

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

*Este exemplar corresponde a redação final da
Tese defendida por André Gonçalves Antunha
e aprovada pela comissão julgadora em 04/01/84.
R.B. Peel*

A TEORIA DA AFINIDADE QUÍMICA NO
ESTUDO DE REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Por:

ANDRÉ GONÇALVES ANTUNHA

Orientador:

RAYMOND BURNYEAT PEEL

Trabalho apresentado à Comissão de
Pós-Graduação da Faculdade de Enge-
nharia de Campinas, como parte dos
requisitos para obtenção do título
de "MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

CAMPINAS, S.P., 1983.

ÍNDICE DA MATÉRIA

I - INTRODUÇÃO	1
II - OS SISTEMAS E AS TRANSFORMAÇÕES TERMODINÂMICAS	8
II.1 - O Equilíbrio (O Físico e o Químico)	8
II.2 - Graus de Liberdade de um Sistema e Funções Termodinâmicas	10
II.3 - O Grau de Avanço de uma Transformação	15
II.4 - O Segundo Princípio da Termodinâmica; A Produ ção de Entropia	18
II.5 - O Grau de Avanço e as Funções Termodinâmicas: A Afinidade	29
II.6 - Reações Químicas e Graus de Liberdade	37
II.7 - Reações Químicas Simultâneas	45
II.8 - A Afinidade Química: Função das Variações In dependentes	50
II.9 - A Afinidade Química Função de Vários Graus de Avanço	59
III - METODOLOGIA DE CÁLCULO	64
III.1 - Introdução: Limitações e Hipóteses Restriti vas	64
III.2 - Equações Fenomenológicas: A Evolução Por Pas sos	64
III.3 - O Programa de Computação	67
III.4 - O Cálculo de Equilíbrio Químico Simultâneo .	87
III.5 - A Adaptação para Valores de Fristrom	92
IV - APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	93
IV.1 - A Escolha de Mecanismos	93

IV.2 - A combustão do Metano	109
IV.3 - O Comportamento para Alterações de Condições.	127
V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	147
V.1 - O Acoplamento de Reações Químicas	147
V.2 - Conclusões	152
V.2.1 - Tentativas de Metodologia	152
V.2.2 - A Análise de Mecanismos	154
V.2.3 - A Previsão de Comportamento	155
V.2.4 - Limitações da Metodologia	155
V.2.5 - Aplicações	156
VI - APENDICES.....	157
VII - BIBLIOGRAFIA.....	181

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
1	52
2	53
3	57
4	68
5	72
6	94
7	95
8	96
9	113
10	114
11	126
12	133
13	138
14	146

RESUMO

Neste trabalho estuda-se a aplicação da Teoria da Afinidade Química de De Donder na análise do comportamento de mecanismos de reações químicas.

Para tal, desenvolvemos um programa de computador que permite determinar as relações de concentração de interme
diários ao longo da evolução de reações químicas simultâneas
(sucessivas e/ou paralelas).

Cálculos foram realizados para mecanismos simpli
ficados da combustão do carbono sólido e do metano. Os resulta
dos da combustão do metano foram comparados com dados experi
mentais obtidos da literatura.

A título de ilustração da aplicabilidade da meto
dologia proposta foram calculadas as evoluções da combustão do metano para diversas condições de reação.

NOTAÇÃO

A	afinidade química.
A_0	afinidade maior de um conjunto de reações.
a	função auxiliar para o método de convergência eq(III.4.12).
C	constituente
cp	calor específico a pressão constante.
d_e	operador de diferenciação de trocas elementares através da fronteira do sistema.
$\bar{d}$	operador de diferenciação dupla: elemento de volume e transformação elementar.
$\bar{d}_i$	operador de diferenciação de trocas elementares entre elementos de volumes.
e	espontaneidade
F	energia interna livre
f	função auxiliar para o método de convergência eq/III.4.14).
f_{kj}	derivada da função f_j em ordem ao grau de avanço ξ_k .
G	entalpia livre
H	entalpia
J	derivada do grau de avanço ξ em ordem ao tempo.
K_x	constante de equilíbrio (composições)
K_p	constante de equilíbrio (pressões parciais).
L	coeficiente fenomenológico
m	massa ou número de constituintes no sistema
n	quantidade molar
p	pressão
Q	interação sob a forma de calor
R	constante universal dos gases
R_{PT}	calor de reação
r	número de reações de um mecanismo ou relação molar inicial.
S	entropia
S_e	troca de entropia
S_i	produção de entropia
S_i'	produção de entropia de interações internas.
S_i''	produção de entropia intrínseca

S_i^q	produção de entropia intrínseca química.
T	temperatura termodinâmica
t	tempo físico
U	energia interna
V	volume
W	interação sob a forma de trabalho.

índices:

o	condições iniciais
i	identifica o constituinte
j, k, h	identificam a reação
m	propriedade de mistura
p	propriedade própria
s	condição standard
$*$	propriedade equivalente
eq	condição de equilíbrio químico

letras gregas:

α	função auxiliar para o método de convergência eq(III.4.5).
μ	potencial químico molar
$\bar{\mu}$	potencial químico massivo
ν	coeficiente estequiométrico
ξ	grau de avanço
$\bar{\xi}$	grupo de graus de avanço
$d\xi'$	
$d\xi''$	
ϕ_e	interação eletromagnética
φ	propriedade dominante de uma transformação

I - INTRODUÇÃO

A humanidade há milhares de anos já tem conhecimento das reações químicas, em particular das reações de combustão, e as tem utilizado em seu próprio benefício. O estudo das reações químicas, entretanto, só foi iniciado, com bases científicas, na segunda metade do século XVIII com os trabalhos do químico Lavoisier (1743-1794) e pode ser dividido em três fases características.

Numa primeira fase, considerou-se que as reações químicas se realizavam de uma forma completa de acordo com a respectiva equação química. Esta fase, de estudos baseados em análises estequiométricas, estende-se até o final do século passado. Ao término desse período foram descobertas leis qualitativas importantes (por exemplo, as leis de Le Chatelier, de Guldberg-Waage ou Lei de ação das massas, de Vant'Hoff) que levantavam dúvidas sobre a validade da suposição de reação completa.

A segunda fase, que vai do início do século até cerca de 1930, caracteriza-se, por um lado, pela tentativa de interpretação energética das reações químicas e pela consequente aplicação da termodinâmica a este domínio, quando os célebres trabalhos do termodinâmico francês Berthelot (1827-1907) conduziram à criação da "Termoquímica"; este cientista desenvolveu um dispositivo experimental: a bomba calorimétrica, através da qual determinou um parâmetro de natureza experimental ao qual denominou "calor de reação", este aspecto foi objeto de intensa pesquisa, e a situação atual desse desenvolvimento é descrita nas obras de Bischoviski {1}, Rossini e Skinner {2}, além de publicações de organismos internacionais como a "Union Internationale de Chimie - Paris", o "National Bureau of Standards", o "American Petroleum Institute" e a "American Society for Testing Materials". A interpretação desses calores de reação, entretanto, necessita do pressuposto que as reações químicas são completas, isto é, que se realizam integral

mente, o que raramente ocorre na natureza ou nas instalações industriais.

Em 1905 o termodinâmico Haber, prêmio Nobel em 1918, publicou o célebre livro "A Termodinâmica das reações gasosas técnicas" {3} onde, fundamentado nos trabalhos teóricos de Gibbs {4}, Massieu {5}, Poincare {6} e Planck {7}, introduz equações termodinâmicas que lhe permitiram demonstrar a viabilidade técnico-econômica da síntese industrial da amônia, desde que realizada à altas pressões.

Seus trabalhos, apesar de contrariarem as idéias da célebre Escola de Liebig, interessaram a firma alemã BASF (Badisch Anilin und Soda Fabrik), a qual, sobre a direção do engenheiro Carl Bosch, conseguiu em 1913-14 instalar a primeira indústria de síntese de amônia.

A extensão dos trabalhos de Haber realizada por diversos cientistas e técnicos, vem estabelecer as bases do ramo da termodinâmica que completa a caracterização da segunda fase do estudo das reações químicas: A teoria do Equilíbrio Químico que é descrita nos livros de Hougen {8}, Denbigh {9} e Lewis {10}. A quase totalidade dos livros, mesmo de publicação recente, situa-se ainda nesta fase; a título de exemplo citamos os trabalhos de Glasstone {11}, Sandler {12} e Castellan {13}.

A terceira fase iniciou-se com a introdução da Teoria Termodinâmica de Afinidade pelo físico belga De Donder {14} e continuado por seus discípulos Van Ler Berger {15}, Van Rysselberghe {16}, Defay {17} e Prigogine {18}, prêmio nobel em 1977, em cujas obras é apresentado o panorama científico atual da Teoria de Afinidade Química dessa Escola.

Prigogine, além de ter desenvolvido importantes generalizações no conceito da afinidade química além do estabelecido por De Donder, é o responsável pelo enunciado moderno

do segundo princípio da Termodinâmica em 1950, o qual, introduz uma grandeza associada à transformação a qual denominou-se produção de entropia. Essa grandeza vem substituir e generalizar o conceito de calor não compensado de Clausius. Segundo esse enunciado, toda transformação irreversível é acompanhada de uma produção de entropia de valor positivo.

Tanto o enunciado de Prigogine como a teoria da afinidade química, permitirá o nascimento do mais recente ramo da termodinâmica e muito mais geral que a clássica: A termodinâmica dos processos irreversíveis desenvolvida principalmente por De Groot {19} e Mazur {20}, Prigogine {21} e Denbigh {22} com estudos aplicados em geral na área de fenômenos de transportes de matéria, calor e corrente elétrica.

A termodinâmica dos processos irreversíveis estuda os efeitos decorrentes de fenômenos simples (puros) ou sobrepostos (cruzados) intervenientes em transformações irreversíveis, baseada em equações fenomenológicas. Essas equações são leis lineares, válidas próximas ao equilíbrio, que relacionam o fluxo da propriedade considerada (matéria, carga elêtrica, entropia, etc.) com a afinidade correspondente a essa propriedade. O estado atual da termodinâmica dos processos irreversíveis é apresentado nas Obras de Luikov {23}, Munster {24} e Sales Luis {25}.

A formulação de equações fenomenológicas pode ser aplicada também à reações químicas, onde o fluxo é a velocidade da reação; desse modo a velocidade é proporcional à afinidade química dessa reação. Para o caso de sistemas submetidos à várias reações químicas, simultâneas e acopladas, a velocidade de cada reação será uma combinação linear das afinidades químicas das várias reações.

As equações fenomenológicas permitem descrever a evolução de sistemas ao longo de transformações irreversíveis.

Atualmente, a termodinâmica dos processos irreversíveis tem sido aplicada a ramos específicos da ciência por vários cientistas, entre eles: Katchalski {26} e Prigogine {27}.

Como as reações químicas são transformações nitidamente irreversíveis; o estudo de sua evolução desde um estado inicial, com a presença apenas dos reagentes até o estado final (equilíbrio químico ou não) está fora dos domínios da Termodinâmica Clássica, que pode apenas determinar as condições em que esteja estabelecido o equilíbrio químico, veja por exemplo Zelenik {28}.

A análise da evolução de reações químicas, no entanto, do ponto de vista prático, tem sido feita, até o surgimento da Teoria da Afinidade Química, exclusivamente com base na Teoria Cinética Química. Esta teoria nasceu com Arrhenius em 1889 e teve seus primeiros passos significativos em 1920 com os trabalhos de Polanyi {29}. Uma descrição de seu estado atual é apresentada na obra de Aris {30}. Ela necessita sempre da determinação experimental de valores de velocidade de reação. Além disso, no caso do sistema reagente estar submetido a várias reações químicas simultâneas, há a necessidade do estabelecimento de um mecanismo cinético para a posterior determinação dos parâmetros cinéticos. Quando vários mecanismos são estequiometricamente possíveis, vários grupos de parâmetros cinéticos podem ser estabelecidos. Um exemplo significativo dessa ambivalência é o caso da combustão do metano em que vários mecanismos foram propostos na literatura por diversos autores. Uma discussão a respeito dos resultados experimentais e teóricos obtidos por oito desses autores é apresentada por Olson {31}.

Existem alguns elos estabelecidos pela termodinâmica clássica e a teoria cinética química, em especial para o cálculo das variações da velocidade da reação com a pressão e temperatura, e no relacionamento entre as constantes de velocidade para reações revertíveis. Mas, até o presente, a termodi

nâmica pouco tem dito a respeito da definição do real mecanismo interveniente de reações simultâneas, apenas a cinética-química, analisando os diversos mecanismos propostos, pode sugerir um mais provável a partir do melhor ajuste dos resultados experimentais com as previsões teóricas.

Um panorama da fronteira entre a cinética química e a termodinâmica clássica é apresentado em Hofman e colaboradores [32, 33, 34] que desenvolveram equações para selecionar componentes chaves e determinar o número mínimo de equações químicas necessárias para calcular a evolução de reações químicas de estequiometria complexa. Além disso, estabeleceram metodologias para definições de equilíbrios químicos simultâneos, bem como para cinética de reações homogêneas.

A questão do mecanismo real permanece, portanto, sem resposta dentro da termodinâmica clássica; é apenas com a teoria da afinidade química que surge a possibilidade de, com base em uma função termodinâmica (e não em valores experimentais) tentar se analisar, teoricamente, a viabilidade dos diversos mecanismos propostos para uma determinada reação.

Salienta-se que a teoria de afinidade de De Donder não contradiz a termodinâmica clássica, a teoria do equilíbrio químico na verdade é um caso particular da teoria da afinidade química.

De Donder caracterizou a evolução de uma reação química através de uma única variável a que denominou grau de avanço de uma reação (representada pelo símbolo ξ). A taxa de produção de entropia S_i em ordem de grau de avanço, multiplicada pela temperatura termodinâmica T ; é uma função termodinâmica a que De Donder deu o nome de afinidade química (símbolo A). Essa definição é expressa pela seguinte equação:

$$dS_i = \frac{A}{T} d\xi \quad (I.1)$$

O termo *AFINIDADE*, já conhecido pela alquimia (do latim "Affinitas"; simpatia) traduz o real significado físico dessa grandeza: a tendência espontânea para substâncias diferentes reagirem entre si. Em outras palavras afinidade é a força motriz da reação química. É sobre esse conceito que se baseia a termodinâmica dos processos irreversíveis para propor uma equação fenomenológica na qual a velocidade de reação varia linearmente com afinidade química:

$$J_K = L_K \frac{A_K}{T} \quad (I.2)$$

onde J_K é a velocidade de uma determinada reação (k); A_K a afinidade química dessa reação; T a temperatura da termodinâmica e L_K o denominado coeficiente fenomenológico associado a reação K considerada. Para o caso do sistema estar submetido a r reações químicas, simultâneas e acopladas, a velocidade da reação K será proporcional ao efeito sobreposto das afinidades de todas as r reações:

$$J_K = \sum_{i=1}^r L_{K_i} \frac{A_i}{T} \quad (I.3)$$

onde os L_{K_i} são os coeficientes fenomenológicos do mecanismo acoplado.

Conhecidas as afinidades das r reações, o que é possível obter-se por via puramente teórica, a descrição da evolução da reação química resume-se então na determinação dos valores dos coeficientes fenomenológicos. Para tal, existem algumas restrições a que esses coeficientes devem satisfazer; entre eles o segundo princípio, o princípio Curie e as relações de reciprocidade de Onsager. Além de hipóteses simplificadoras, como veremos adiante. Definidos os coeficientes é, portanto, possível calcular o caminho que percorre o sistema durante o avanço das reações químicas por vias puramente termodinâmicas.

