

CAPÍTULO III

COMBUSTÃO

3.1 - Motor de inflamação por faísca

Como vimos, o motor de inflamação por faísca aspira uma mistura ar-combustível dosada pelo carburador, em seguida a comprime e por meio de uma faísca produzida na vela, desencadeia a combustão.

A combustão depende da propagação da chama, iniciada na vela, através da mistura de gases. O mecanismo exato da propagação não é conhecido em todos os seus detalhes. Certamente ocorre uma reação química entre o combustível e o oxigênio presentes. Para que haja máxima afinidade, para a ocorrência dessa reação, a proporção oxigênio-combustível ou então ar-gasolina deveria ser a estequiométrica; na realidade, como a mistura nunca é homogênea, esta relação deverá ser um pouco mais rica em gasolina.

Porém, além da proporção da mistura, outros fatores influem na propagação da chama: transferência de calor, por exemplo, da frente da chama para a mistura de gases fria afeta a velocidade de propagação. Por outro lado, a formação de certas partículas (por ex.: átomos de hidrogênio) que são difundidos através dos gases frios intervém na velocidade de propagação. A formação dessas partículas também é favorecida por uma mistura rica em combustível.

A experiência confirma que é necessário uma mistura rica (em combustível) para obter-se a máxima velocidade de propagação. Infelizmente, numa mistura de gases em repouso, a velocidade máxima de propagação é muito lenta, cerca de 10 m/s. Uma velocidade dessa ordem limitaria a rotação do motor a valores extremamente baixos. Por exemplo, se a combustão deveria se completar em, digamos, 30° da rotação do eixo de manivelas, e se o diâmetro da câmara de combustão é 10 cm, vem

$$t = \frac{0,1}{10} = 0,01 \text{ seg para } 30^\circ$$

$$360^\circ \rightarrow 0,12 \text{ seg} \rightarrow 1 \text{ rotação}$$

e, em 1 minuto, teremos

$$\frac{60}{0,12} = 500 \text{ rpm}$$

O que se faz para contornar essa dificuldade, é aumentar a velocidade de propagação da chama por meio de turbulências provocadas na mistura.

Essa turbulência se consegue pela velocidade de entrada dos gases e pelo formato da câmara de combustão, que é formada pela cabeça do cilindro e pela face superior do pistão. Essa turbulência aumenta com a rotação do motor e faz com que a duração da combustão seja aproximadamente constante em termo de ângulo de girabrequim.

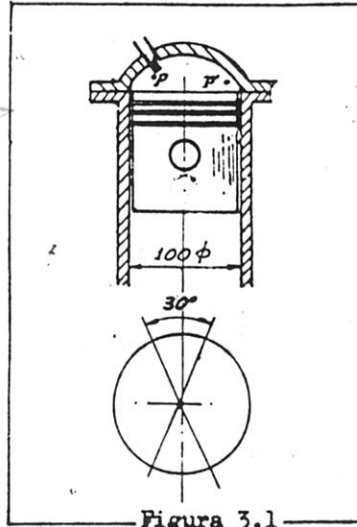


Figura 3.1

O início da combustão nas vizinhanças da vela é extremamente lento e devido à pequena quantidade de combustível queimado, ocorre praticamente a pressão constante. A combustão somente se inicia de fato depois de estabelecida uma zona inicial, em geral de forma esférica.

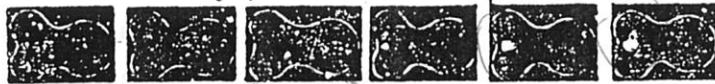
É por esse retardamento inicial, que a faisca deverá ocorrer antes do pistão atingir o PMS. Uma vez formada a zona inicial, uma frente de combustão esférica se propaga a partir da vela. A esfera é um pouco irregular devido às correntes de convecção na mistura turbulenta. A chama que estiver próxima às paredes se propaga mais devagar devido ao esfriamento que sofre. À medida que a combustão prossegue, os gases que não queimaram são comprimidos devido à expansão dos gases que já queimaram.

O processo de combustão já foi filmado e apresenta exatamente as características descritas.

