

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.

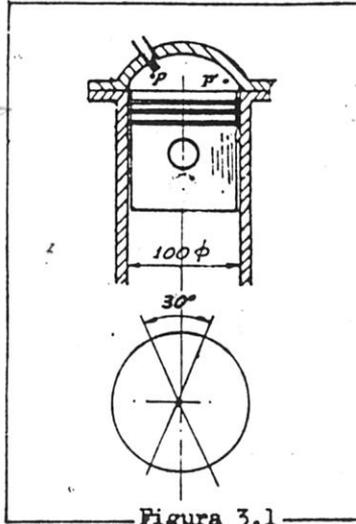


Figura 3.1

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 sómente 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 | 0 | 10 | 33 | 51 | 64 |

| | | | | | |
|------|------|------|------|-------|-------|
| | | | | | |
| +0,8 | +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.

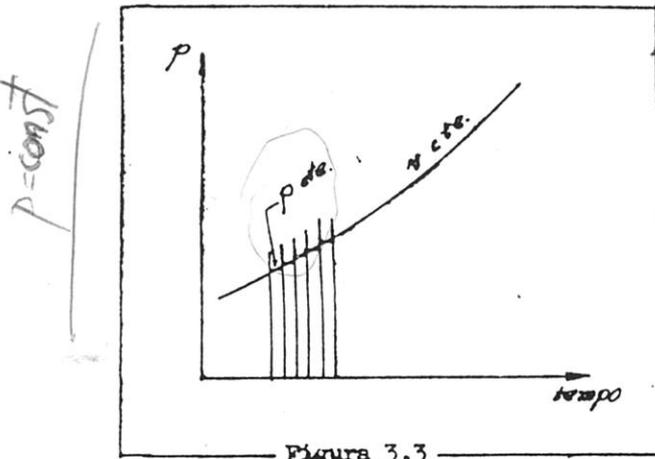


Figura 3.3

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

$$T_0 = 600^\circ\text{K}$$

$$\Delta t = 3000^\circ\text{K}$$

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

$$k = 1,3$$

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

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

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

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

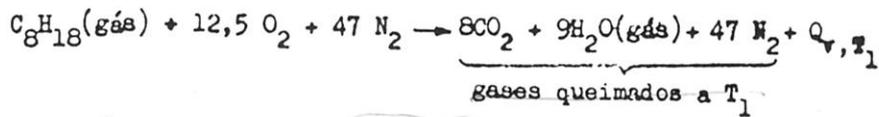
Considerando o calor de combustão:

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

*5/1 kcal
de calor*

*V = const
P = const*

Por ex.:



Substituindo (I) e (II):

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

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

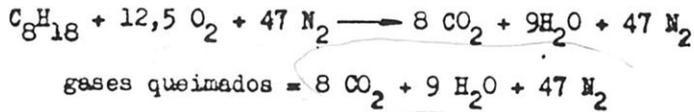
Para uma combustão a pressão constante teremos:

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

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

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

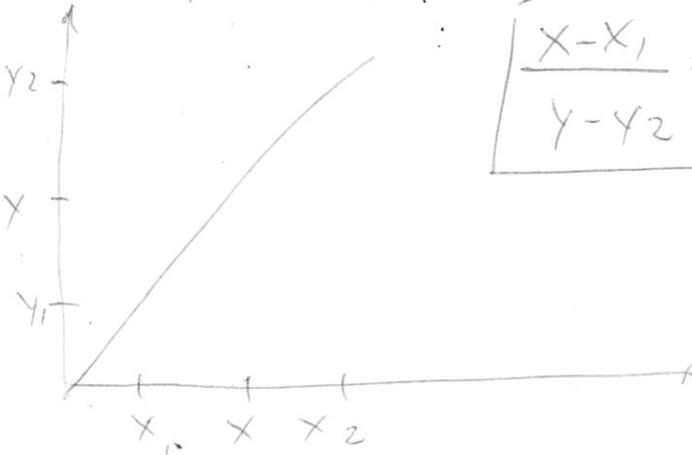
$$U_{\text{gases queimados}, T_2} = 2.171.627 \text{ Btu/lbmol}$$

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.

Interplacaes lineas



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

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 | Pv / 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 | 109.048 | 109.048 | 3.376 |
| 1.700 | 6.718 | 6.224 | 6.301 | 10.896 | 7.970 | 5.945 | 6.305 | 85.888 | 124.488 | 124.488 | 3.575 |
| 1.800 | 7.349 | 6.805 | 6.889 | 11.993 | 8.741 | 6.464 | 6.899 | 97.272 | 140.892 | 140.892 | 3.772 |
| 2.000 | 8.629 | 7.989 | 8.087 | 14.230 | 10.327 | 7.517 | 8.109 | 114.528 | 172.896 | 172.896 | 4.369 |
| 2.200 | 9.934 | 9.203 | 9.314 | 16.518 | 11.983 | 8.597 | 9.339 | 133.872 | 205.488 | 205.488 | 4.766 |
| 2.400 | 11.252 | 10.435 | 10.558 | 18.852 | 13.700 | 9.703 | 10.588 | 154.560 | 238.680 | 238.680 | 5.164 |
| 2.600 | 12.584 | 11.682 | 11.817 | 21.222 | 15.469 | 10.837 | 11.857 | 176.832 | 272.448 | 272.448 | 5.564 |

Tabela II
PODER CALORÍFICO DOS COMBUSTÍVEIS

| COMBUSTÍVEL | calor de vaporização kg/80 Btu/mud | poder caloríf. superior pcs (Btu/mud a 77°F) | | | |
|---------------------|--|---|--------------------------|---------------------------|-----------|
| | | Pressão constante - ΔH | Volume constante - ΔU | Pressão constante - ΔH | |
| 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 | 891.560 | 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 | 1.311.491 |
| 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.