O objetivo do presente trabalho é o de, estabele

cendo hipóteses simplificadoras e coerentes sobre os coeficientes fenomenológicos, desenvolver metodologia de cálculo das composições dos compostos que participam de reações químicas de estequiometria complexa importantes no campo das combustões. A metodologia considera um determinado mecanismo proposto e, com base na teoria da afinidade química e correspondentes equações fenomenológicas prevê o avanço da reação. A comparação dos resultados teóricos com os obtidos experimentalmente, permitirá uma avaliação da viabilidade da termodinâmica do mecanismo proposto.

Esse trabalho vem em seguimento aos trabalhos de Sales Luis {36,37,38} responsável por importantes generalizações na teoria de De Donder bem como de desenvolvimento de metodologias para cálculos de afinidades de fácil aplicação a reações industriais.

II - OS SISTEMAS E AS TRANSFORMAÇÕES TERMODINÂMICAS

Para o desenvolvimento das metodologias propostas, alguns conceitos fundamentais devem ser bem esclarecidos para a caracterização dos sistemas e transformações aqui consideradas. Este capítulo se dedica à fundamentação desses conceitos e ao estabelecimento das definições, leis, e notações aqui utilizadas.

II.1 - O Equilíbrio (O Físico e o Químico)

A Termodinâmica Clássica (TC) aplica-se exclusivamente à sistemas que estejam em estados de equilíbrio. Quando um sistema evolui, segundo uma transformação, no entanto , ele pode assumir estados que são de equilíbrio ou não. Se esses estados intermediários são de não-equilíbrio, a Termodinâmica Clássica é inaplicável ao estudo dessa transformação segundo esse caminho real. No entanto, se a transformação se realiza entre dois estados (inicial e final), ambos de equilíbrio, pode-se lançar mão do recurso da análise de uma transformação equivalente, (entre esses dois estados) que se realiza segundo um caminho diferente do real, mas em si fisicamente consistente, e no qual, de uma forma reversível, o sistema assume sempre estados de equilíbrio. Sobre essa nova transformação, conceitual, a Termodinâmica Clássica pode então ser aplicada e apresentar conclusões que podem ser válidas também para a transformação real. Deste modo, diversas transformações que não passam por estados de equilíbrio podem ser também objeto de estudo da Termodinâmica Clássica. Entre as transformações que, apesar de rigorosamente escaparem aos domínios da Termodinâmica Clássica, mas ainda assim serem por ela estudadas, encontram-se as reações químicas.

As reações químicas são transformações nas quais ocorre a destruição de algumas moléculas e a consequente cons

trução de outras moléculas. Para que um sistema, portanto, seja susceptível de submeter-se a uma reação química, é necessário que seu estado termodinâmico seja tal que exista uma tendência natural para essa evolução. Essa tendência espontânea (vontade de evoluir) é caracterizada por uma condição interna ao sistema que traduz a existência de uma condição de não equilíbrio *QUIMICO*.

Faz-se necessário aqui, distinguir-se dois tipos de equilíbrio, o físico e o químico. Quando um sistema está em não equilíbrio físico, as suas propriedades físicas, por exemplo: temperatura e pressão, são diferentes de elemento de volume para elemento de volume do sistema. Desse modo podemos dizer que um sistema está em equilíbrio físico quando todas as suas propriedades (físicas; pressão, temperatura, etc.) sejam uniformes e, perfeitamente definidas em todos os elementos de volume do sistema.

Um sistema, no entanto, pode estar num estado de equilíbrio físico e mesmo assim ter tendência de evoluir segundo uma transformação. O exemplo mais evidente e objeto de nosso estudo, é o caso das reações químicas: Um sistema isolado (térmica, mecânica e eletricamente) pode reagir quimicamente ao longo de uma transformação, sempre em estados de equilíbrio físico, como por exemplo, uma peça de ferro que, exposta ao ar de uma campânula que a contém, vai lentamente se oxidar. Apesar do equilíbrio físico, há uma transformação espontânea de caráter nitidamente irreversível, na qual o sistema assume estados de não equilíbrio químico.

O equilíbrio químico é apenas atingido quando a reação química não tem mais tendência espontânea de progredir. Isto posto, quando dissermos que um sistema se encontra em equilíbrio estamos a considerar um equilíbrio global no qual tanto equilíbrio físico quanto o químico estejam estabelecidos. Ao dizermos que o sistema não está em equilíbrio, pode ser tanto

que o físico não esteja atingido, ou o químico, ou ambos.

Desse modo, fica evidente que as reações químicas espontâneas, por não serem transformações entre estados de equilíbrio global; (o estado inicial será sempre de não equilíbrio químico) não podem ser convenientemente compreendidas com base apenas na Termodinâmica Clássica. O próprio recurso da utilização de uma transformação reversível equivalente com posta apenas de estados de equilíbrio global fica seriamente comprometido pois segundo Sales Luis, para a sua concepção é necessário lançar mão de um dispositivo termodinâmico que provoque o aparecimento de mais uma variável (em geral a carga elétrica) além daquelas que descreviam a reação na transformação real. Isso pode implicar em complicações do ponto de vista teórico, pois as equações devem então concluir essa nova variável; (em geral apenas a Eletroquímica poderá então analisar essas transformações equivalentes).

No presente trabalho, estudaremos apenas transformações em que haja sempre homogeneidade de propriedades no sistema e que portanto, todos os estados intermediários sejam bem definidos, ou seja, de equilíbrio físico. Estaremos interessados no estudo dos efeitos associados ao não equilíbrio químico tão somente.

II.2 - Graus de Liberdade de um Sistema e Funções Termodinâmicas

Um sistema é a porção do mundo físico que nos interessa considerar e sobre a qual fazemos recair nossa atenção e estudo. O estado em que um sistema se encontra pode ser determinado por um certo número de propriedades desse sistema, chamadas de variáveis independentes, e que devem ser convenientemente escolhidas de modo a possibilitarem a completa especificação de todas as outras propriedades desse sistema. O número mínimo de variáveis independentes necessárias para a comple

ta definição do estado estático do sistema recebe o nome de número de Graus de Liberdade do Sistema e representa-se por n . Na realidade as n propriedades escolhidas, desde que sejam independentes, podem ser quaisquer; isto é, um sistema pode ser representado por um conjunto de n propriedades $p_1, p_2, \dots, p_n$ ou por n propriedades $y_1, y_2, \dots, y_n$ ou por qualquer combinação dessas p ou y propriedades, desde que formem um conjunto de propriedades independentes.

A termodinâmica trata de sistemas e de suas interações com o exterior, há então que se considerar dois tipos de grandezas; as grandezas de interação entre o sistema e o exterior e as grandezas que ficam bem determinadas ao se conhecer o estado em que o sistema se encontra (as funções de estado).

As interações são grandezas que, matematicamente, seus valores elementares postos em jogo em uma transformação são traduzidos por um pfaffiano; ou seja, o valor elementar de uma grandeza de transformação T posto em jogo na transformação é dado em termos de variações elementares das variáveis independentes:

$$dT = A_1 dy_1 + A_2 dy_2 + \dots + A_n dy_n \quad (\text{II.2.1})$$

onde os y são as propriedades escolhidas para a caracterização do sistema.

As funções de estado são propriedades do sistema, suas variações elementares em uma transformação podem também ser expressas em termos de variações elementares das variáveis independentes; entretanto, os coeficientes que multiplicam as variações elementares das variáveis independentes são, na verdade, derivadas parciais dessa função e, portanto, a variação elementar dessa propriedade E traduz-se matematicamente por uma diferencial exata:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial Y_1} \right)_{Y_i} dy_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial Y_2} \right)_{Y_i} dy_2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial Y_n} \right)_{Y_i} dy_n \quad (\text{II.2.2})$$

As interações entre o sistema e o exterior são em geral medidas por meio de grandezas que dimensionalmente tem unidades de energia; é o caso do trabalho W , do calor Q , e da interação eletromagnética ϕ_e . Na termodinâmica essas são as grandezas de interação de importância e que estão presentes no enunciado do primeiro princípio da termodinâmica, o qual diz que a soma de todas as interações entre o sistema e o exterior numa transformação é igual à variação da sua energia interna.

Para uma transformação elementar, o primeiro princípio escreve-se como:

$$\Delta U = W + Q + \phi_e \quad (\text{II.2.3})$$

A energia interna é definida como sendo a soma das energias potencial microscópica, cinética microscópica, além de um termo de energia intrínseca. É, então, uma função que depende do estado do sistema sendo, portanto, uma função de estado.

Outras energias podem ser definidas para o sistema tais como a energia ligada de Papin (ou energia ligada pV), que é o produto da pressão p (propriedade do sistema) pelo volume V do sistema, ou a energia ligada TS que é o produto da Temperatura Termodinâmica T (propriedade do sistema) pela entropia S do sistema. Nota-se que, como esclarecido por Poincaré, para que possamos determinar as suas energias ligadas às propriedades p e T do sistema, devem ser uniformes e bem definidas, caso contrário, deveremos determinar a energia ligada em cada elemento de volume do sistema e somá-las para todo o sistema. Desse modo as energias ligadas pV e TS serão as integrais estendidas a todo o sistema:

$$\text{energia ligada de Papin} = \int_{\text{sistema}} d p V \quad (\text{II.2.4})$$

$$\text{energia ligada TS} = \int_{\text{sistema}} d T S \quad (\text{II.2.5})$$

Além das energias ligadas e interna são definidas combinações entre elas tais como a entalpia H:

$$H = U + pV \quad (\text{II.2.6})$$

e a energia (interna) livre F e a entalpia livre G:

$$F = U - TS \quad (\text{II.2.7})$$

$$G = H - TS \quad (\text{II.2.8})$$

Desse modo, um estado de equilíbrio de um sistema fica perfeitamente caracterizado se conhecermos as propriedades independentes do sistema; todas as suas energias e outras funções de estado podem então ser determinadas.

No nosso trabalho estudaremos sistemas fechados com dois graus de liberdade, ou seja, apenas duas propriedades serão necessárias para especificar os sistemas: $U = U(T; S)$, $H = H(P; T)$, ...

Quando o sistema com dois graus de liberdade é submetido a uma transformação, a especificação das duas variáveis para a sua definição implica na conveniência da escolha de uma das funções termodinâmicas acima definidas, para a melhor análise da transformação. Com base nas correspondentes variações elementares vemos que se as propriedades escolhidas forem o volume e a temperatura, a melhor função será a energia livre, pois para uma transformação elementar:

$$d F = - p d V - S d T \quad (\text{II.2.9})$$

analogamente para a escolha do volume e entropia, a energia interna:

$$d U = - p d V + T d S \quad (\text{II.2.10})$$

para a entropia e pressão; a entalpia:

$$d H = V d p + T d S \quad (\text{II.2.11})$$

No presente trabalho as variáveis escolhidas serão a pressão e a temperatura. Desse modo, a entalpia livre é a mais conveniente:

$$d G = V d p - S d T \quad (\text{II.2.12})$$

As equações (II.2.9 e II.2.12) são válidas apenas para transformações reversíveis e, obviamente, não se aplicam a sistemas em que ocorram reações químicas. Tanto para as transformações irreversíveis quanto para as reações químicas, no entanto, podem ser generalizadas as equações para as variações elementares das funções de estado apenas com a inclusão de um termo adicional. Essa parcela é decorrente dos estudos desenvolvidos por De Donder e é relacionada com uma grandeza por ele definida, denominada grau de avanço da transformação. Do ponto devista matemático a inclusão de mais uma variável pode dar a impressão de que o sistema passa a possuir mais um grau de liberdade; do ponto de vista físico no entanto, Sales Luis esclareceu que essa variável não é independente das outras, ou melhor, que as outras são dependentes desta. Desse modo, com base no formalismo de Lagrange e com os conceitos de coordenada generalizada e de força generalizada fica patente que o fato de ocorrer uma transformação irreversível ou uma reação química, não altera o número de graus de liberdade do sistema. Na secção a seguir, estabeleceremos o conceito de grau de avanço.

II.3 - O Grau de Avanço de uma Transformação

A variável grau de avanço de uma transformação representada pela letra grega ξ , foi introduzida inicialmente por De Donder com aplicações em reações químicas e, posteriormente, ampliado seu conceito por Prigogine e Defay para transformações de "ordem e desordem" (arranjo cristalino de metais) e, finalmente, generalizado por Sales Luis para qualquer transformação termodinâmica. Assim, a definição do grau de avanço aqui apresentada, é devida a Sales Luis, que considera que "em relação a qualquer transformação a que um sistema é submetido, é possível escolher uma propriedade do sistema como grandeza dominante dessa transformação... , no caso de um aquecimento, a grandeza dominante é a temperatura; no caso de uma compressão, a grandeza dominante é a pressão; no caso de uma reação química, a grandeza dominante é a "quantidade molar n_i " de um de seus constituintes... Representando, então, pelo símbolo φ essa grandeza dominante nessa transformação a que é submetido o sistema, o grau de avanço elementar da transformação, no intervalo de tempo dt , é por definição dado por:

$$\frac{d\xi}{\xi} = \frac{d\varphi}{\varphi_f - \varphi_0} \quad (\text{II.3.1})$$

em que φ_f e φ_0 são, respectivamente, os valores da grandeza no estado final e no inicial, de equilíbrio*, da transformação e $d\varphi$ é o valor expectável da variação de φ nesse intervalo elementar de tempo".

Como para o estado inicial de uma transformação, as condições são normalmente conhecidas, e se os vínculos que o exterior impõe ao sistema, tais como troca térmica e interação sob a forma de trabalho, forem bem determinados (como é o

* De modo a ficar coerente com a nomenclatura aqui utilizada, entendemos que esse equilíbrio a que o autor se refere, deva ser compreendido aqui como equilíbrio físico.

caso das transformações adiabáticas, isotérmicas, isométricas, etc.) o caminho percorrido será único e bem estabelecido. Nessas condições, se a evolução da transformação ocorrer de uma forma homogênea, a cada instante o sistema assume um estado bem definido. Todas as variáveis ficam portanto bem determinadas; desse modo a escolha conveniente da variável dominante e a sua determinação permite a definição de todas as outras. Assim, o acompanhamento da transformação real (única e bem estabelecida) pode ser feito com base nessa variável. A transformação passa a ser portanto, função explícita dessa variável, bem como todas as funções de estado do sistema também.

Um estado intermediário, passa dessa forma a ser definido por um valor de grau de avanço correspondente a um instante de tempo; em outras palavras, a variável grau de avanço passa a assumir um caráter de tempo termodinâmico. A cada valor do grau de avanço corresponde um instante termodinâmico. Assim, o estudo termodinâmico da transformação passa a independ^{er} explicitamente do tempo real, apenas as relações entre as variáveis termodinâmicas são estudadas não importando a cinética com que essas variações ocorrem.

A relação entre o grau de avanço e o tempo físico, e a conseq^{uente} análise cinética da transformação pode ser estabelecida numa segunda etapa, com base na velocidade da transformação definida por:

$$J = \frac{d\xi}{dt}(t) \quad (\text{II.3.2})$$

Salienta-se que se uma transformação, do ponto de vista termodinâmico, tem sua evolução bem determinada, a variação de todas as propriedades é conhecida com o grau de avanço. No entanto, ela pode se realizar com cinéticas diferentes, ou seja, para uma mesma "transformação termodinâmica" podem corresponder várias transformações reais com velocidades de evolução diferentes. Isto é o que ocorre quando uma reação química

é acelerada por um catalisador não seletivo; a relação entre os constituintes evolui sempre da mesma maneira mas com cinéticas diferentes.