Consideremos duas quantidades elementares de mistura, P e P' (ver fig. 3.1), sendo uma na região da vela e a

PROCESSO DE COMBUSTÃO NO MOTOR DE EXPLOSAO

ignição



ângulo girabrequim	-23,2°	-20,8	-18,4	-16,0
pressão observada	82 lb. por in ²	88	93	97
volume percent. varrido	0			
* câmara combustão	9,9 in ³	9,6	9,3	9,1
massa percentual queimada	0			
aumento percentual da pressão devido à combustão				



-13,6	-11,2	-9,8	-6,4	-4,0	-4,6
10,7	123	155	107	249	288
6	18	32	50	69	79
8,9	8,7	8,6	8,5	8,4	8,4
2	7	12	31	46	59
4	9	10	33	51	64



+10,8	+3,2	+5,6	+8,0	+10,4	+12,8
309	319	334	344	348	346
84	87	91	94	97	98
8,4	8,4	8,4	8,5	8,7	8,8
67	73	81	87	92	95
71	75	81	86	90	93



+15,2	+17,6	+20,0	+22,4	+24,8	+27,2
340	335	327	318	302	291
99	99,4	99,8	100	100	100
9,0	9,3	9,5	9,8	10,1	10,5
97	99	99	100	100	100
95	97	98	100	100	100

FIM DA COMBUSTÃO

Figura 3.2

outra no extremo oposto.

Sejam:

p_0 e T_0 a pressão e temperatura de P antes da queima

T_1 a temperatura de P no instante inicial da queima

p , T_2 a pressão e temperatura de P após a queima.

A superfície de propagação da chama é a de uma esfera deformada e a queima se realiza por camadas da mesma.

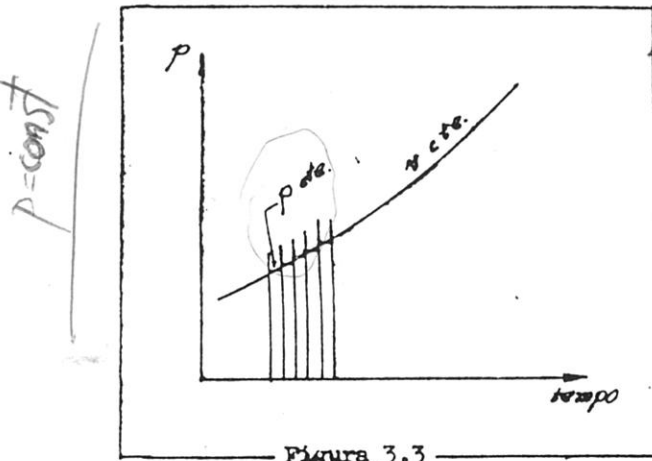


Figura 3.3

Pode-se admitir, sem erros consideráveis que durante a queima de cada camada a pressão se mantenha constante (ver fig. 3.3) e que a combustão total se realize a volume constante. Já vimos que na realidade tal não se dá: durante a combustão o girabrequim descreve um ângulo de cerca 30°.

O primeiro elemento próximo da vela pode ser suposto queimado a pressão constante. Assim sendo a temperatura de P será

$$T_1 = T_0 + \Delta t \Big]_{p_0}$$

porque o elemento está a pressão p_0 . Quando se completar a combustão esse elemento terá sido elevado à pressão p . Supondo compressão isentrópica:

$$T_2 = (T_0 + \Delta t) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Consideremos agora o último elemento a ser queimado (P').

Antes de queimar ele é comprimido até p :

$$T_1' = T_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Supondo a combustão a pressão constante

$$T_2' = T_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} + \Delta t$$

Exemplo numérico:

Para

$$T_0 = 600^\circ K$$

$$\Delta t = 3000^\circ K$$

$$\frac{p}{p_0} = 3,5$$

$$k = 1,3$$

$$T_{2\text{vela}} = 3020^\circ K$$

$$T_{2\text{último elemento}} = 2460^\circ K$$

A diferença é 560°K.

3.2 - Temperatura teórica de combustão

Consideremos uma combustão a volume constante e a-
diabética.

Pelo 1º princípio:

$$Q - A L = U$$

Como $Q = 0$ e $L = 0$

$$\therefore \Delta U = 0$$

Portanto

$$U_{\text{gases queimados}, T_2} = U_{\text{mistura}, T_1} \quad (I)$$

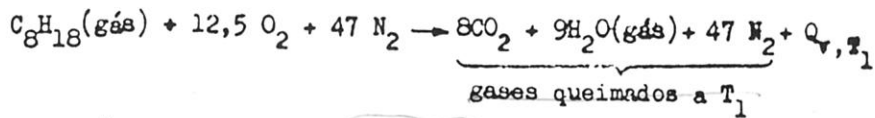
Considerando o calor de combustão:

$$Q_{vT_1} = U_{\text{gases queimados}, T_1} - U_{\text{mistura}, T_1} \quad (II)$$

