 | -246.444 | 13.2862 |
| 2000 | 51.756 | 73.043 | 264.918 | 228.397 | -168.783 | -251.334 | 3.5404 |
| 4000 | 59.325 | 185.852 | 303.718 | 257.255 | -55.974 | -252.323 | 0.2519 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

H2O2 Hf:Gurvich,1989 pt1 p127. Gurvich,1978 pt1 p121.

```

2 g 6/99 H 2.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0 34.01468 -135880.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 11158.835

```

-9.279533580E+04 1.564748385E+03-5.976460140E+00 3.270744520E-02-3.932193260E-05
 2.509255235E-08-6.465045290E-12 0.000000000E+00-2.494004728E+04 5.877174180E+01
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 11158.835
 1.489428027E+06-5.170821780E+03 1.128204970E+01-8.042397790E-05-1.818383769E-08
 6.947265590E-12-4.827831900E-16 0.000000000E+00 1.418251038E+04-4.650855660E+01

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR H2O2

| T deg-K | Cp J/mol-K | H-H298 kJ/mol | S J/mol-K | -(G-H298)/T J/mol-K | H kJ/mol | delta Hf kJ/mol | log K |
|------------|---------------|------------------|--------------|------------------------|-------------|--------------------|----------|
| 0 | 0. | -11.159 | 0. | INFINITE | -147.039 | -129.891 | INFINITE |
| 298.15 | 42.388 | 0.000 | 234.527 | 234.527 | -135.880 | -135.880 | 18.5136 |
| 800 | 58.482 | 25.760 | 283.869 | 251.668 | -110.120 | -140.659 | 3.3542 |
| 2000 | 73.860 | 106.898 | 344.751 | 291.302 | -28.982 | -141.133 | -2.1871 |
| 4000 | 81.406 | 263.639 | 398.777 | 332.868 | 127.759 | -138.091 | -4.0121 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

O D0(O2):Brix,1954. Moore,1976. Gordon,1999.
 3 g 5/97 O 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 15.99940 249175.003
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
 -7.953611300E+03 1.607177787E+02 1.966226438E+00 1.013670310E-03-1.110415423E-06
 6.517507500E-10-1.584779251E-13 0.000000000E+00 2.840362437E+04 8.404241820E+00
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
 2.619020262E+05-7.298722030E+02 3.317177270E+00-4.281334360E-04 1.036104594E-07
 -9.438304330E-12 2.725038297E-16 0.000000000E+00 3.392428060E+04-6.679585350E-01
 6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
 1.779004264E+08-1.082328257E+05 2.810778365E+01-2.975232262E-03 1.854997534E-07
 -5.796231540E-12 7.191720164E-17 0.000000000E+00 8.890942630E+05-2.181728151E+02

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR O

| T deg-K | Cp J/mol-K | H-H298 kJ/mol | S J/mol-K | -(G-H298)/T J/mol-K | H kJ/mol | delta Hf kJ/mol | log K |
|------------|---------------|------------------|--------------|------------------------|-------------|--------------------|----------|
| 0 | 0. | -6.725 | 0. | INFINITE | 242.450 | 246.790 | INFINITE |
| 298.15 | 21.912 | 0.000 | 161.060 | 161.060 | 249.175 | 249.175 | -40.5984 |
| 800 | 20.984 | 10.671 | 182.118 | 168.779 | 259.846 | 251.927 | -13.0977 |
| 2000 | 20.826 | 35.713 | 201.250 | 183.393 | 284.888 | 255.288 | -3.1747 |
| 4000 | 21.302 | 77.676 | 215.775 | 196.356 | 326.851 | 257.351 | 0.1725 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

OH D0(H-OH): Ruscic,2002. Gurvich,1978 pt1 p110 pt2 p37.
 3 g 4/02 O 1.00H 1.00 0.00 0.00 0.00 0 17.00734 37278.206
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8813.106
 -1.998858990E+03 9.300136160E+01 3.050854229E+00 1.529529288E-03-3.157890998E-06
 3.315446180E-09-1.138762683E-12 0.000000000E+00 2.991214235E+03 4.674110790E+00
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8813.106
 1.017393379E+06-2.509957276E+03 5.116547860E+00 1.305299930E-04-8.284322260E-08
 2.006475941E-11-1.556993656E-15 0.000000000E+00 2.019640206E+04-1.101282337E+01
 6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8813.106
 2.847234193E+08-1.859532612E+05 5.008240900E+01-5.142374980E-03 2.875536589E-07

-8.228817960E-12 9.567229020E-17 0.000000000E+00 1.468393908E+06-4.023555580E+02

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR OH

| T deg-K | Cp J/mol-K | H-H298 kJ/mol | S J/mol-K | -(G-H298)/T J/mol-K | H kJ/mol | delta Hf kJ/mol | log K |
|------------|---------------|------------------|--------------|------------------------|-------------|--------------------|----------|
| 0 | 0. | -8.813 | 0. | INFINITE | 28.465 | 37.039 | INFINITE |
| 298.15 | 29.886 | 0.000 | 183.740 | 183.740 | 37.278 | 37.278 | -5.7043 |
| 800 | 29.913 | 14.866 | 212.981 | 194.398 | 52.144 | 36.874 | -1.6115 |
| 2000 | 34.765 | 53.793 | 242.351 | 215.455 | 91.071 | 34.995 | -0.1954 |
| 4000 | 38.536 | 127.621 | 267.790 | 235.885 | 164.899 | 31.975 | 0.2476 |

COEFFICIENTS FOR FITTED THERMODYNAMIC FUNCTIONS

O2 Ref-Elm. Gurvich,1989 pt1 p94 pt2 p9.
 3 tpris89 O 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 31.99880 0.000
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
 -3.425563420E+04 4.847000970E+02 1.119010961E+00 4.293889240E-03-6.836300520E-07
 -2.023372700E-09 1.039040018E-12 0.000000000E+00-3.391454870E+03 1.849699470E+01
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
 -1.037939022E+06 2.344830282E+03 1.819732036E+00 1.267847582E-03-2.188067988E-07
 2.053719572E-11-8.193467050E-16 0.000000000E+00-1.689010929E+04 1.738716506E+01
 6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
 4.975294300E+08-2.866106874E+05 6.690352250E+01-6.169959020E-03 3.016396027E-07
 -7.421416600E-12 7.278175770E-17 0.000000000E+00 2.293554027E+06-5.530621610E+02

THERMODYNAMIC FUNCTIONS CALCULATED FROM COEFFICIENTS FOR O2

| T deg-K | Cp J/mol-K | H-H298 kJ/mol | S J/mol-K | -(G-H298)/T J/mol-K | H kJ/mol | delta Hf kJ/mol | log K |
|------------|---------------|------------------|--------------|------------------------|-------------|--------------------|----------|
| 0 | 0. | -8.680 | 0. | INFINITE | -8.680 | 0 | INFINITE |
| 298.15 | 29.378 | 0.000 | 205.149 | 205.149 | 0.000 | 0 | 0 |
| 800 | 33.745 | 15.838 | 235.928 | 216.130 | 15.838 | 0 | 0 |
| 2000 | 37.784 | 59.202 | 268.772 | 239.171 | 59.202 | 0 | 0 |
| 4000 | 41.707 | 139.001 | 296.271 | 261.520 | 139.001 | 0 | 0 |