Na aplicação do *Formalismo de Lagrange* na Mecânica, considera-se um deslocamento virtual (que depende explicitamente do tempo) mas que nas equações formais surge como um efeito associado à variação das ligações holonomas dependentes do tempo. Desse modo, se pode estudar os deslocamentos reais como a combinação desse efeito com o decorrente da variação das propriedades que definem o estado estático do sistema (graus de liberdade) consideradas independentes da variação das ligações com o tempo. Do mesmo modo pode-se, na Termodinâmica, estudar as transformações como a combinação dos efeitos da variação das propriedades que definem seu estado, com o efeito associado com a variação do grau de avanço com o tempo. Assim, a variação elementar de uma função de estado qualquer E com dois graus de liberdade y_1 e y_2 é escrita como:

$$dE = \left(\frac{dE}{dy_1} \right)_{y_2, \xi} dy_1 + \left(\frac{dE}{dy_2} \right)_{y_1, \xi} dy_2 + \left(\frac{dE}{d\xi} \right)_{y_1, y_2} d\xi$$

(II.3.3)

onde $f(\xi) = \left(\frac{dE}{d\xi} \right)_{y_1, y_2}$ é uma função do grau de avanço cuja in

terpretação física será melhor compreendida após estabelecermos o enunciado do segundo princípio da Termodinâmica. O significado dos coeficientes entre parênteses é da derivada parcial da função E e em ordem a uma das variáveis, mantida a outra constante, e segundo uma transformação especial na qual não há influência explícita devida ao grau de avanço. Como salientou Sales Luis, essa transformação especial é uma transformação que se realiza de uma forma reversível. Não é como pode aparentar uma transformação que mantenha ξ constante, o que não teria significado, pois sendo as variáveis y_1 e y_2 funções implícitas de ξ , se este é constante dy_1 e dy_2 são nulos.

Tal como o tempo físico, o grau de avanço pode tomar qualquer valor positivo, no entanto, é possível e conveniente normalizá-lo para uma transformação de modo a que para as condições iniciais $\xi_0 = 0$ e para a transformação completada $\xi_{\text{final}} = 1$.

II.4 - O Segundo Princípio da Termodinâmica; A Produção de Entropia

As transformações termodinâmicas podem ser motivadas basicamente devido a dois tipos distintos e característicos de razões; de um lado em decorrência de solicitações provenientes do exterior ao sistema que são provocadas por interações: sob a forma de calor, trabalho, incidência de ondas eletromagnéticas, etc. De outro lado, em consequência de condições internas ao sistema, reinantes já no estado inicial da transformação; são portanto, evoluções espontâneas.

O primeiro tipo de transformação, decorrente de interações com o exterior obriga o sistema a afastar-se (em maior ou menor intensidade) das condições de equilíbrio físico. Quando o exterior atua, inevitavelmente provoca heterogeneidade de propriedades nas proximidades das fronteiras do sistema. Se o exterior atua termicamente (calor), haverá heterogeneidade da temperatura no interior do sistema; se a interação for sob a forma de trabalho, haverá heterogeneidade da pressão.

Essas heterogeneidades de propriedades interiores ao sistema promovem fluxos energéticos espontâneos que, no global, provocam uma não conservação no valor de sua entropia. A esse valor de entropia, que não se conserva, demonstra-se ser um valor sempre positivo, seja a transformação realizada num sentido, ou no inverso (quando possível). Assim, se estivermos comprimindo um sistema gasoso de forma a provocar heterogeneidades de pressão em seu interior, existirão fluxos térmicos interiores ao sistema que serão responsáveis por uma produção

positiva de entropia. Se, por outro lado, provocarmos em seguida a sua expansão, também de uma forma que ocasione heterogeneidades, da mesma forma haverá produção de entropia positiva. Desse modo, fica caracterizado um sentido para a transformação; ela está a ocorrer sempre no sentido em que houver produção de entropia positiva.

A esse tipo de transformação, que ao evoluir ocasiona produção de entropia, dá-se o nome de transformação IRREVERSÍVEL; (a transformação pode ocorrer segundo um mesmo caminho num sentido ou no oposto). Se a transformação puder ocorrer apenas num sentido, ela recebe o nome de irrevertível, e será também, em consequência irreversível.

Assim, se o exterior provocar uma transformação que faça o sistema passar por um estado de não-equilíbrio físico, isso será uma condição suficiente para que haja produção de entropia e para que a transformação seja irreversível.

Os efeitos de irreversibilidade numa transformação provocada por interações com o exterior podem ser minimizados se ela for realizada de modo a que as solicitações sejam bastante pequenas e, assim, ocasionem perturbações muito pequenas; bem como de modo suficientemente lento para que o sistema tenha sempre condições de reestabelecer o equilíbrio físico. A transformação limite, conceitual, na qual o sistema nunca se afasta de estados de equilíbrio físico (e que seja provocada - apenas por interações com o exterior) não acarreta em produção de entropia e é denominada transformação REVERSÍVEL; essa transformação é sempre revertível, ou seja, ela pode ocorrer também no sentido oposto sem impedimentos de outra ordem.

O segundo tipo de transformação, as espontâneas, apenas ocorre quando a condição inicial no sistema é um estado de não equilíbrio; por exemplo, dois gases diferentes separados por uma parede que é retirada. Nesses casos, o sistema ten

de natural e espontaneamente a evoluir em busca do equilíbrio ao longo de uma transformação irreversível, havendo, consequentemente, produção de entropia. É também esse o caso das reações químicas.

Com base nesses conceitos, podemos estabelecer o enunciado moderno do segundo princípio da termodinâmica; de acordo com o formulado por Prigogine e aprimorado por Sales Luis: todo sistema possui uma propriedade ligada ao grau de liberdade de natureza térmica denominada entropia tal que para uma transformação termodinâmica qualquer a que o sistema é submetido, a variação de sua entropia pode ser devido às duas parcelas distintas: a troca de entropia e a produção de entropia.

II.4.1 - A troca de entropia com o exterior ao sistema que representaremos por S_e . Sempre que o sistema interage termicamente com o exterior devido às diferenças de temperatura (interação sob a forma de calor) há uma consequente troca da propriedade fundamental do sistema, a entropia. Em outras palavras; a troca térmica é na verdade uma passagem de entropia pelas fronteiras do sistema (tal como nas interações elétricas há uma passagem de elétrons pela fronteira: corrente elétrica); equivale a uma corrente entrópica.

Para uma transformação elementar a interação térmica entre o sistema e o exterior, comumente denominada de calor Q , está relacionada com a troca de entropia pela equação (válida para transformações em que o sistema evolui sempre em equilíbrio físico):

$$dQ = T dS_e \quad (\text{II.4.1})$$

onde T é a temperatura do sistema durante a transformação elementar e dQ é a interação sob forma de calor nessa transformação elementar.

A questão da definição exata do valor de T é, no

entanto, bastante delicada; sobre esse ponto, inclusive, existe uma discussão bastante interessante e ilustrativa na obra editada por Krestin {39}: a temperatura T é bem definida para sistemas que estejam em equilíbrio físico, no entanto, se o sistema estiver em não equilíbrio (físico) o valor da temperatura variará de elemento de volume para elemento de volume do sistema, o mesmo ocorre com a pressão. Nesse caso não há como se estabelecer facilmente uma definição para a temperatura que possa se manter válida na equação (II.4.1) para transformações em que o sistema não esteja em equilíbrio físico. A questão pode ser resolvida, tal como estabelecido por Sales Luis {36}, considerando-se apenas um elemento de volume. Desse modo, a temperatura T é a temperatura do elemento de volume dV considerado durante a transformação elementar transcorrida no intervalo de tempo dt . Assim, o elemento de volume dV deve ser suficientemente pequeno para que se possa assumir que a temperatura (e pressão) é uniforme e bem definida no elemento.

A interação sob a forma de calor é então duplamente elementar, para a explicitação desse fato, Sales Luis sugere a utilização do símbolo $\overset{\circ}{d}$ (com dois traços cortando o operador d) para tornar evidente que a transformação é elementar e é considerado apenas um elemento de volume.

A generalização da equação (II.4.1) pode ser então feita para sistemas em não equilíbrio, escrevendo-a para um elemento de volume:

$$\overset{\circ}{d} Q = T \overset{\circ}{d} S_e \quad (\text{II.4.2})$$

onde $\overset{\circ}{d} Q$ é a interação sob a forma de calor entre o elemento de volume dV e o exterior a esse elemento de volume (e não ao sistema) numa transformação elementar; $\overset{\circ}{d} S_e$ é a troca de entropia entre o elemento de volume e o seu exterior (no qual estão incluídos outros elementos de volume do sistema).

A troca de entropia entre o sistema e o exterior

numa transformação elementar é dada pela integral de superfície de $\bar{d}_e S_e$ estendida a toda superfície do sistema:

$$d S_e = \int_{\text{superfície do sistema}} \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.3})$$

onde $\bar{d}_e S_e$ é troca de entropia entre um elemento de volume adjacente à fronteira do sistema e o exterior na transformação elementar.

Para a transformação global:

$$S_e = \int_{\text{transf.}} dS_e = \int_{\text{transf.}} \int_{\text{superf. sist.}} \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.4})$$

A interação sob a forma de calor na transformação elementar é dada, por sua vez, pela integral de superfície:

$$d Q = \int_{\text{sup. sist.}} T \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.5})$$

e para a transformação global:

$$Q = \int_{\text{transf.}} d Q = \int_{\text{transf.}} \int_{\text{sup. sist.}} T \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.6})$$

Dessa maneira, T fica bem definido como sendo a temperatura do elemento de volume considerado (adjacente à fronteira).

Se a temperatura for constante dentro do sistema, e independente do elemento de volume, como é o caso das transformações que ocorrem em equilíbrio físico, e mais particular

mente o das transformações reversíveis, o seu valor poderá abandonar a integral:

$$dQ = T \int_{\text{superfície do sistema}} \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.7})$$

Nota-se que se a transformação for realizada em equilíbrio físico e a temperatura for uniforme no sistema, então não existirão fluxos térmicos (ou entrópicos) internos ao sistema, ou seja:

$$\bar{d}_i S_e = 0 \quad (\text{II.4.8})$$

onde $\bar{d}_i S_e$ é a troca de entropia entre o elemento de volume dV e os outros elementos de volume do sistema na transformação elementar. Assim, a integral estendida a todo o sistema de $\bar{d} S_e$ considerando que

$$\bar{d} S_e = \bar{d}_i S_e + \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.9})$$

será

$$\int_{\text{sistema}} \bar{d} S_e = \int_{\text{sistema}} \bar{d}_i S_e + \int_{\text{superf. sist.}} \bar{d}_e S_e \quad (\text{II.4.10})$$

ou

$$d S_e = \int_{\text{sistema}} \bar{d} S_e = \int_{\text{superf. sist.}} \bar{d}_e S_e, \text{ sempre que } \bar{d}_i S_e = 0 \quad (\text{II.4.11})$$

A equação (II.4.11) é válida portanto, nas transformações em equilíbrio físico, ou mais particularmente, nas transformações reversíveis. Desse modo, podemos perceber a equivalência entre o enunciado moderno do 2º P.T., aqui descrito, com o clássico: Para uma transformação reversível:

$$d Q = T d S_e \quad (\text{II.4.12})$$

O enunciado clássico prevê para o caso de trans formações irreversíveis uma desigualdade. Essa parcela que altera o valor da variação da entropia é a parcela de produção de entropia correspondente ao primeiro termo do segundo membro da equação (II.4.10), que passamos agora a considerar.

II.4.2 - *A produção de entropia no interior do sistema* que representaremos por S_i , está sempre relacionada com o afastamento das condições de equilíbrio (tanto físico quanto químico) a que o sistema assume ao longo da transformação. Co mo são vários os tipos de não equilíbrio que o sistema pode as sumir, vamos analisar as conseqüentes produções de entropia se paradamente:

a) Produção de entropia decorrente de *interações internas*, a qual denotaremos por S_i , são causadas por trocas térmicas entre os elementos de volume que compõem o sistema em estudo. As trocas térmicas são na verdade fluxos de entropia e ocorrem sempre espontaneamente na direção do elemento de vo lume de maior temperatura para o de menor temperatura. Esse fa to, como demonstrou Clausius, leva à mais característica evidên cia da possibilidade de produção de entropia.

Como vimos a troca de entropia de um elemento de volume com o seu exterior (inclusive os outros elementos de vo lume do sistema) numa transformação elementar é dada por:

$$d S_e = d_e S_e + d_i S_e \quad (\text{II.4.9})$$

e, portanto, as interações sob forma de calor são:

$$d S_e = \frac{d Q_e}{T} + \frac{d Q_i}{T} \quad (\text{II.4.13})$$

onde Q_e é a interação do elemento de volume com o exterior ao

sistema, (se o elemento de volume for adjacente à fronteira) e Q_i é a interação entre o elemento de volume e os outros elementos de volume adjacentes a si.

A integral do primeiro termo do segundo membro estendida à fronteira do sistema, é como vimos, a interação sob a forma de calor entre o sistema e o exterior na transformação elementar. Essa integral pode ter qualquer valor (positivo, negativo ou nulo), pois o exterior pode estar a uma temperatura maior ou menor que o sistema podendo ceder ou receber entropia.

Já a integral do segundo termo estendida a todo o sistema é uma parcela positiva, como pode ser demonstrado considerando-se dois sistemas elementares (k) e (m) em interação mútua. Sendo dQ_i^k o calor entre o sistema k e (seu exterior) o sistema m temos:

$$dQ_i^m = - dQ_i^k \quad (\text{II.4.14})$$

Supondo $dQ_i^k > 0$, tem de ser $T_k < T_m$. Então a contribuição dos elementos k e m para a integral vale:

$$\frac{dQ_i^k}{T_k} + \frac{dQ_i^m}{T_m} = \frac{dQ_i^k}{T_k} - \frac{dQ_i^k}{T_m} = dQ_i^k \frac{T_m - T_k}{T_m} > 0 \quad (\text{II.4.15})$$

e, conseqüentemente, a sua integral é intrinsecamente positiva, a qual denominaremos de produção de entropia de interações internas; e representaremos por dS_i' :

$$dS_i' = \int_{\text{sist.}} \frac{\frac{1}{T} Q_i}{T} = \int_{\text{sist.}} \frac{1}{T} S_e \geq 0 \quad (\text{II.4.16})$$

A integral para a transformação total dá:

$$S_i' = \left[\begin{array}{c} dS_i' \\ \text{transf.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \frac{dQ_i}{T} \\ \text{transf.} \end{array} \right]_{\text{sist.}} > 0 \quad (\text{II.4.17})$$

O seu valor vai depender do nível de heterogeneidade de propriedades que atinge o sistema durante a transformação. No caso limite da transformação ocorrer sempre em equilíbrio físico, esse termo será nulo, pois a temperatura será a mesma em todos os elementos de volume e a interação térmica será portanto nula. Em todas as transformações em que isso não ocorra, a transformação será irreversível e seu valor será positivo. Esse termo corresponde ao que Clausius denominou de calor não compensado.