*5/1 kcal
de calor*

*V = const
P = const*

Por ex.:



Substituindo (I) e (II):

$$Q_{v, T_1} = - \Delta U_{\text{gases queimados}} \Big|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= U_{\text{gases queimados}, T_1} - U_{\text{gases queimados}, T_2}$$

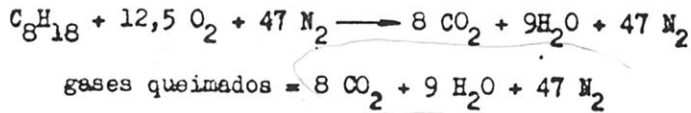
Para uma combustão a pressão constante teremos:

$$Q_{p, T_1} = - \Delta H_{\text{gases queimados}} \Big|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= H_{\text{gases queimados}, T_1} - H_{\text{gases queimados}, T_2}$$

Exemplo:

Determinar a temperatura teórica de combustão a volume constante da octana vaporizada (C_8H_{18}) com a quantidade teórica de ar a 537°R.



Pela tabela I,

$$U_{\text{gases queimados}, T_1} = 8 \times 118 + 9 \times 104 + 47 \times 82,5 = 5.757 \text{ Btu/lbmol}$$

Da tabela II, o poder calorífico inferior é

$$Q_{v, T_1} = - 2.203.279 \text{ Btu/lbmol}$$

Como:

$$Q_{v, T_1} = U_{\text{gases queimados}, T_1} - U_{\text{gases queimados}, T_2}$$

$$U_{\text{gases queimados}, T_2} = 5.757 + 2.203.279 = 2.209.036 \text{ Btu/lbmol}$$

Da tabela I, supondo que

$$T_2 = 5.300^\circ R,$$

fever exercício!

vem:

$$\begin{aligned}
 &U_{\text{gases queimados}, T_2} = \\
 &= 8 \times 55.265 + 9 \times 43.187 + 47 \times 29.648 = \\
 &= 2.224.259 \text{ Btu/lbmol}
 \end{aligned}$$

Supondo $T_2 = 5.200^\circ R,$

resulta

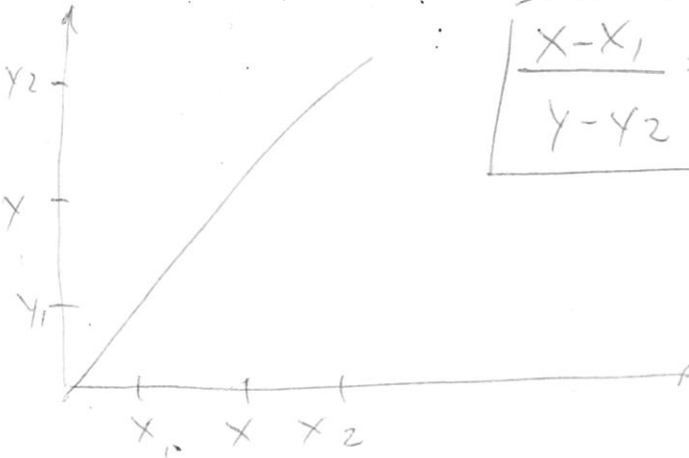
$$U_{\text{gases queimados}, T_2} = 2.171.627 \text{ Btu/lbmol}$$

Interpolando

$$T_2 = 5264^\circ R$$

Essa temperatura não é realmente atingida num motor porque a dissociação impede a completa reação; há perda de calor por resfriamento do motor e a combustão não se faz a volume constante.

Interpolação linear



$$\frac{X - X_1}{X_2 - X_1} = \frac{Y - Y_1}{Y_2 - Y_1}$$

Tabela I - Energia interna
dos Gases (Btu/lb mol). - Temp. referência 520°R .