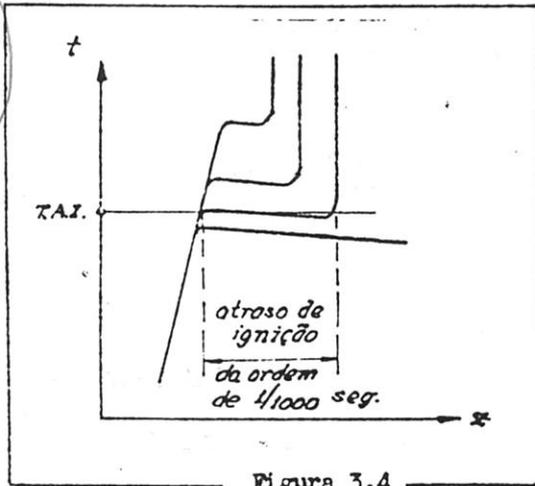


Figura 3.4

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.

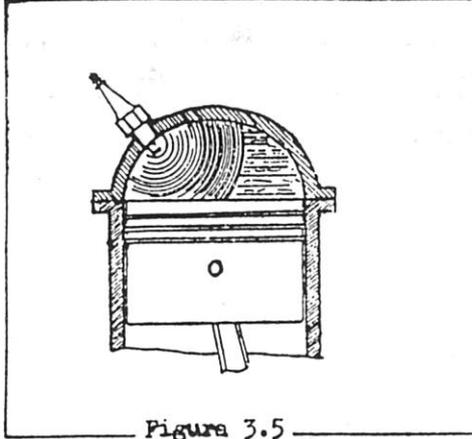


Figura 3.5

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 e/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.

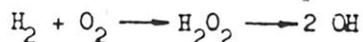
Verificou-se, porém, experimentalmente, que quando se abaixa a pressão de uma mistura Hidrogênio-Oxigênio, à temperatura constante, a intensidade das reações diminui, de acordo com o que se pode esperar pela teoria térmica, até que se atinga uma pressão na qual a velocidade de reação toma valores explosivos.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

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

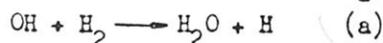
A reação pode ser explicada por outra teoria: a das reações em cadeia.

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

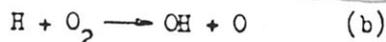
Pode ocorrer também que moléculas de hidrogênio e oxigênio se combinem formando peróxido de hidrogênio, reação essa talvez provocada por pontos incandescentes da parede. O peróxido, por sua vez, poderá formar dois radicais hidroxila:



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 :

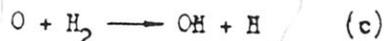


O hidrogênio atômico liberado poderá reagir com oxigênio, regenerando o radical OH consumido na reação anterior



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.

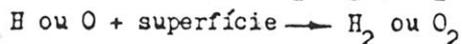
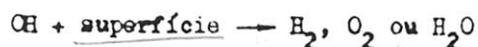
O oxigênio atômico formado na reação (b) pode reagir com H_2 :



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.

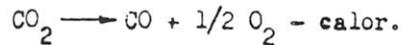
3.56- Equilíbrio Químico e Dissociação

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

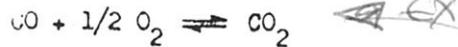
Por exemplo, a reação de CO com oxigênio se faz com liberação de calor:



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.

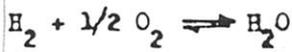
A constante de equilíbrio K_p , obtida a partir das pressões parciais dos diferentes reagentes e produtos, permite determinar a temperatura de combustão, pois existe uma correspondência biunívoca entre K_p e a temperatura.

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:

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

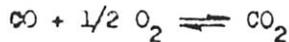
Do gráfico para $K_p = 38,4$ tira-se

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

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 $p = 1 \text{ atm}$

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

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

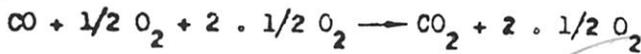
$$x = 0,18 \rightarrow 18\%$$

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 $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$.

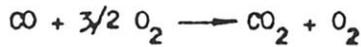
O caso contrário acontece quando há aumento de volume dos resultados em relação aos agentes.

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

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

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

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

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

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

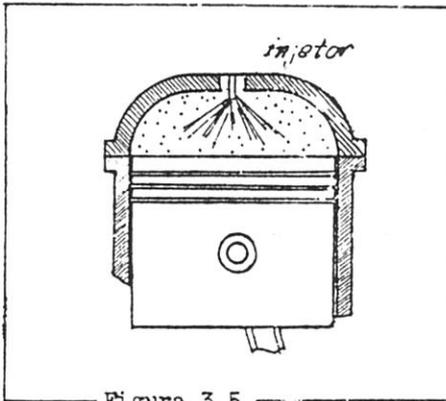


Figura 3.5

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.