Mesmo que o sistema evolua espontaneamente de uma forma homogênea (T constante) pode ainda existir uma parcela de produção de entropia; tal como passamos a examinar.

b) A produção de entropia *intrínseca*, a qual de notaremos por S_i'' decorrente de um estado inicial do sistema de não equilíbrio (tanto físico quanto químico). Este termo, tal qual os anteriores S_e e S_i' , corresponde a trocas de entropia, mas não é um termo que possa ser provocado ou minimizado. Ele está ligado à transformação na sua forma natural de ocorrer. Desse modo, o seu valor define a direção e quantifica a espontaneidade da transformação; quanto maior for seu valor, maior será a tendência da transformação ocorrer espontaneamente.

Tal como o termo S_i' , a produção de entropia intrínseca é sempre um valor não negativo; este fato no entanto, não é passível de demonstração pois é na realidade a *essência do segundo princípio da termodinâmica*, que impõe a restrição para a produção de entropia intrínseca:

$$S_i'' = \left[\begin{array}{c} dS_i'' \\ \text{transf.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} dS_i'' \\ \text{transf.} \end{array} \right]_{\text{sist.}} > 0 \quad (\text{II.4.18})$$

onde $\dot{ds}_i$ é a produção de entropia intrínseca numa transformação elementar em um elemento de volume do sistema.

Todo sistema em não equilíbrio (físico e/ou químico) tende a evoluir espontaneamente em direção ao equilíbrio. Uma interpretação interessante a esse respeito é desenvolvida por Katchalsky {26} quando analisa exemplos de aumentos de entropia durante transformações adiabáticas e irreversíveis. Se a transformação é adiabática não há troca de entropia com o exterior e, portanto, a parcela S_e é nula, toda variação de entropia é devida portanto, exclusivamente à produção. Ele considera um sistema gasoso, isolado adiabaticamente e confinado em paredes rígidas de modo a que não possa ser realizado trabalho externo. O sistema é dividido em dois compartimentos separados por uma parede elástica, diatérmica pela qual um dos componentes é permeável.

A variação (ou produção) de entropia será a soma das variações (ou produções) parciais devidas ao transporte de energia, volume e matéria. Devido à diferenças de temperatura há um fluxo de entropia que, como vimos (produção de entropia de interações internas), é de valor sempre positivo. Devido a diferenças de pressões nos dois compartimentos há uma expansão do compartimento de maior pressão que corresponde no balanço de entropia também a um aumento desta. Em consequência da diferença de concentração do componente permeável nos compartimentos haverá passagem deste que carrega consigo entropia; da mesma forma esse fluxo corresponde a um aumento do valor da entropia total do sistema.

Todas as três parcelas são efeitos espontâneos ; o exterior não atua, a evolução ocorre devido a condições inerentes ao sistema. A transformação inversa não ocorre espontaneamente, portanto, são transformações a que denominamos de irreversíveis. Elas somente ocorrerão no sentido inverso se houver interferência do exterior.

Os exemplos de transformações apresentados por Katchalsky são decorrentes de condições de não equilíbrio físico, diferenças de pressão, temperatura, composição. A produção de entropia é, portanto, decorrente de heterogenidades, nas propriedades físicas. Além dos efeitos decorrentes de heterogenidades pode haver um efeito devido à possibilidade de componentes do sistema transformarem-se em outros componentes, ou seja, de haver reações químicas. Elas podem ocorrer de uma forma adiabática e homogênea; tanto S_e quanto S_i' e S_i'' devido à heterogenidades, são nulos, e ainda assim serem transformações espontâneas, e, portanto, irreversíveis e devem ser também acompanhadas de produção de entropia. Para distinguirmos a parcela correspondente às reações químicas (da de heterogenidades S_i'') representaremos-la por S_i^Q .

Assim, S_i^Q é um valor sempre positivo sempre que houver uma reação química; quanto maior for seu valor, maior será a vontade termodinâmica da reação progredir.

A variação da entropia total de um sistema será portanto a soma das diversas contribuições; troca S_e , produção devido a interações internas S_i' , produção devido à heterogenidades intrínsecas S_i'' e produção devido à reações químicas S_i^Q ; para uma transformação elementar portanto:

$$dS = dS_e + dS_i' + dS_i'' + dS_i^Q \quad (\text{II.4.19})$$

onde a troca dS_e pode ser positiva, negativa ou nula e as produções dS_i' , dS_i'' e dS_i^Q são sempre positivas ou nulas:

$$S_i = \int_{\text{transf.}} dS_i = \int_{\text{transf.}} (dS_i' - dS_i'' - dS_i^Q) \geq 0 \quad (\text{II.4.20})$$

Sempre que S_i for nulo a transformação é chamada de reversível e quando for positiva é chamada de irreversível.

No presente trabalho estaremos interessados nos efeitos associados exclusivamente com a produção de entropia devido à reação química e para tal, consideraremos nas metodologias propostas que as parcelas S_i' e S_i'' sejam nulas, para tal é necessário que se considere a hipótese de que os sistemas em estudo estejam a evoluir de uma forma homogênea (em equilíbrio físico), assim:

$$dS = dS_e - dS_i^q$$

Nos casos reais os outros termos de produção de entropia também existem e podem ser relevantes, no entanto, acreditamos que em relação aos casos experimentais que nos servirão de base para comparação de resultados, os efeitos de interação interna e de heterogenidade física terão pequena influência, além de não influenciarem diretamente as equações propostas.

II.5 - O Grau de Avanço e as Funções Termodinâmicas: A Afinidade

Aqui retomamos a análise iniciada no item II.2 sobre o número de graus de liberdade necessários para a caracterização das funções termodinâmicas, após o estabelecimento do conceito de grau de avanço e do enunciado do segundo princípio.

Como vimos, ao analisarmos um sistema com dois graus de liberdade; a pressão e a temperatura, a função termodinâmica mais conveniente é a sua entalpia livre. Para um elemento de volume em uma transformação elementar temos:

$$dG = d(H - TS) = d(U + pV - TS) = dU + p dV - T dS \quad (II.5.1)$$

ou

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (II.5.2)$$

Por outro lado, sabemos do primeiro princípio da termodinâmica que a variação da energia interna dU de um sistema durante uma transformação elementar que ocorra em um dispositivo termodinâmico fechado é igual a soma de todas as interações (calor, trabalho, interação eletromagnética, etc.) entre o sistema e o exterior.

No caso em que, entre o sistema e o exterior, existam apenas interações sob a forma de calor Q e de trabalho W , o primeiro princípio escreve-se:

$$dU = dQ + dW \quad (\text{II.5.2})$$

Se a transformação for tal que as forças de pressão sejam normais e uniformes às fronteiras do sistema; ou seja, sempre que a pressão possa ser expressa por um escalar, o trabalho será dado por:

$$dW = - p \, dv \quad (\text{II.5.3})$$

Na equação (II.5.2) teremos:

$$dg = dQ + dW + p \, dv + v \, dp - T \, ds - s \, dT \quad (\text{II.5.4})$$

ou

$$dg = dQ - p \, dv + p \, dv + v \, dp - T \, ds - s \, dT \quad (\text{II.5.5})$$

e

$$dg = dQ - T \, ds + v \, dp - s \, dT \quad (\text{II.5.6})$$

mas do segundo princípio:

$$ds = ds_e + ds_i \quad (\text{II.5.7})$$

onde

$$ds_e = \frac{dQ}{T} \quad \text{ou} \quad dQ = T \, ds_e = T \, ds - T \, ds_i \quad (\text{II.5.8})$$

então

$$dG = T ds - T ds_i - T ds + v dp - s dT \quad (II.5.9)$$

ou

$$dG = v dp - s dT - T ds_i \quad (II.5.10)$$

A equação (II.5.10) é válida para qualquer transformação, inclusive as irreversíveis. Se a transformação for reversível, o termo de produção de entropia é nulo e como o sistema deve então ser homogêneo, podemos estender a equação para todo o sistema obtendo a equação já analisada (II.2.12).

Analogamente podemos escrever a variação elementar das outras funções termodinâmicas para uma transformação irreversível:

$$du = - p dv + T ds - T ds_i \quad (II.5.11)$$

$$dH = v dp + T ds - T ds_i \quad (II.5.12)$$

$$dF = - p dv - s dT - T ds_i \quad (II.5.13)$$

A diferença entre o grupo de equações (II.2.9-12) e o de equações (II.5.10-13) é unicamente o termo correspondente à produção de entropia.

Como vimos, o grau de avanço ξ é uma variável que acompanha a evolução da transformação, desse modo as propriedades que definem seu estado, (pressão e temperatura) são funções implícitas do grau de avanço. No entanto, a produção de entropia é uma grandeza da transformação e ela deve depender explicitamente dessa variável. Para tal, De Donder relacionou a produção de entropia com o grau de avanço através de uma grandeza associada à transformação à qual denominou de Afinidade da Transformação, e que representaremos por A pela equação:

$$ds_i = \frac{A}{T} d\xi \quad (II.5.14)$$

como tanto a produção de entropia quanto o grau de avanço e a temperatura são grandezas positivas, a afinidade também o será. Ela é uma grandeza que como o próprio nome diz quantifica a tendência que o sistema tem de evoluir segundo a transformação à qual se refere. Já que quanto maior for a produção de entropia, (maior será a irreversibilidade com que a transformação se dá) maior será a tendência que o sistema terá a responder a essa produção e em consequência evoluir.

Do ponto de vista prático, acreditamos que essa definição não seja particularmente útil no caso das transformações que ocorrem em consequência de interações com o exterior, pois nesses casos se, por um lado a transformação ocorrer de uma forma reversível, a afinidade deve ser nula, e se por outro lado ela ocorrer irreversivelmente haverá forçosamente heterogeneidade (não equilíbrio físico; a Temperatura não fica bem definida) que restringem a validade da equação apenas para o elemento de volume.

Se, no entanto, a transformação é irreversível, mas ocorre de uma forma homogênea (há equilíbrio físico; ou a Temperatura fica bem definida) o valor da afinidade pode ser estabelecido, após a integração da equação (II.5.14) para todo o sistema por:

$$A = T \frac{\dot{S}_1}{\dot{\xi}} \quad (\text{II.5.15})$$

ou seja, pela taxa de produção de entropia em ordem ao grau de avanço.

Substituindo-se a parcela TdS_1 pelo correspondente $Ad\xi$ nas equações (II.5.10-13) teremos:

$$\bar{d}G = V \bar{d}p - S \bar{d}T - A \bar{d}\xi \quad (\text{II.5.16})$$

$$\bar{d}U = -P \bar{d}V + T \bar{d}S - A \bar{d}\xi \quad (\text{II.5.17})$$

$$\bar{d}H = - p \bar{d}v + T \bar{d}s - A \bar{d}\xi \quad (\text{II.5.18})$$

$$\bar{d}F = - p \bar{d}v - s \bar{d}T - A \bar{d}\xi \quad (\text{II.5.19})$$

Essas equações adquirem portanto, um caráter geral para as transformações irreversíveis; se a transformação for reversível, ela é realizada sempre em equilíbrio (físico e químico) e a afinidade deve ser portanto nula (não há produção de entropia) recaindo nas equações (II.2.9-12).

A grandeza afinidade dividida pela temperatura aparece com tanta frequência nos cálculos termodinâmicos que achamos conveniente estabelecermos um símbolo para representá-la e, ainda mais, ousamos batizá-la de um nome que acreditamos traduza muito de seu significado físico; Espontaneidade da transformação e, assim:

$$e = \frac{A}{T} \quad (\text{II.5.20})$$

Salienta-se que se há homogeneidade o termo de produção devido às interações internas deve ser nulo:

$$dS_i^i = 0 \quad (\text{II.5.21})$$

e então:

$$dS_i = dS_i'' - dS_i^q \quad (\text{II.5.22})$$

Se essa transformação for tal que não ocorram reações químicas, então:

$$dS_i = dS_i'' \quad (\text{II.5.23})$$

e

$$e = \frac{A}{T} = \frac{\dot{S}_i''}{\dot{\xi}} \quad (\text{II.5.24})$$

No item anterior apresentamos um exemplo de transformação, devido à Katchalsky; no caso da transformação ser a

troca térmica entre dois subsistemas à temperaturas diferentes T_1 e T_2 com $T_1 > T_2$ e escolhendo-se como grandeza dominante a energia interna do compartimento de maior temperatura para a definição de ξ temos:

$$d\xi = dU_1 \quad (\text{II.5.25})$$

e então a produção de entropia será: (como demonstra Katchalsky)

$$dS_i'' = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = d\xi \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II.5.26})$$

onde dU_1 é a variação de energia interna do compartimento com temperatura maior; que obviamente é negativa. Desse modo:

$$e = \frac{A}{T} = \frac{\dot{S}_i''}{\dot{\xi}} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II.5.27})$$

a espontaneidade fica definida como propriedades do sistema. Para a definição da afinidade entretanto, torna-se ainda necessário estabelecer uma definição conveniente para T ; como no referido texto o autor não se preocupou com tal pormenor, preferimos não definir rigorosamente a afinidade para este exemplo.

Assim também no caso da transformação ser a equiparação de pressões entre dois subsistemas inicialmente à pressões p_1 e p_2 com $p_1 > p_2$, a grandeza dominante será o volume e a correspondente espontaneidade será:

$$e = \frac{A}{T} = \frac{\dot{S}_i''}{\dot{\xi}} = \frac{dS_i''}{dV_1} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \quad (\text{II.5.28})$$

e se $T_1 = T_2$ a afinidade será apenas o gradiente de pressões:

$$A = p_1 - p_2 \quad (\text{II.5.29})$$

No caso da transformação ser a troca de um dos componentes permeável à membrana que separa os dois subsistemas, a grandeza dominante será a massa desse componente m_i e a espontaneidade:

$$e = \frac{A}{T} = \frac{\dot{S}_i''}{\dot{\xi}} = \frac{dS_i''}{dm_i} = \left(\frac{\bar{\mu}_1}{T_1} - \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} \right) \quad (\text{II.5.30})$$

e se $T_1 = T_2 = T$:

$$A = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 \quad (\text{II.5.31})$$

onde $\bar{\mu}$ é o potencial químico do componente permeável em cada sub-sistema.

Esse exemplo demonstra bem a utilidade de se definir a variável de avanço; na realidade o sistema tem dois graus de liberdade (p e T) e, no entanto, a transformação para ser devidamente estudada ao longo da trajetória que percorre na transformação real necessita do estabelecimento de mais uma variável: a massa do componente permeável em um dos compartimentos. No entanto, utilizando-se do conceito de grau de avanço e da afinidade, as equações para as variações elementares das funções termodinâmicas podem ser escritas na forma geral para transformações irreversíveis sem formalmente ter em que aumentar seu número de graus de liberdade, ou seja, para a entalpia livre G :

$$dG = Vdp - SdT - (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2)dn_1 = Vdp - SdT - Ad\xi \quad (\text{II.5.32})$$

No item II.3 havíamos dito que a variação elementar de uma função de estado pode ser dada, no caso de uma transformação irreversível (estudaremos aqui a entalpia livre como exemplo) com dois graus de liberdade (p, T) por:

$$dG = \left(\frac{dG}{dp} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{dG}{dT} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p, T} d\xi \quad (\text{II.5.33})$$

A comparação com a equação (II.5.32) evidencia que:

$$\left(\frac{dG}{dp} \right)_{T, \xi} = V ; \quad \left(\frac{dG}{dT} \right)_{p, \xi} = -S ; \quad \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p, T} = -A = -(\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) \quad (\text{II.5.34})$$

O significado físico das duas primeiras derivadas fica agora bem compreendido; são derivadas em ordem a uma variável com a outra mantida constante, de forma que a transformação se realize reversivelmente. A última derivada é a variação elementar da grandeza considerada numa transformação em que as duas variáveis (p,T) permanecem constantes e que se faça avançar o grau de avanço; é claro que essa transformação deve ser realizada em outro dispositivo e que ainda assim deve ocorrer de uma forma irreversível. No caso, equivale a retirar-se uma amostra de um sub-sistema e colocá-la em um dispositivo que mantenha a pressão e a temperatura constantes e se faça aumentar a massa desse componente i na amostra ($d\xi = dm_i$) e assim medir-se a variação da entalpia livre e determinar o valor dessa derivada parcial.