°R	O ₂	N ₂	Ar	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	p _v / 778
520	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.033
540	100	97	97	139	122	96	97	756	1.077	1.072	1.112
560	200	196	196	280	244	193	196	1.536	2.188	2.188	1.152
580	301	295	295	424	357	281	295	2.340	3.336	3.336	1.192
600	402	395	395	570	490	390	396	3.167	4.518	4.518	1.390
700	920	896	897	1.320	1.110	887	896	7.668	10.967	10.967	1.589
800	1.449	1.399	1.403	2.120	1.734	1.386	1.402	12.768	18.303	18.303	1.787
900	1.989	1.905	1.915	2.965	2.366	1.886	1.913	18.471	26.530	26.530	1.986
1.000	2.539	2.416	2.431	3.852	3.009	2.387	2.430	24.773	35.644	35.644	2.185
1.100	3.101	2.934	2.957	4.778	3.666	2.889	2.954	31.677	45.648	45.648	2.383
1.200	3.675	3.461	3.492	5.736	4.339	3.393	3.485	39.182	56.541	56.541	2.582
1.300	4.262	3.996	4.036	6.721	5.030	3.899	4.026	47.288	68.323	68.323	2.780
1.400	4.861	4.530	4.587	7.731	5.740	4.406	4.580	55.995	80.984	80.984	2.979
1.500	5.472	5.091	5.149	8.764	6.468	4.916	5.145	65.308	94.554	94.554	3.178
1.600	6.092	5.652	5.720	9.819	7.212	5.429	5.780	75.268	109.000	109.000	3.376
1.700	6.718	6.224	6.301	10.896	7.970	5.945	6.305	85.888	124.330	124.330	3.575
1.800	7.349	6.805	6.889	11.993	8.741	6.464	6.899	97.200	140.550	140.550	3.972
2.000	8.629	7.989	8.087	14.230	10.327	7.517	8.109	114.400	168.770	168.770	4.369
2.200	9.934	9.203	9.314	16.518	11.983	8.597	9.339	133.600	199.990	199.990	4.766
2.400	11.252	10.435	10.558	18.852	13.700	9.703	10.588	153.800	234.210	234.210	5.164
2.600	12.584	11.682	11.817	21.222	15.469	10.837	11.857	175.000	271.430	271.430	5.561

Tabela II
PODER CALORÍFICO DOS COMBUSTÍVEIS

COMBUSTÍVEL	calor de vaporização (Btu/mol)	poder caloríf. superior (Btu/mol a 77°F)			poder caloríf. inferior (Btu/mol a 77°F)		
		Pressão constante - ΔH	Volume constante - ΔU	Pressão constante - ΔH	Volume constante - ΔU		
Monóxido de carbono	CO	121.664	121.131	103.968	103.435		
Hidrogênio	H ₂	122.891	121.292	103.968	103.435		
Carbono (grafite)	C	169.182	169.182		
PARAFINAS NORMAIS *							
Metano	CH ₄	982.492	980.360	244.677	344.677		
Etano	C ₂ H ₆	670.235	667.670	613.501	614.034		
Butano	C ₄ H ₁₀	1.234.697	1.232.966	1.142.153	1.143.752		
Pentano	C ₅ H ₁₂	1.519.755	1.515.491	1.416.306	1.418.438		
Heptano	C ₇ H ₁₆	2.086.665	2.081.335	1.935.263	1.937.395		
Octano	C ₈ H ₁₈	2.369.648	2.371.062	2.199.548	2.205.400		
Decano	C ₁₀ H ₂₂	2.936.787	2.929.858	2.728.602	2.733.399		
ALCOÓIS NORMAIS							
Alcool metílico	CH ₃ OH	329.274	327.715	291.560	292.089		
Alcool etílico	C ₂ H ₅ OH	607.551	605.419	550.830	551.890		
Alcool propílico	C ₃ H ₇ OH	889.733	887.070	814.105	815.698		
Alcool butílico	C ₄ H ₉ OH	1.172.420	1.169.222	1.077.885	1.080.007		
AROMÁTICOS							
Benzeno	C ₆ H ₆	1.427.685	1.425.020	1.270.964	1.271.491		
Tolueno	C ₇ H ₈	1.639.723	1.635.465	1.624.101	1.624.093		
Xileno (Orto)	C ₈ H ₁₀	1.977.003	1.973.272	1.882.468	1.884.058		

* National Bureau of Standards, API Research Project 44 (1945).

3.3 - Autoignição

Uma mistura de combustível e oxigênio pode reagir espontaneamente sem a necessidade de ser inflamada por meio externo. Esse fenômeno se chama auto-ignição. Para que ele ocorra, é preciso que se atinja determinada pressão e temperatura.

Os fatores que influem na auto-ignição são mistura, densidade, temperatura, pressão. Verifica-se que há um tempo que decorre entre o instante que se atinge a temperatura de auto-ignição e a reação explosiva. Esse atraso na reação é devido a reações secundárias que ocorrem antes da explosão.