Até aqui analisamos transformações homogêneas (pelo menos dentro de cada sub-sistema) tais que não houvesse reações químicas. O propósito de nosso trabalho é no entanto, o da análise das reações químicas unicamente. Elas podem ser analisadas como um desaparecimento de alguns componentes do sistema e o aparecimento de outros; assim, a grandeza dominante para as reações químicas deve ser também a massa de um dos componentes (que reaja) e a afinidade da reação deve portanto estar relacionada com o potencial químico.

Vamos analisar na secção seguinte sistemas em reação química mas que estejam em equilíbrio físico, de sorte que sejam válidas as relações:

$$dS_i' = 0 \quad ; \quad dS_i'' = 0 \quad ; \quad dS_i = dS_i^q \quad (II.5.35)$$

Assim, a afinidade agora passa a denominar-se Afinidade Química pois é devido exclusivamente aos efeitos de produção de entropia associados apenas à reação química:

$$\frac{A}{T} d\xi = dS_i^q \quad (II.5.36)$$

II.6 - Reações Químicas e Graus de Liberdade

Um sistema composto por uma mistura de gases em condições que não haja reação química entre seus constituintes, tem dois graus de liberdades e fica definido pelas variáveis independentes (p,T); tanto a massa total, quanto a massa de cada constituinte permanece constante.

Alteradas as condições de pressão e temperatura, cada constituinte c_i do sistema pode entrar em reação química. Embora a massa total, expressa em gramas, permaneça constante, começa a haver variação da massa m_i de cada constituinte que entre em reação.

Sendo m o número de constituintes presentes no sistema no momento em que começa a ocorrer a reação química, ele, pode aparentar, passar a ter $m+2$ graus de liberdade (vide Callen(40)). Desse modo, a entalpia livre passa a ser função da massa desses componentes:

$$G = G(p, T, m_1, m_2, m_3, \dots, m_m) \quad (II.6.1)$$

Para uma variação elementar a equação fica:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_m} dn_m \quad (\text{II.6.2})$$

mas como se sabe a derivada parcial de G em função de n_i é denominado potencial químico $\bar{\mu}_i$, então: levando em conta (II.6.2):

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT + \bar{\mu}_1 dn_1 + \bar{\mu}_2 dn_2 + \dots + \bar{\mu}_m dn_m \\ &= Vdp - SdT + \sum_{i=1}^m \bar{\mu}_i dn_i \end{aligned} \quad (\text{II.6.3})$$

Como a massa dos componentes que desaparecem de vem ser igual à dos que são produzidos, mantida a relação com a massa molecular do constituinte, utilizaremos para as quantidades molares n_i do constituinte c_i a unidade grama-mole (gmole). Assim a equação (II.6.3) fica

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{II.6.4})$$

onde μ_i é o potencial químico molar.

Se o sistema estiver submetido à apenas uma reação química que representaremos através da equação estequiométrica:



$$\text{onde:} \quad \sum_{i=1}^m v_i c_i = 0 \quad (\text{II.6.5})$$

onde v_i é denominado coeficiente estequiométrico do componente c_i . Adotaremos valores positivos para v_i quando c_i for produto da reação considerada e valores negativos para os reagentes. Quando o componente for independente da reação, como por

exemplo um inerte, o valor de seu coeficiente estequiométrico será nulo $v_i = 0$.

Adotaremos ainda para os valores de v_i apenas números inteiros e primos entre si. Por exemplo, para a reação química de oxidação do monóxido de carbono, usualmente escrita da seguinte forma:



escreveremos:



No entanto, se a quantidade molar M_i do constituinte c_i presente no sistema puder variar apenas devido à progressão da reação química as m variáveis, correspondentes aos constituintes, devido à equação estequiométrica restringem-se de acordo com a seguinte equação de conservação:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \dots = \frac{dn_m}{v_m} \quad (\text{II.6.9})$$

a esse valor, em cada instante constante para os m componentes, De Donder deu o nome de *grau de avanço da reação química* que é então definido por:

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad (\text{II.6.10})$$

para o exemplo acima:

$$d\xi = \frac{dn}{2} \text{CO}_2 = \frac{dn}{-2} \text{CO} = \frac{dn}{-1} \text{O}_2 \quad (\text{II.6.11})$$

observa-se que para a reação considerada o valor de $d\xi$ é sempre positivo sempre que a reação avança.

Para o componente c_i , a equação fica:

$$dn_i = v_i d\xi \quad (\text{II.6.12})$$

que integrada: entre o instante inicial da reação ($t = 0$, $\xi = 0$) quando a quantidade molar do componente era n_i^0 até o grau de avanço ξ da

$$n_i - n_i^0 = v_i \xi \quad (\text{II.6.13})$$

Como vemos, a quantidade molar de cada componente poderá ser expressa em função da variável:

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (\text{II.6.14})$$

o valor de dn_i aplicado na equação (II.6.4) resulta:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i v_i d\xi \quad (\text{II.6.15})$$

como vimos o valor do grau de avanço da reação considerada é constante para o sistema, de forma que pode ser colocado em evidência:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\sum_{i=1}^m \mu_i v_i \right) d\xi \quad (\text{II.6.16})$$

a comparação dessa equação com a equação (II.5.16) integrada para todo o sistema nos leva a conclusão de que:

$$A = - \sum_{i=1}^m v_i \mu_i \quad (\text{II.6.17})$$

ou seja, dessa forma consegue-se estabelecer uma equação para a afinidade química com base nos valores do potencial químico, que para um gás perfeito é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (\text{II.6.18})$$

onde p_i é a pressão parcial do componente c_i no sistema; R a constante universal dos gases; e μ_i^0 é a entalpia livre molar

do componente c_i a uma pressão de referência de 1 atm, que é função da temperatura; então:

$$A = - \sum_{i=1}^m v_i \mu_i = - \sum_{i=1}^m v_i \mu_i - RT \sum_{i=1}^m \frac{v_i}{i} \ln p_i \quad (\text{II.6.19})$$

mas como a pressão parcial é escrita em função da fração molar:

$$p_i = x_i p \quad (\text{II.6.20})$$

então:

$$A = - \sum_{i=1}^m v_i \mu_i^O - RT \sum_{i=1}^m v_i \ln x_i p = \quad (\text{II.6.21})$$

$$= - \sum_{i=1}^m v_i \mu_i^O - RT - \sum_{i=1}^m v_i \ln p - RT \sum_{i=1}^m v_i \ln x_i \quad (\text{II.6.22})$$

os dois primeiros termos do segundo membro da equação acima são função apenas da temperatura e pressão, iremos agrupá-los e chamá-los de afinidade própria; representada pelo símbolo A_p :

$$A_p = A_p(p, T) = - \sum_{i=1}^m v_i (\mu_i^O + RT \ln p) \quad (\text{II.6.23})$$

A espontaneidade própria correspondente fica:

$$e_p = \frac{A_p}{T} \quad (\text{II.6.24})$$

o termo restante será chamado de afinidade de mistura; símbolo A_m :

$$A_m = -RT \sum_{i=1}^m v_i \ln x_i \quad (\text{II.6.25})$$

observa-se que a espontaneidade de mistura é então função da fração molar dos componentes:

$$e_m = \frac{A}{T} m = - R \sum_{i=1}^m v_i \ln x_i \quad (\text{II.6.26})$$

mas sendo a fração molar:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (\text{II.6.27})$$

onde:

$$n = \sum_{i=1}^m n_i \quad (\text{II.6.28})$$

e como vimos:

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (\text{II.6.29})$$

então

$$\begin{aligned} n &= \sum_{i=1}^m n_i = \sum_{i=1}^m (n_i^0 + v_i \xi) \\ &= \sum_{i=1}^m n_i^0 + \xi \sum_{i=1}^m v_i \end{aligned} \quad (\text{II.6.30})$$

pois ξ é constante para todos os constituintes. A massa inicial, no entanto é:

$$n^0 = \sum_{i=1}^m n_i^0 \quad (\text{II.6.31})$$

e definindo-se a variação molar da reação considerada por:

$$v = \sum_{i=1}^m v_i \quad (\text{II.6.32})$$

fica:

$$n = n^0 + v \xi \quad (\text{II.6.33})$$

então a espontaneidade de mistura será apenas função do grau de avanço:

$$e_m = e_m(\xi) = \frac{A_m}{T} = - R \sum_{i=1}^m v_i \ln \left(\frac{n_i + v_i \xi}{n^0 + v \xi} \right) \quad (\text{II.6.34})$$

a divisão de função termodinâmicas em parcelas própria e de mistura, foi inicialmente desenvolvida por De Donder. Dessa forma, a espontaneidade pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} e(p,T,\xi) &= e_p(p,T) + e_m(\xi) = \frac{A}{T}(p,T,\xi) = \\ &= \frac{A_p}{T}(p,T) + \frac{A_m}{T}(\xi) \end{aligned} \quad (\text{II.6.35})$$

O valor da espontaneidade pode ser numericamente maior, menor ou igual a zero. No entanto, fisicamente, como vimos, apenas tem significado valores não negativos; se a espontaneidade tiver valor negativo, não significa que a reação está caminhando para trás, ou seja, que o grau de avanço seja negativo, mas sim que a reação contrária que por sua vez, tem um valor positivo e tem tendência a avançar. Este aspecto pode ser melhor compreendido após analisarmos sistemas susceptíveis de reagir segundo várias reações simultâneas. No momento, portanto, o valor da espontaneidade, e também o da afinidade, podem apenas assumir valores positivos, e num caso particular serem nulas. Quando a espontaneidade atinge o valor zero diz-se que o sistema atingiu o equilíbrio. No caso da *espontaneidade química* do sistema atingir o valor nulo, este atinge o *equilíbrio químico*, assim:

$$e = \frac{A}{T} = 0 \rightarrow \text{equilíbrio químico} \quad (\text{II.6.36})$$

e dessa forma:

$$e_p(p,T) = \frac{A_p}{T} = -e_m(\xi) = -\frac{A_m}{T} \quad (\text{II.6.37})$$

ou

$$e_p(p,T) = + R \ln \prod_{i=1}^m x_{ieq}^{v_i} \quad (\text{II.6.38})$$

mas o segundo membro da equação acima é o logaritmo da *constante*

te de equilíbrio quando as frações molares são as do equilíbrio químico $x_{i,eq}$.

Assim, a espontaneidade própria está diretamente relacionada com a constante de equilíbrio através da equação:

$$e_p = \frac{A_p}{T} = + R \ln k_x \quad (II.6.39)$$

onde a constante de equilíbrio k é dada por:

$$k_x = \prod_{i=1}^m x_{i,eq}^{v_i} \quad (II.6.40)$$

Essa relação mostra que a Teoria de Equilíbrio Químico é um caso particular da Teoria da Afinidade Química; quando $A=0$ portanto devem valer as relações obtidas pela Teoria do Equilíbrio Químico.

Fora do equilíbrio químico, no entanto a Teoria do Equilíbrio Químico não se aplica; mas nessas condições a tendência espontânea de uma reação química se realizar está diretamente relacionada com a sua afinidade (ou espontaneidade) química. Esse fato levou a termodinâmicos, ligados à Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, entre eles Munster {24}, a propor uma equação para a velocidade de reação J da seguinte forma:

$$J = \frac{d\xi}{dt} = L \frac{A}{T} = L e \quad (II.6.41)$$

onde L é um coeficiente de proporcionalidade, denominado coeficiente fenomenológico, entre a derivada do grau de avanço em ordem ao tempo e a afinidade química. Em outras palavras a velocidade de reação é proporcional a espontaneidade da reação.

Salienta-se que esse resultado, como definido até aqui, deve valer apenas para casos simples de reações não catalíticas pois sendo a afinidade química dada pela equação (II.

6.35) que é válida para sistemas com dois graus de liberdade (p,T), no caso geral em que possam ocorrer efeitos catalíticos um terceiro grau de liberdade, provavelmente de natureza elétrica deverá estar sendo ativado, tornando a equação inaplicável.

De posse da equação para a velocidade de reação podemos obter uma relação para a taxa de produção de entropia em ordem ao tempo, pela combinação das equações (II.6.41) e (II.5.35-36):

$$dS_1 = \frac{A}{T} d\xi = e L e dt = e^2 L dt = \left(\frac{A}{T} \right)^2 L dt$$

ou

(II.6.42)

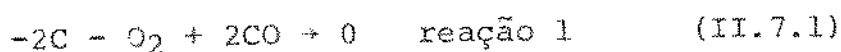
$$\frac{dS_1}{dt} = L e^2 = L \left(\frac{A}{T} \right)^2$$

(II.6.43)

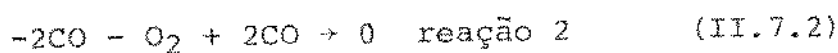
Os coeficientes fenomenológicos podem ser função, por sua vez de uma série de variáveis, inclusive do valor da espontaneidade de outras reações químicas a que o sistema possa eventualmente estar submetido. Antes de se prosseguir na análise dos coeficientes fenomenológicos, vamos desenvolver o estudo de sistemas com reações químicas simultâneas.

II.7- Reações Químicas Simultâneas

Se um sistema é susceptível de reagir segundo duas ou mais reações químicas simultaneamente, a massa de um de seus constituintes pode ser função do grau de avanço de cada reação. Por exemplo, se formos analisar um sistema composto de carbono e oxigênio, no qual possam ocorrer as seguintes reações:



e



cada reação química pode agora ser definida por um grau de avanço:

$$d \xi_1 = \frac{dn}{-2} C ; \quad v_C = -2 \quad (\text{II.7.3})$$

e

$$d \xi_2 = \frac{dn}{2} \text{CO}_2 ; \quad v_{\text{CO}_2} = 2 \quad (\text{II.7.4})$$

a quantidade molar do monóxido de carbono é função dos dois graus de avanço definidos:

$$dn_{\text{CO}} = + 2 d \xi_1 - 2 d \xi_2 \quad (\text{II.7.5})$$

onde:

$$v_{\text{CO}} = +2 \quad \text{para a reação 1}$$

e

$$v_{\text{CO}} = -2 \quad \text{para a reação 2}$$

A definição de ξ para uma determinada reação deve escolher um constituinte que a caracteriza perfeitamente. Adotando-se um índice j para os valores do grau de avanço e dos coeficientes estequiométricos, a massa de cada constituinte pode ser dada para um conjunto de r reações por:

$$dn_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} d \xi_j \quad (\text{II.7.6})$$

cuja integração fornece:

$$n_i = n_i^0 = \sum_{j=1}^r v_{ij} \xi_j \quad (\text{II.7.7})$$

Para cada reação deve haver uma velocidade de reação dada por:

$$J_j = \frac{d \xi_j}{dt} = \sum_j v_j e_j \quad (\text{II.7.8})$$

Esse resultado é válido apenas para o caso das r reações serem não acopladas, ou seja, para o caso em que o avanço da reação j seja proporcional apenas à sua espontaneidade. No caso geral, em que as reações sejam acopladas, o avanço da reação j pode ser função das espontaneidades das outras $(r-1)$ reações também. Esse caso será analisado no item V.

O tempo físico t , no entanto, independe da reação química considerada, ele pode então ser escrito em função dos graus de avanço elementares de duas reações quaisquer j e m :

$$dt = \frac{d\xi_j}{e_j L_j} = \frac{d\xi_m}{e_m L_m} \quad (\text{II.7.9})$$

como a temperatura é uniforme no sistema, a relação entre os graus de avanço pode ser dada também pelas afinidades:

$$\frac{d\xi_j}{L_j A_j} = \frac{d\xi_m}{L_m A_m} \quad (\text{II.7.10})$$

Há dessa forma uma constante para todos os graus de avanço que nos permitem propor a definição de um grau de avanço para o sistema como um todo, ao qual denominaremos grau de avanço equivalente e representaremos por ξ_* : assim, como vimos a produção de entropia devido a uma reação química é:

$$dS_{ij} = \frac{A_j}{T} d\xi_j = \left(\frac{A_j}{T} \right)^2 L_j dt \quad (\text{II.7.11})$$

A produção de entropia para o sistema global deve ser a soma das produções de entropia devido à cada reação química:

$$\begin{aligned} dS_i &= \sum_{j=1}^r dS_{ij} = \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} d\xi_j = \\ &= \sum_{j=1}^r \left(\frac{A_j}{T} \right)^2 L_j dt \end{aligned} \quad (\text{II.7.12})$$

Por outro lado a produção de entropia devido ao conjunto de reações deve ser proporcional à afinidade global desse conjunto de reações A_* :

$$dS_i = \frac{A_*}{T} d\xi_* = L_* \left(\frac{A_*}{T} \right)^2 dt \quad (\text{II.7.13})$$

sendo:

$$d\xi_* = L_* \frac{A_*}{T} dt \quad (\text{II.7.14})$$

da combinação das equações (II.7.12-13) tiramos:

$$A_* d\xi_* = \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j \quad (\text{II.7.15})$$

ou

$$d\xi_* = \frac{\sum_{j=1}^r A_j d\xi_j}{A_*} \quad (\text{II.7.16})$$

Se a reação global puder ser escrita como a soma das r reações químicas, a afinidade global será também a soma das afinidades químicas individuais, então:

$$d\xi_* = \frac{\sum_{j=1}^r A_j d\xi_j}{\sum_{j=1}^r A_j} \quad (\text{II.7.17})$$

onde A_* foi substituído por:

$$A_* = \sum_{j=1}^r A_j \quad (\text{II.7.18})$$

e nesse caso:

$$L_* = \frac{\sum_{j=1}^r (A_j)^2 L_j}{\left(\sum_{j=1}^r A_j \right)^2} \quad (\text{II.7.19})$$

Assim, fica claro que a única exigência para a completa definição da evolução do sistema segundo um conjunto

de reações químicas não acoplado é o conhecimento dos coeficientes fenomenológicos:

$$L_1, L_2, L_3, L_4, \dots, L_r \quad (\text{II.7.20})$$

Algumas hipóteses sempre podem ser feitas sobre esses coeficientes. Uma discussão mais ampla será desenvolvida no item sobre reações acopladas. O objetivo de nosso trabalho é o de se estabelecer metodologia de cálculo, com base na teoria apresentada da evolução de sistemas. Assim, do fato do coeficiente fenomenológico pode tomar a princípio qualquer valor, já que até o momento não há informações e estudos suficientes para poder determiná-lo, faremos a hipótese de que eles sejam constantes e iguais à unidade; se no entanto, algum valor ou função diferente lhe quiser ser atribuído, não invalidará o trabalho proposto, será apenas uma questão de incluir essa alteração na metodologia a ser apresentada. Dessa forma então os graus de avanço de cada reação química devem manter uma relação proporcional à sua afinidade:

$$\frac{d \xi_j}{A_j} = \frac{d \xi_m}{A_m} = \frac{d \xi_*}{A_*} \quad (\text{II.7.21})$$

e o coeficiente fenomenológico global:

$$L_* = \frac{\sum_{j=1}^r A_j^2}{\left(\sum_{j=1}^r A_j \right)^2} \quad (\text{II.7.22})$$

Essa equação na verdade não será de muito interesse para a nossa metodologia que se propõe apenas a descrever a evolução do sistema ao longo do tempo termodinâmico ξ e não ao longo do tempo físico t . Em outras palavras, não estamos interessados nos efeitos cinéticos da evolução, apenas em determinar a relação de composição que os vários constituintes assumem ao longo da transformação.

Assim para a nossa metodologia interessará apenas a relação entre os graus de avanço e as afinidades para as várias reações, eq. (II.7.10); apenas a critério de acompanhamento da transformação global e traçados de diagramas utilizaremos também a variável grau de avanço equivalente.

II.8 - A Afinidade Química ; Função das Variáveis Independentes

Como vimos, a afinidade química pode ser expressa como a soma de dois termos, a afinidade própria e a de mistura. A afinidade própria é apenas função da pressão e da temperatura e sua variação com a temperatura pode ser expressa por:

$$\frac{A_p}{T} = \frac{A_p^S}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{R_{pT}}{T^2} dT \quad (\text{II.8.1})$$

onde R_{pT} é o coeficiente térmico de irreversibilidade cuja variação com a temperatura por sua vez é:

$$R_{pT} = R_{pT}^S + \int_{T_S}^T \left[\sum_i \nu_i c_{pi} \right] dT \quad (\text{II.8.2})$$

onde c_{pi} é o calor específico do constituinte i do sistema.

Dessa forma, a afinidade própria tem uma variação com a temperatura, em geral monotônica. Para ilustrar tal fato apresentamos na figura (1) a variação da afinidade própria com a temperatura da reação de oxidação do monóxido de carbono, que para a temperatura de $T_S = 298 \text{ K}$ vale $A_p^S = 123,0 \text{ cal/K}$.

A variação da afinidade própria com a pressão, por sua vez, é dada por:

$$A_p = A_{p0} - \nu RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.8.3})$$

No presente trabalho, os casos estudados serão sempre à pressão constante de modo que essa equação será utilizada apenas para correção dos valores da afinidade própria.

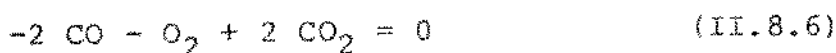
A parcela correspondente à afinidade de mistura é dada por:

$$A_m = -RT \ln \prod_{i=1}^m x_i^{v_i} = -RT \sum_{i=1}^m v_i \ln \frac{n_i}{n} \quad (\text{II.8.4})$$

ou como função explícita do grau de avanço:

$$A_m = -RT \sum_{i=1}^m v_i \ln \left(\frac{n_i^0 + v_i \xi}{n_0 + v \xi} \right) \quad (\text{II.8.5})$$

Essa equação aplicada à oxidação do monóxido de carbono:



em que $v_{\text{CO}} = -2$; $v_{\text{O}_2} = -1$; $v_{\text{CO}_2} = 2$ e com condições iniciais:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}}^0 &= 2 \text{ moles} ; n_{\text{O}_2}^0 = 1 \text{ mole} ; \\ n_{\text{CO}_2}^0 &= 0 \text{ mole} ; n^0 = 3 \text{ moles} \end{aligned} \quad (\text{II.8.7})$$

fornece uma condição de ξ normalizado entre zero, para o estado inicial, e um, para o estado de conversão completa (na verdade esse estado nunca é realmente atingido).

Com essas condições iniciais a afinidade para $\xi = 0$ fica:

$$A_m(\xi = 0) = -RT \ln \frac{(n_{\text{CO}_2}^0)^2 n^0}{(n_{\text{CO}}^0)^2 n_{\text{O}_2}^0} = -RT \ln 0 + \infty \quad (\text{II.8.8})$$

o que aparenta uma inconsistência; na realidade o que ocorre é

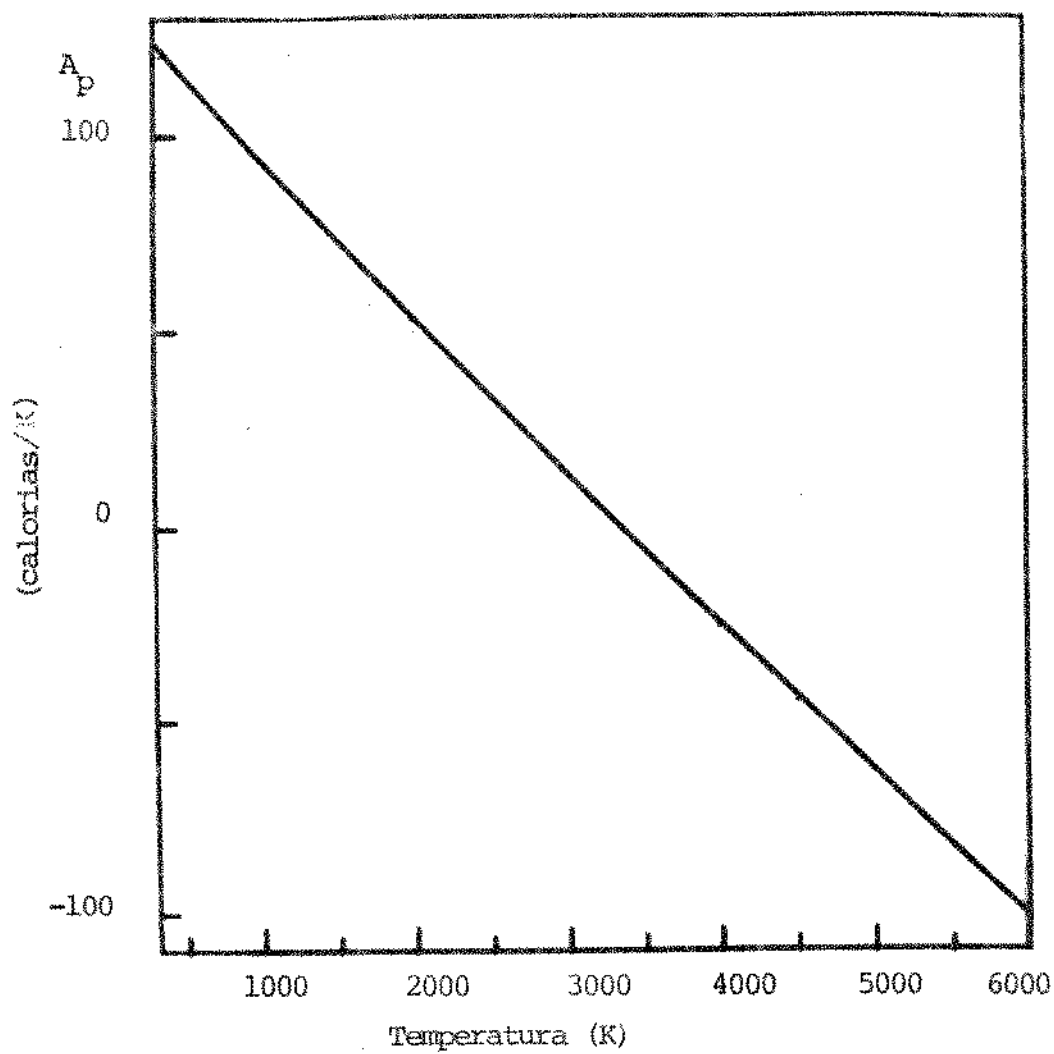


Figura 1 - A variação da afinidade própria com a temperatura para a reação: $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

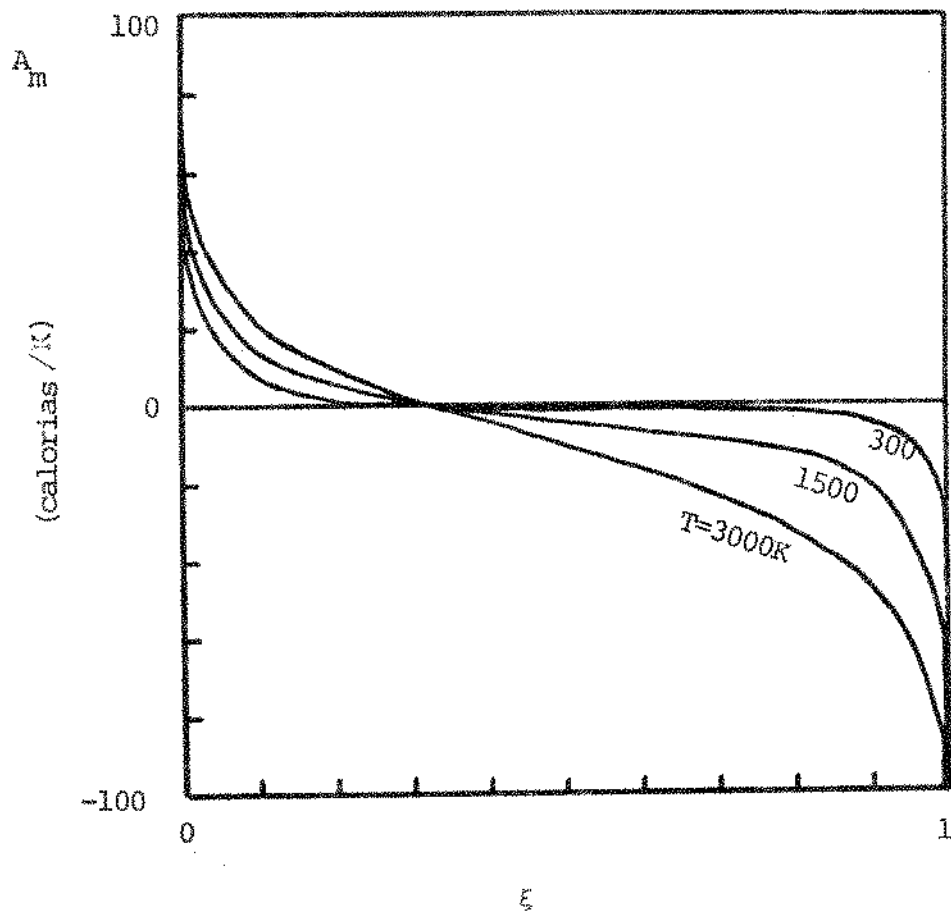


Figura 2 - A variação da afinidade de mistura com o grau de avanço para a reação: $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$

que deve haver na condição inicial, sempre uma quantidade de produtos, por menor que seja, fazendo com que o valor da afinidade seja alto, porém finito. Da mesma forma, para um estado final de conversão completa a afinidade fica:

$$A_m (\xi = 1) = -RT \ln \left(\frac{1}{0} \right) \rightarrow -\infty \quad (\text{II.8.9})$$

A afinidade de mistura é nula quando:

$$A_m = 0 \rightarrow \prod_{i=1}^m x_i^{v_i} = \prod_{i=1}^m \left(\frac{n_i}{n} \right)^{v_i} = 1 \quad (\text{II.8.10})$$

assim, considerando que:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= n^0_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}_2} \xi = 0 + 2 \xi \\ n_{\text{CO}} &= n^0_{\text{CO}} + v_{\text{CO}} \xi = 2 - 2 \xi \\ n_{\text{O}_2} &= n^0_{\text{O}_2} + v_{\text{O}_2} \xi = 1 - 1 \xi \\ \hline n &= \frac{n^0 + v \xi}{3 - 1 \xi} \end{aligned} \quad (\text{II.8.11})$$

onde:

$$v = \sum_{i=1}^m v_i = -1 \quad (\text{II.8.12})$$

temos que:

$$\prod_{i=1}^m \left(\frac{n_i}{n} \right)^{v_i} = \frac{(2\xi)^2 (3 - \xi)}{(2 - 2\xi)^2 (1 - \xi)} = \frac{\xi^2 (3 - \xi)}{(1 - \xi)^3} \quad (\text{II.8.13})$$

e o valor de ξ para a afinidade de mistura nula $A_m = 0$ é:

$$\frac{\xi^2 (3 - \xi)}{(1 - \xi)^3} = 1 \Rightarrow \xi = \frac{1}{3} \quad (\text{II.8.14})$$

com essas condições de contorno estabelecidas podemos traçar a afinidade de mistura como função do grau de avanço para a reação considerada; são apresentadas na figura (2) curvas para temperatura de 300 ; 1500 e 3000 K .