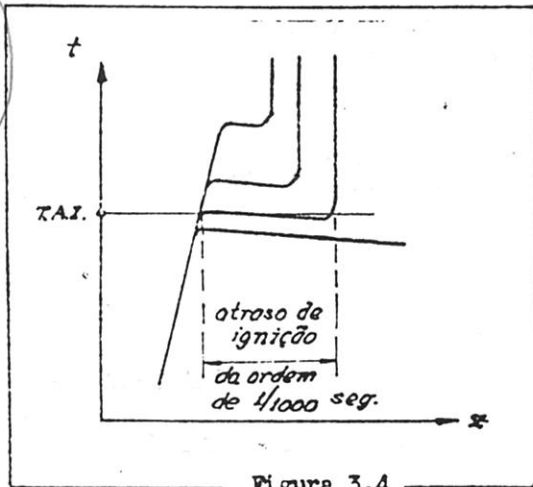


Figura 3.4

O mecanismo exato não é conhecido.

Num gráfico, com temperatura (t) em ordenadas e tempo (z) em abcissa, a curva $t = f(z)$ toma o aspecto da fig. 3.4. Verifica-se a existência de um patamar (onde t é aproximadamente constante), que representa o tempo necessário ao combustível para se preparar para a queima. Esse atraso na elevação de t depende da temperatura inicial, de pressão e do tipo de combustível. A extensão do patamar varia com a temperatura do instante inicial do mesmo. Quanto maior t , menor o atraso.

Durante o patamar nota-se, ao atingir-se a TAI, o aparecimento de uma chama clara com t constante e em seguida há formação de uma chama azul, após o que dá-se a queima total da mistura.

A combustão num motor a explosão raramente se processa sem alguns traços de auto-ignição. À medida que a mis

tura vai queimando o gás restante vai sendo comprimido e se as condições de auto-ignição forem atingidas, essa ocorrerá.

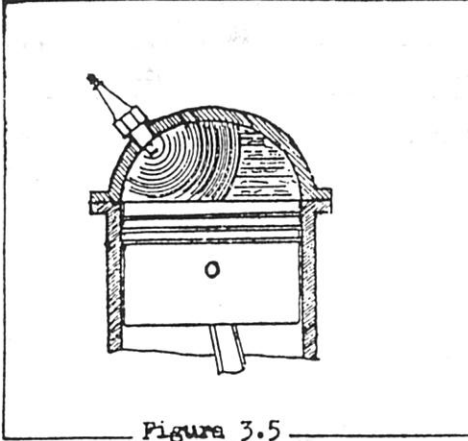


Figura 3.5

A maneira pela qual ela se processa, no entanto, poderá ser diversa; a auto-ignição poderá dar início a novas frentes de chama que se propagam com velocidades aproximadamente iguais à chama inicial. A pressão subirá rapidamente porém será uniforme dentro da câmara de combustão. Esse tipo de auto-ignição contribui para uma diminuição do tempo de combustão.

Se a auto-ignição for mais intensa, provocando a explosão localizada de grandes quantidades de combustível, haverá regiões com pressões extremamente altas dentro da câmara de pressão. Essas pressões se propagam com velocidade sónica sendo refletidas pelas paredes e causando oscilações de pressão, que prosseguem até que se estabeleça um equilíbrio de pressões.

A frequência das vibrações depende do tamanho da câmara de combustão (aproximadamente 5000 c/s para motores de automóvel).

Pode ainda haver um tipo de auto-ignição que provoca a combustão explosiva de tais quantidades de combustível que a pressão em toda a câmara se eleva sensivelmente provocando um severo choque sobre a estrutura do motor. Neste caso uma batida audível é provocada. Também no caso de vibrações uma batida de menor intensidade pode ser percebida.

Esse fenômeno de vibrações na câmara de combustão recebe o nome de detonação. O termo batida (Knock) é genérico para todos os efeitos da auto-ignição.

É interessante notar que podem surgir sons devido a vibrações de partes do motor, sem que haja auto-ignição. Nesses casos o único remédio é corrigir o projeto.

Uma pequena quantidade de auto-ignição é desejável para acelerar o processo de combustão. Em geral se ajusta a faísca para o ponto em que mal se percebe uma ligeira batida, o que corresponde, em geral, a maior potência. Se porém ocorrer detonação severa, as partes do motor sofrerão esforços demasiados, o que poderá causar falhas. Também a perda de calor aumenta sensivelmente devido ao aumento do coeficiente de transmissão de calor com a alta velocidade das ondas de pressão. Devido à compressão dos gases pela onda de pressão sua temperatura também se eleva.

3.4 - Préignição

Os fenômenos expostos acima podem conduzir a pontos incandescentes na câmara que irão provocar a préignição, ou seja, o início da combustão antes de ocorrer a faísca.