A variação da afinidade química com o grau de avanço terá uma forma semelhante à da afinidade de mistura, apenas deslocada verticalmente do valor correspondente à afinidade própria. Assim, para uma transformação isotérmica a afinidade química é dada em função do grau de avanço como na figura (3).

As reações nessas condições se realizam apenas enquanto a afinidade for positiva. Assim, a evolução isotérmica a 300 K pode avançar apenas até um valor de grau de avanço de $\xi = 0,9999$, a 1500 K até um valor de $\xi = 0,9$ e a 3000 K até $\xi = 0,63$.

Esses valores nada mais são do que as condições de equilíbrio químico ($A = 0$), então:

$$A = A_p + A_m = 0 \quad (\text{II.8.15})$$

ou

$$A_p = -A_m = RT \ln \prod_{i=1}^m x_{ieq}^{\nu_i} \quad (\text{II.8.16})$$

fica clara então a relação entre a afinidade própria e a constante de equilíbrio químico; K_p definida por:

$$K_p = \prod_{i=1}^m P_{ieq}^{\nu_i} \quad (\text{II.8.17})$$

ou

$$K_p = \prod_{i=1}^m (x_{ieq} p)^{\nu_i} = p^{\sum_{i=1}^m \nu_i} \prod_{i=1}^m x_{ieq}^{\nu_i} \quad (\text{II.8.18})$$

então:

$$\frac{K_p}{p^{\sum_{i=1}^m \nu_i}} = \prod_{i=1}^m x_{ieq}^{\nu_i} \quad (\text{II.8.19})$$

assim:

$$A_p = RT \ln \frac{K_p}{p^{\sum_{i=1}^m \nu_i}} = RT (\ln K_p - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln p) \quad (\text{II.8.20})$$

onde $\sum_{i=1}^m \nu_i$ é a variação molar devida à reação considerada.

Observa-se que para a comparação de valores de A_p e K_p o valor de v_i na equação (II.8.16) deve ser nulo apenas para constituintes na fase gasosa.

Como se vê na figura (3) a afinidade sempre cai monotonicamente, mas são três fases características na evolução das reações químicas que podem ser caracterizadas como a seguir:

a) fase inicial - nessa região onde $0 < \xi < 0,1$ aproximadamente a afinidade cai vertiginosamente com o grau de avanço e lentamente essa queda vai diminuindo o que evidencia as seguintes condições matemáticas:

$$\frac{dA}{d\xi} \lll 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2A}{d\xi^2} > 0 \quad (\text{II.8.21})$$

b) fase intermediária - em geral a mais longa: $0,1 < \xi < 0,9$; principalmente para temperaturas baixas, quando assume um comportamento quase linear. Aqui:

$$\frac{dA}{d\xi} \sim 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2A}{d\xi^2} \sim 0 \quad (\text{II.8.22})$$

Salienta-se que, apesar de haver um ponto de inflexão nessa região, a primeira derivada não é nunca nula; é sempre negativa.

c) fase final - a queda com o grau de avanço volta lentamente a aumentar até de novo se tornar vertiginosa:

$$\frac{dA}{d\xi} \lll 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2A}{d\xi^2} < 0 \quad (\text{II.8.23})$$

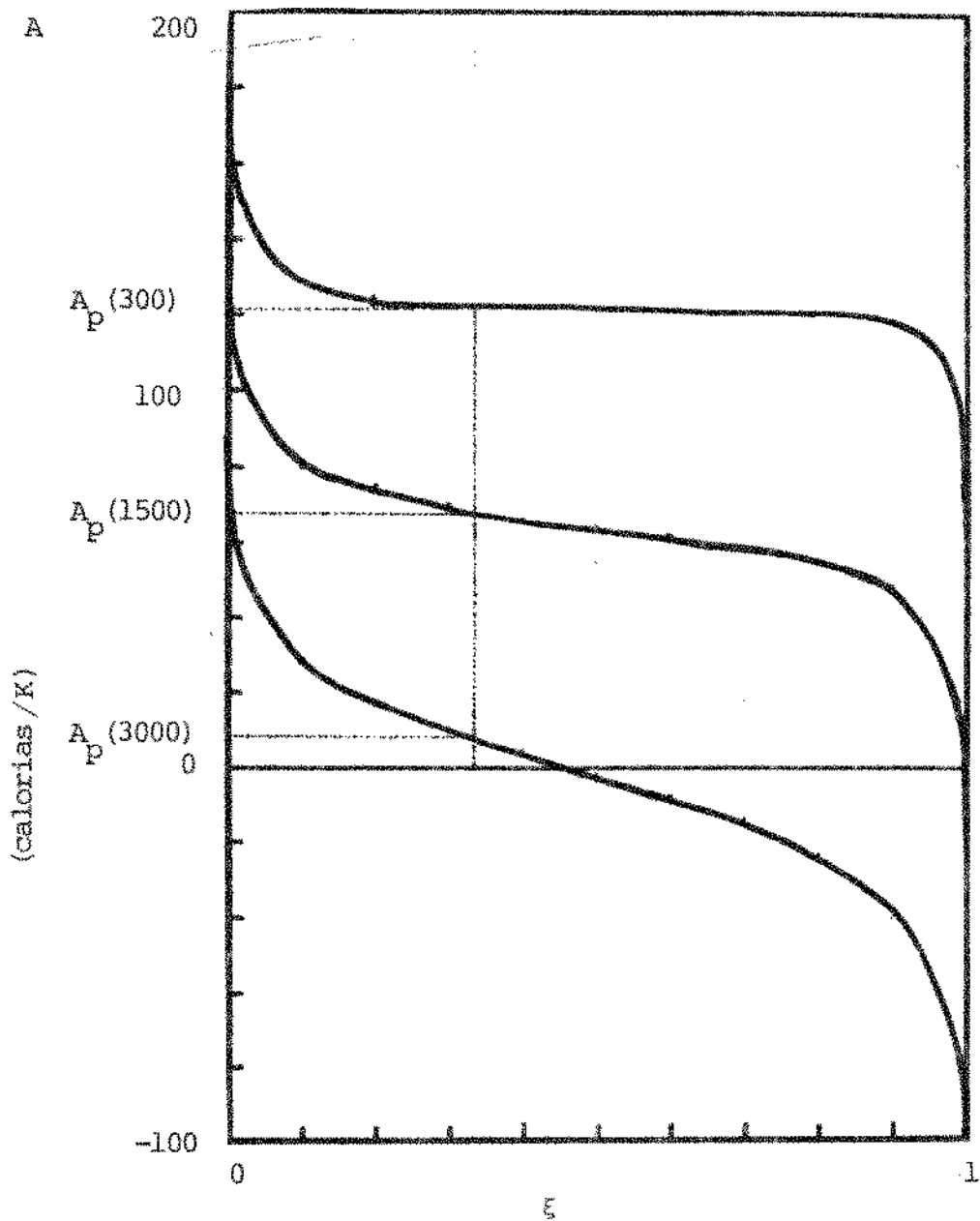


Figura 3 - A variação da afinidade química em função do grau de avanço para varias temperaturas para a reação:
 $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Quando o equilíbrio químico cai nessa região, sẽ rias dificuldades de convergência computacional surgem; uma pe quena variação no grau de avanço da ordem de, por exemplo 10^{-20} , pode acarretar em variações da afinidade da ordem de dezenas de calorias.

A metodologia proposta no presente trabalho pre tende calcular a evolução de sistemas até estados finais de equilíbrio químico. Para a evolução total, o grau de avanço varia de quase uma unidade. A evolução é calculada com avan ços gradativos da ordem de 10^{-3} de forma que em torno de 10^3 interações a evolução tenha se realizado totalmente. Ao se aproximar do equilíbrio, os avanços devem ser diminuídos para que não acarretem numa mudança de sinal no valor da afinidade. Esse controle é na verdade muito complexo devido à grande in clinação da curva nessa região, especialmente quando são consi deradas várias reações avançando simultaneamente.

Diante disso, no presente trabalho, preferimos fazer um programa que não se preocupasse tanto com o ajuste dos valores da Afinidade, mas antes com uma boa precisão com o valor do grau de avanço. Isto implica num sacrifício na exati dão dos valores de afinidade calculadas para os estados finais que são na verdade apresentados apenas como estimativa.

Em compensação, calcula-se por outra via mais so fisticada e exata, o estado final de equilíbrio químico especi ficamente. Enquanto o processo de avanços gradativos pode apresentar erros no valor da afinidade para os estados finais da ordem de dezenas de calorias, apesar de que o erro no valor do grau de avanço e, conseqüentemente, no das composições cal culadas ser menor que 10^{-3} , no processo de cálculo exato do equilíbrio químico por convergência segundo o método de Newton-Raphson, o erro no valor da afinidade pode ser especificado (no nosso caso da ordem de 10^{-1}). Os dois resultados são en tão apresentados, e como pode se verificar (secção IV.1, p.107) as composições não diferem significativamente quando calculadas por uma via ou outra.

II.9 - A Afinidade Química Função de vários Graus de Avanço

Quando um sistema é susceptível de reagir segundo um conjunto de n reações, simultaneamente, podem ser definidas r variáveis de grau de avanço e r afinidades químicas. Para uma reação j temos:

$$A_j = A_{pj} - RT \ln \prod_{i=1}^m \left(\frac{n_i}{n} \right)^{v_{ij}} \quad (\text{II.9.1})$$

onde v_{ij} é o coeficiente estequiométrico do constituinte i na reação j . Da mesma forma, a variação da quantidade molar do componente i é dada por:

$$dn_i = \sum_{h=1}^r v_{ih} d\xi_h \quad (\text{II.9.2})$$

que integrada:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{h=1}^r v_{ih} \xi_h \quad (\text{II.9.3})$$

assim:

$$A_j = A_{pj} - RT \ln \prod_{i=1}^m \left(\frac{n_i^0 + \sum_{h=1}^r v_{ih} \xi_h}{n^0 + \sum_{h=1}^r v_h \xi_h} \right)^{v_{ij}} \quad (\text{II.9.4})$$

onde

$$n^0 = \sum_{i=1}^m n_i^0 \quad \text{e} \quad v_h = \sum_{i=1}^m v_{ih} \quad (\text{II.9.5})$$

é a variação molar devido à reação j (esse valor é constante).

Como se vê, quando uma reação avança, todas as afinidades podem variar; vamos calcular a derivada da afinidade de uma reação j em ordem ao grau de avanço da reação k , mantidas a temperatura, a pressão e os outros graus de avanço constantes, ou seja:

$$\left(\frac{d A_j}{d \xi_k} \right)_{p,T,\xi_h; h \neq k} = \frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.9.6})$$

a que denominaremos de derivada parcial de A_j em relação a ξ_k .
Dessa forma:

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = \frac{\partial A_{pj}}{\partial \xi_j} + \frac{\partial A_{mj}}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.9.7})$$

mas como a afinidade própria é função apenas da temperatura e pressão:

$$A_{pj} = A_{pj}(p,T) \Rightarrow \frac{\partial A_{pj}}{\partial \xi_k} = 0 \quad (\text{II.9.8})$$

então:

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = \frac{\partial A_{mj}}{\partial \xi_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left[-RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \left(\frac{n_i}{n} \right) \right] \quad (\text{II.9.9})$$

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_k} \ln \left(\frac{n_i}{n} \right) \quad (\text{II.9.10})$$

onde n_i e n são funções de ξ_k portanto:

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{n_i}{n} \right) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left(\frac{n_i}{n} \right) \quad (\text{II.9.11})$$

analisando a parcela a derivar separadamente temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left(\frac{n_i}{n} \right) &= \frac{1}{n} \frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} + n_i \frac{\partial}{\partial \xi_k} n^{-1} = \\ &= \frac{1}{n} \frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} - \frac{n_i}{n^2} \frac{\partial n}{\partial \xi_k} \end{aligned} \quad (\text{II.9.12})$$

mas:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} &= \frac{\partial}{\partial \xi_k} (n_i^0 + \sum_{h=1}^r v_{ih} \xi_h) = \\ &= \frac{\partial n_i^0}{\partial \xi_k} + \sum_{h=1}^r v_{ih} \frac{\partial \xi_h}{\partial \xi_k}\end{aligned}\quad (\text{II.9.13})$$

mas:

$$\frac{\partial n_i^0}{\partial \xi_k} = 0 \quad (\text{II.9.14})$$

e

$$\frac{\partial \xi_h}{\partial \xi_k} = \begin{cases} 0 & p/h \neq k \\ 1 & p/h = k \end{cases} \quad (\text{II.9.15})$$

então,

$$\frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} = \sum_{h=1}^r v_{ij} \begin{cases} 0 & p/h \neq k \\ 1 & p/h = k \end{cases} = v_{ik} \quad (\text{II.9.16})$$

analogamente,

$$\frac{\partial n}{\partial \xi_k} = v_k = \sum_{i=1}^r v_{ik} \quad (\text{II.9.17})$$

assim,

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} \left(\frac{n_i}{n} \right) = \frac{v_{ik}}{n} - \frac{n_i}{n^2} v_k \quad (\text{II.9.18})$$

e,

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = - RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \frac{n}{n_i} \left(\frac{v_{ik}}{n} - \frac{n_i}{n^2} v_k \right) \quad (\text{II.9.19})$$

ou

$$\boxed{\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = - RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{v_{ik}}{n_i} - \frac{v_k}{n} \right)}$$

(II.9.20)

da mesma forma a derivada da espontaneidade é:

$$\frac{\partial e_j}{\partial \xi_k} = -R \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{v_{ik}}{n_i} - \frac{v_k}{n} \right) \quad (\text{II.9.21})$$

no caso particular em que $v_k = 0$ ou mais genericamente quando n for constante

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_k} = -RT \sum_{i=1}^m \frac{v_{ij} v_{ik}}{n_i} \quad (\text{II.9.22})$$

no caso da derivada da afinidade da reação j em ordem ao seu grau de avanço temos:

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_j} = -RT \sum_{i=1}^m \left(\frac{v_{ij}^2}{n_i} - \frac{v_{ij} v_j}{n} \right) \quad (\text{II.9.23})$$

se $v_j = 0$ ou n constante;

$$\frac{\partial A_j}{\partial \xi_j} = -RT \sum_{i=1}^m \frac{v_{ij}^2}{n_i} \quad (\text{II.9.24})$$

Com relação à segunda derivada:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 A_j}{\partial \xi_k^2} &= -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left(\frac{v_{ik}}{n_i} - \frac{v_k}{n} \right) = \\ &= -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(v_{ik} \frac{\partial n_i^{-1}}{\partial \xi_k} - v_k \frac{\partial n^{-1}}{\partial \xi_k} \right) = \\ &= -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(-\frac{v_{ik}}{n_i^2} \frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} + \frac{v_k}{n^2} \frac{\partial n}{\partial \xi_k} \right) = \\ &= -RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(-\frac{v_{ik}}{n^2} v_{ik} + \frac{v_k}{n^2} v_k \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 A_j}{\partial \xi_k^2} = RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{v_{ik}^2}{n_i^2} - \frac{v_k^2}{n^2} \right)$$

(II.9.25)

Uma generalização pode ser feita para a derivada de ordem s:

$$\frac{\partial^s A_j}{\partial \xi_k^s} = (-1)^s RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left[\left(\frac{v_{ik}}{n_i} \right)^s - \left(\frac{v_k}{n} \right)^s \right]$$

(II.9.26)

Para a segunda derivada da afinidade da reação j em ordem ao seu grau de avanço temos:

$$\frac{\partial^2 A_j}{\partial \xi_j^2} = RT \sum_{i=1}^m v_{ij} \left[\left(\frac{v_{ij}}{n_i} \right)^2 - \left(\frac{v_j}{n} \right)^2 \right]$$

(II.9.27)

III - METODOLOGIA DE CÁLCULO

III.1 - Introdução: Limitações e Hipóteses Restritivas

Com base nos conceitos apresentados anteriormente estamos em condições de desenvolver uma metodologia para o cálculo da evolução de sistemas constituídos por compostos químicos que sejam susceptíveis de reagir segundo uma ou mais reações químicas simultâneas. O mecanismo de reações pode ser tanto consecutivo, quanto paralelo ou série-paralelo.