A préignição por sua vez provocará a detonação ou auto-ignição devido à elevação de temperatura.

3.5 - Teorias de combustão

Quando um combustível gasoso é misturado com ar na temperatura ambiente, em geral não há reação ou quando há, esta é extremamente lenta. Explica-se isso pelo pequeno número de colisões entre moléculas, insuficientes para provocar a formação de moléculas novas. Elevando-se a pressão da mistura, o número de colisões aumentará até que se atinja um certo nível energético suficiente para desencadear a formação de novas moléculas.

O calor liberado nessas reações irá aumentar mais ainda a temperatura, as colisões aumentarão em número e poderá ocorrer uma explosão.

Esse mecanismo é a teoria térmica das explosões.

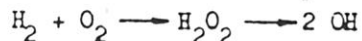
Verificou-se, porém, experimentalmente, que quando se abaixa a pressão de uma mistura Hidrogênio-Oxigênio, à temperatura constante, a intensidade das reações diminui, de acordo com o que se pode esperar pela teoria térmica, até que se atinga uma pressão na qual a velocidade de reação toma valores explosivos. A pressões ainda mais baixas, as reações diminuem novamente em velocidade.

Tais fenômenos não podem ser explicados pela teoria térmica das explosões.

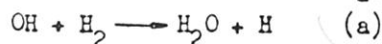
A reação pode ser explicada por outra teoria: a das reações em cadeia.

Suponhamos que uma molécula de hidrogênio venha colidir e fique altamente ativada. É concebível que essa molécula se desintegre em dois átomos de hidrogênio.

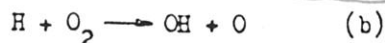
Pode ocorrer também que moléculas de hidrogênio e oxigênio se combinem formando peróxido de hidrogênio, reação essa talvez provocada por pontos incandescentes da parede. O peróxido, por sua vez, poderá formar dois radicais hidroxila:



Os radicais hidroxila poderiam aparecer também, no caso de motores diesel, na decomposição do combustível quando esse é injetado para dentro da câmara de combustão onde se encontra ar extremamente quente. Uma vez formados radicais OH , poderá ocorrer a formação de H_2O :

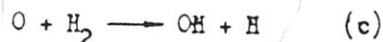


O hidrogênio atômico liberado poderá reagir com oxigênio, regenerando o radical OH consumido na reação anterior



Esse novo radical tornará a produzir uma molécula de água, pela reação (a), sendo regenerado em seguida pela reação (b). Esse processo se repetirá inúmeras vezes, até que alguma colisão desfavorável o faça desaparecer. O tipo de reação descrito é uma reação em cadeia. Os radicais regenerados podem chamar-se portadores da cadeia.

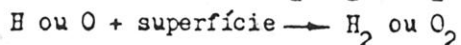
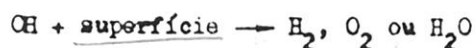
O oxigênio atômico formado na reação (b) pode reagir com H_2 :



fornecendo mais dois portadores de cadeias.

A velocidade da reação dependerá do número de cadeias formadas bem como da duração de cada cadeia, podendo depender da temperatura.

As reações do tipo (b) e (c) são formadoras de cadeias; há outras que destroem os portadores fazendo parar as cadeias:



A cadeia pode também ser terminada por colisões com moléculas inertes (N_2).

O fenômeno experimental observado na mistura de $\text{H}_2 + \text{O}_2$ pode ser explicado se as reações em cadeia forem favorecidas por um abaixamento da pressão. Na pressão em que se formam muitas cadeias, ocorrerá a explosão; numa pressão ainda mais baixa, outras reações farão quebrar as cadeias, impedindo que haja explosão.

A teoria das reações em cadeia ainda ajuda explicar o retardamento químico, bem como a dependência da reação da natureza das paredes da câmara (quebra de cadeias), da presença de aditivos inertes, do efeito de pequenas quantidades de aditivos reagentes.

O processo de reação em cadeia no caso de hidrocarbonetos, naturalmente, é muito mais complexo do que o exemplo citado, sendo impossível precisar exatamente como ocorrem as reações.

Convém salientar que essas reações secundárias não alteram a validade do 1º princípio da termodinâmica, podendo-se calcular o calor libertado sem levá-las em conta; alteram porém o valor e a distribuição das pressões no interior da câmara de combustão.

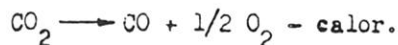
3.56- Equilíbrio Químico e Dissociação

A temperatura teórica de combustão, conforme foi determinada em exercício anterior, não pode ser atingida por que a reação nunca é completa.

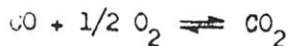
Por exemplo, a reação de CO com oxigênio se faz com liberação de calor:



mas esse calor eleva a temperatura o que facilita a dissociação do CO_2



Existe, porisso, para cada temperatura um equilíbrio químico:



Em baixas temperaturas, a tendência é de se formar CO_2 e em altas temperaturas de reduzir a proporção de CO_2 .

Daí uma das razões de a temperatura teórica de combustão calculada como foi, não ser a temperatura real de combustão: o aumento de temperatura facilita a dissociação e a dissociação limita o calor desenvolvido, o que por sua vez limita a temperatura da mistura. Outros fatores, como o resfriamento das paredes do cilindro, influem também na temperatura de combustão.

Para um equilíbrio químico



define-se a constante de equilíbrio

$$K_p = \frac{(p_C)^q \cdot (p_D)^r}{(p_A)^n \cdot (p_B)^m}$$

reacção a favor e reacção do contrário!

onde p_C , p_D , p_A e p_B são respectivamente as pressões parciais de C, D, A e B.

A constante de equilíbrio K_p , obtida a partir das pressões parciais dos diferentes reagentes e produtos, permite determinar a temperatura de combustão, pois existe uma correspondência biunívoca entre K_p e a temperatura.

Exercícios:

- 1) Resultados experimentais mostraram que 1 mol de H_2O está 5% dissociado em hidrogénio e oxigénio à pressão de 10 atm. Calcular a constante de equilíbrio e determinar a temperatura.



-39-



Existem no equilíbrio químico:

$$0,95 H_2O + 0,05 H_2 + 0,025 O_2 = 1,025 \text{ moles de gases}$$

Pressão parcial dos componentes:

$$H_2O - P_{H_2O} = \frac{\text{moles de } H_2O}{\text{moles gases}} \cdot \text{pressão total} = \frac{0,95}{1,025} \cdot 10 = 9,268 \text{ atm}$$

$$H_2 - P_{H_2} = \frac{\text{moles de } H_2}{\text{moles gases}} \cdot \text{pressão total} = \frac{0,05}{1,025} \cdot 10 = 0,488 \text{ atm}$$

$$O_2 - P_{O_2} = \frac{\text{moles de } O_2}{\text{moles gases}} \cdot \text{pressão total} = \frac{0,025}{1,025} \cdot 10 = 0,244 \text{ atm}$$

Constante de equilíbrio:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}} = \frac{9,268}{0,488 \cdot (0,244)^{1/2}} = 38,4$$

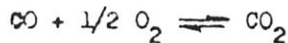
Do gráfico para $K_p = 38,4$ tira-se

$$T = 5140^\circ R = 2850^\circ K$$

Essa é a temperatura na qual está se processando a reação.

Nesse exercício um aumento de pressão tende a facilitar o aumento da porcentagem de H_2O porque ocupa menos volume que os outros dois componentes.

2) Calcular o grau de dissociação de 1 mol de CO_2 a $2850^\circ K$ para as pressões totais de 1 atm e 10 atm



Para $T = 2960^{\circ}\text{K} = 5170^{\circ}\text{R}$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} = 5$$

No equilíbrio químico existem

$$(1 - x) \text{CO}_2 + x (\text{CO}) + \frac{x}{2} \text{O}_2 = 1 + \frac{x}{2} \text{ moles de gases} = n$$

Pressão parcial dos componentes:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1-x}{n} p ; \quad P_{\text{CO}} = \frac{x}{n} p ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{x}{2n} p$$

Para $p = 1 \text{ atm}$

$$K_p = \frac{\frac{1-x}{n} p}{\frac{x}{n} p \cdot (\frac{x}{2n} p)^{1/2}} = \frac{(1-x)(2+x)^{1/2}}{x^{3/2}} = 5$$

ou

$$24 x^3 + 3x = 2$$

$$x = 0,344 \rightarrow 34,4\%$$

Para $p = 10 \text{ atm}$

$$K_p = \frac{(1-x)(2+x)^{1/2}}{x^{3/2} \cdot 10^{1/2}} = 5$$

ou

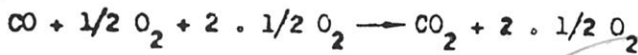
$$x = 0,18 \rightarrow 18\%$$

Note-se que um aumento de pressão tende a dissociar menos CO_2 porque força o sistema no sentido de criar menor volume. Neste caso o volume de CO_2 é menor que o ocupado pelo $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$.

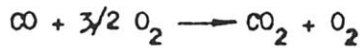
O caso contrário acontece quando há aumento de volume dos resultados em relação aos agentes.

3) Se três vezes a quantidade estequiométrica do oxigênio é fornecida para queimar o CO , qual será a % de dissociação

do CO_2 a 2860°K e pressão de 1 atm?



ou



No equilíbrio

$$(1 - x) \text{CO}_2 + x \text{CO} + \frac{x}{2} \text{O}_2 + \text{O}_2 = 2 + \frac{x}{2} \text{ moles}$$

fazendo-se

$$(2 + \frac{x}{2}) = n,$$

vem

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1-x}{n} P;$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{x}{n} P;$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{x+2}{2n} P$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot (P_{\text{O}_2})^{3/2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{1-x}{x \cdot (\frac{2+x}{4+x})^{1/2}} = 5$$

ou

$$24x^3 + 48x^2 + 7x = 4$$

∴ $x = 0,22$ ou 22% de dissociação.

A presença de oxigênio diminui a tendência à dissociação (comparar com o exercício anterior). Por outro lado o excesso de oxigênio também diminui a temperatura, o que diminui a dissociação.

3.7 - Combustão no motor Diesel

No motor Diesel o início da ignição não é devido à faísca elétrica. A mistura ar + combustível é formada injetando na câmara de combustão o combustível, onde ele vai se misturar com o ar que foi altamente comprimido.

A combustão é iniciada por inflamação espontânea da mistura de combustível e ar aquecida pela compressão, em pontos nos quais casualmente foram atingidas as condições de auto-ignição. A pressão com que é injetado o combustível é bem

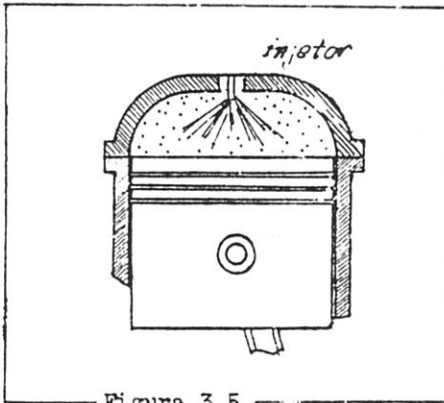


Figura 3.5

maior que a do ar, afim de obter-se uma boa pulverização.

Entre a injeção do combustível e a ignição do mesmo decorre um certo tempo, que é chamado retardamento da ignição. Esse retardamento é composto de duas parcelas:

- 1) retardamento físico - tempo necessário para que o combustível seja atomizado, vaporizado, misturado com o ar e aquecido;
- 2) retardamento químico - tempo durante o qual ocorrem as reações em cadeia, explicadas em parágrafo anterior, preparando o combustível para a combustão.

Como o retardamento independe da rotação, o início da injeção deverá ser ajustado para que a combustão ocorra no ponto morto superior, ajuste esse variável com a rotação. Procura-se usar combustíveis que tenham um retardamento o mais curto possível, pois enquanto o combustível se prepara para queimar vai acumulando-se razoável quantidade do mesmo, que queimará a volume constante uma vez terminado o período de retardamento.

Na maioria dos motores de combustão espontânea o retardamento de ignição é menor do que a duração da injeção. Nesse caso o período de combustão pode ser considerado como se compoendo de quatro fases:

- 1º - Retardamento
- 2º - Aumento rápido da pressão
- 3º - Pressão controlada ou constante
- 4º - Queima durante a expansão.

O aumento repentino da pressão é devido à ignição praticamente simultânea do combustível acumulado durante o retardamento, que ocorre em milhares de pontos distintos da câmara. Depois desse período o combustível injetado vem alimentar a chama já existente e a combustão pode ser de certa maneira controlada pela razão de descarga do injetor. A com-

combustão pode ser demorada, continuando mesmo durante a expansão, o que vem a ser a quarta fase da combustão.

3.8 - Batidas nos motores de combustão por compressão

No motor a explosão é fácil distinguir-se entre uma marcha livre de batidas e um funcionamento com detonação. As batidas são provocadas pela auto-ignição das parcelas finais da mistura.

No motor Diesel, ao contrário, a combustão começa com auto-ignição. Assim quando há distúrbios de pressão, esses foram provocados durante o início da combustão. É muito mais difícil evitar batidas no motor Diesel, necessitando-se, para isso, de combustíveis que apresentem baixo retardamento de ignição e baixas temperaturas de auto-ignição.