Para evitar-se complicações exageradas de ordem computacional, a validade do programa de computador será apenas para sistemas compostos de constituintes gasosos, tanto reagentes quanto produtos, e inertes. Assumiremos também que esses constituintes comportam-se como gases perfeitos na faixa de aplicação da metodologia.

Outro ponto importante é a imposição da metodologia de homogeneidade de propriedades no sistema; em outras palavras assumiremos que os estados inicial, final e todos os outros estados intermediários da transformação sejam de equilíbrio físico. Assim as propriedades do sistema devem ser as mesmas em todos os elementos de volume do sistema e bem conhecidas. Qualquer sistema físico real não tem obviamente essas condições estabelecidas, no entanto se for possível determina-se valores médios dentro do sistema para essas propriedades e a metodologia pode ser aplicada para o sistema como um todo, incorrendo obviamente em um erro sistemático.

III.2 - Equações Fenomenológicas: A Evolução Por Passos

Essas equações serão a base da metodologia; a progressão de cada reação j é definida pela variável correspondente de grau de avanço $d\xi_j$ que são na sua forma mais geral proporção

nais às afinidades químicas de todas as reações a que o sistema se submete:

$$d\xi_j = \sum_{K=1}^r L_j K \frac{A_K}{T} dt \quad (\text{III.2.1})$$

No nosso caso analisaremos mecanismos de reações químicas que sejam desacopladas, dessa forma o avanço correspondente à j -ésima reação é proporcional apenas à sua afinidade:

$$d\xi_j = L_j \frac{A_j}{T} dt \quad (\text{III.2.2})$$

Como vimos, necessitamos definir os valores dos coeficientes fenomenológicos, mas para a nossa metodologia adotaremos para esses coeficientes a relação:

$$L_j = L_K \quad (\text{III.2.3})$$

Desta forma é estabelecida uma proporcionalidade entre os vários graus de avanço:

$$\frac{d\xi_j}{A_j} = \frac{d\xi_K}{A_K} \quad (\text{III.2.4})$$

que é a equação básica para o cálculo dos graus de avanço.

A metodologia após definido o sistema e o conjunto de reações químicas principia por estabelecer as condições iniciais de massa, pressão e temperatura. Conhecido o estado inicial é possível calcular as afinidades das várias reações químicas.

Calculadas as afinidades das várias reações procede-se à determinação daquela que tiver o maior valor a que denotaremos por A_0 . Para essa reação (0) o avanço será o maior de todos, portanto lhe é imposto um valor limite pré determinado

$d\xi_0$, no nosso caso esse valor situa-se em torno de:

$$0,0001 \leq d\xi_0 \leq 0,01 \quad (\text{III.2.5})$$

Assim, definido o valor do máximo avanço, pode-se calcular os outros por:

$$d\xi_j = \frac{A_j}{A_0} d\xi_0 \quad (\text{III.2.6})$$

Determinados os avanços procede-se à definição de um novo estado para o sistema alterando-se as composições de cada constituinte segundo a equação (II.9.2).

$$dn_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} d\xi_j \quad (\text{III.2.7})$$

Os avanços efetuados podem acarretar em mudanças de propriedades tais como pressão e temperatura para o novo estado definido, estas propriedades são então corrigidas.

Para o novo estado são calculadas as novas afinidades, determinada a reação de maior afinidade e efetuados novos avanços com base nesses novos valores. Assim prossegue o processo sucessivo até que os valores de afinidades de todas as reações químicas se tornem nulos.

A cada passo de cálculo da evolução é também calculado o valor do grau de avanço equivalente dado pela equação (II.2.6). O armazenamento das informações de composição, temperatura, pressão, etc, permite que se criem tabelas dessas propriedades em função do grau de avanço equivalente ao final do processo.

A metodologia, por não estabelecer valores para os coeficientes fenomenológicos, não nos permite definir as composições dos componentes em função do tempo físico. No entanto uma

informação de muita importância para o estudo das reações químicas é obtida: as relações de composição entre os componentes do sistema. Essa informação tão somente, permite avaliar a viabilidade termodinâmica de um mecanismo proposto, além de permitir, com base apenas em dados termodinâmicos, calores específicos, entalpias e entalpias livres de formação, prever os níveis de concentração que podem atingir os constituintes de um sistema de reação.

III.3 - O Programa de Computação

Com o objetivo de viabilizar o cálculo da evolução de sistemas de reações químicas com base na metodologia exposta no item (III.2) foi desenvolvido um programa de computação em linguagem FORTRAN.

O computador utilizado foi um BURROUGHS B6900 do Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo (CCE).

Nesse sistema de operação o programa em FORTRAN é arquivado em disco sob uma rubrica tipo FONTE. Outro arquivo, também em disco escrito em uma linguagem de trabalho denominada Work Flow Language (WFL) é utilizado para inicializar o programa Fonte e conectá-lo com outros arquivos de leitura de dados necessários para seu processamento.

Uma cópia do arquivo do programa em Fortran é anexada no apêndice (A.I) sob o título de ANTUNHA/FONTE/AVANÇO. No apêndice (A.II) são apresentadas cópias dos arquivos em linguagem de operação WFL denominados genericamente por ANTUNHA /JOB/ x/y onde x é um nome correspondente à reação química global considerada e y é um número correspondente ao mecanismo proposto para essa reação. Nesses arquivos tipo JOB são fornecidas informações específicas sobre o sistema e o conjunto de reações a ser estudado.

As propriedades termodinâmicas: calor específico, afinidade própria standard, coeficiente térmico de irreversibilidade (calor de reação) e peso molecular são fornecidas por outro arquivo do tipo DATA apresentado no apêndice (A.III) sob o título ANTUNHA/DATA/JANAF, onde contém dados retirados de Janaf Thermochemical Tables (41). Outro arquivo tipo DATA é apresentado no apêndice (A.IV) onde estão relacionados os títulos dos gráficos utilizados para apresentação de resultados.

Os arquivos tipo DATA e JOB são de importância para a metodologia proposta e são relativamente auto explicativos. Assim passaremos agora à descrição do programa FONTE. Para tal utilizaremos um diagrama de blocos simplificado apresentado na figura (4). Ele é composto de 10 blocos que serão analisados individualmente.

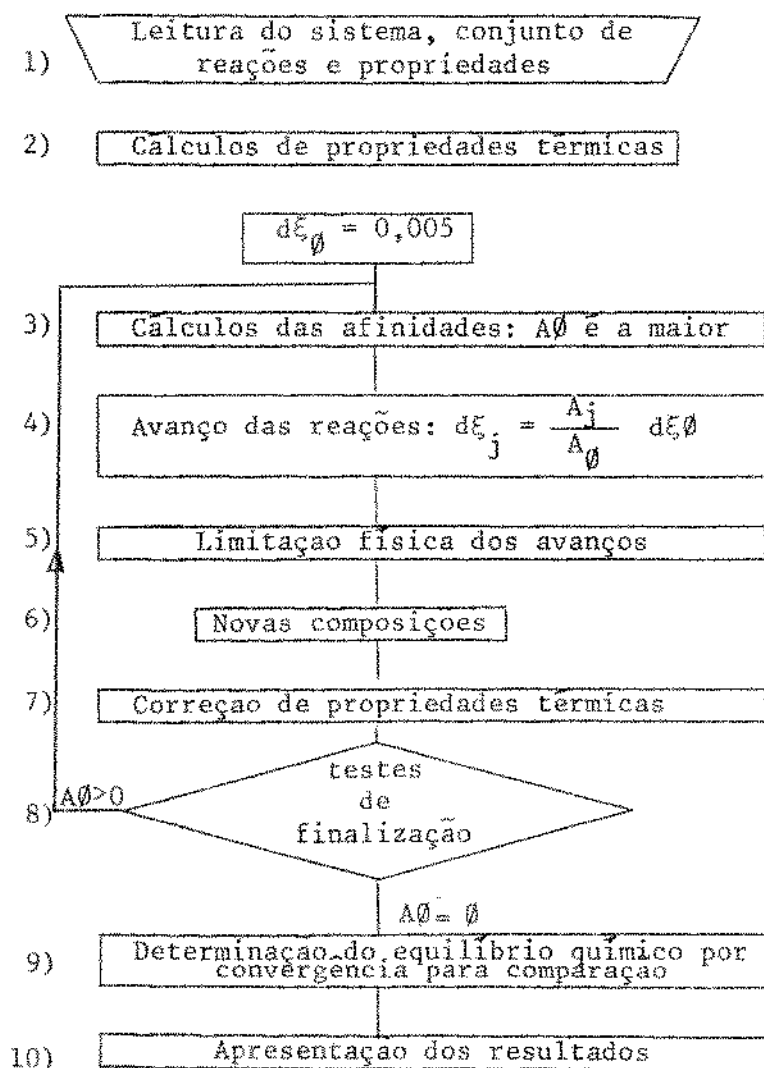


Figura 4 - Diagrama de blocos para o programa desenvolvido.

1) *Leitura do sistema e do conjunto de reações.*

São lidas no FILE 5, que corresponde ao conjunto DATA do arquivo JOB inicializador preliminarmente as seguintes variáveis:

TEMP: temperatura inicial do sistema (K)
PEF : pressão inicial do sistema (atm)
NTR : número total de reações químicas a que o sistema é submetido
NC : número de constituintes do sistema
TRx : um nome (ADIABATICA ou ISOTÉRMICA) correspondente às duas possíveis formas de evolução que o programa pode calcular

Além de outras variáveis de impressão de resultados e controle de informações definidas no anexo (A.III).

O programa passa então a ler a fórmula química dos constituintes (FILE 5), o estado X (gás, líquido, sólido), a massa inicial (moles) e os coeficientes estequiométricos das NTR reações.

Sempre que a massa inicial de um constituinte for nula é no entanto adotado um valor formal, bem pequeno, para o nosso caso é de 10^{-40} , para que se evitem dificuldades nos cálculos posteriores de logaritmos das massas. Também devido às dificuldades de convergências (secção II.9) é adotada a dupla precisão no programa para que se possa calcular massas de ordem de grandeza menores que 10^{-50} . Esta imposição é restrita apenas às variáveis iniciadas com a letra Q através do comando IMPLICIT REAL*8 (Q), removido esse comando, a imposição desaparece (é necessário também alterar funções específicas para dupla precisão como o DLOG).

Com a fórmula química do constituinte o programa

procura em outro arquivo de dados (FILE 22) as correspondentes propriedades termodinâmicas onde lê valores de espontaneidade própria standard APSG, entalpia RG° e calores específicos CPC em função da temperatura.

2) Cálculo de propriedades térmicas.

Os calores de reação são calculados com base nos valores de RG° e para cada reação é calculada a variação deles com a temperatura por integração numérica da equação:

$$R_{PTj} = R_{PTj}^S + \int_{T_S}^T \sum v_{ij} c_{p_i} dT \quad (\text{III.3.1})$$

Os valores para temperaturas de 300 até 5000K de 100 em 100K são então armazenados em uma matriz RPT (x,y) x identifica a reação química e y a temperatura correspondente. O valor do calor de reação standard R_{PTj}^S (pressão de 1 atm e temperatura de 298K) é armazenado em RPT(x,1).

As espontaneidades próprias, funções de temperatura, são também armazenadas em uma matriz APST (x,y) e calculadas por:

$$e_{pj} = \frac{A_{pj}}{T} = \frac{A_{pj}^S}{T_S} + R_p^S \left(-\frac{1}{T_S} + \frac{1}{T_j} \right) + \int_{T_S}^T \frac{\sum v_{ij} c_{p_i} dT}{T^2} \quad (\text{III.3.2})$$

Esses cálculos foram preliminares ao avanço da evolução, é então definido um avanço elementar da ordem de 0,005 para que se possa calcular as novas massas dos constituintes. Como cada reação deve avançar de valores diferentes, proporcionais às duas afinidades. Esse valor será então minimizado para cada reação.

3) Cálculo das afinidades químicas.

Definidas a temperatura, a pressão do sistema calcula-se por interpolação o valor da espontaneidade própria. Definidas as composições calcula-se a espontaneidade de mistura dada por:

$$e_{mj} = - R \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \frac{n_i}{n} \quad (\text{III.3.3})$$

As espontaneidades químicas $e_j = e_{mj} + e_{pj}$ são armazenadas no vetor AST e é determinada a reação cujo valor de espontaneidade seja o maior $A\emptyset$, essa reação é identificada por NE.

4) Os avanços das reações.

À reação NE é imposto o avanço máximo $d\xi_0 = 0,005$ às outras é imposto um valor proporcional às suas espontaneidades

$$d\xi_j = \frac{e_j}{A\emptyset} d\xi_0 \quad (\text{III.3.4})$$

5) Limitação física dos avanços.

Os avanços calculados são discretos e referenciados a uma determinado estado. A respeito do novo estado a ser atingido ainda não há informações, como as propriedades mudam durante esse avanço, por menor que ele seja, ao final desse avanço elementar ele pode se mostrar incompatível fisicamente: afinidades negativas ou composições negativas podem ser atingidas. Para que isso não ocorra os avanços são limitados com base na mínima quantidade de reagente existente no sistema para a reação considerada.

Se o sistema estiver próximo ao equilíbrio químico, um valor do grau de avanço muito pequeno (da ordem de 10^{-5})

pode alterar muito o valor da espontaneidade (da ordem de 10^2) podendo torná-la bem negativa. Isto poderia aparentar uma inconsistência física, pois a reação pode avançar apenas de um valor $d\xi'$ no qual a espontaneidade se anula, vide figura(5).

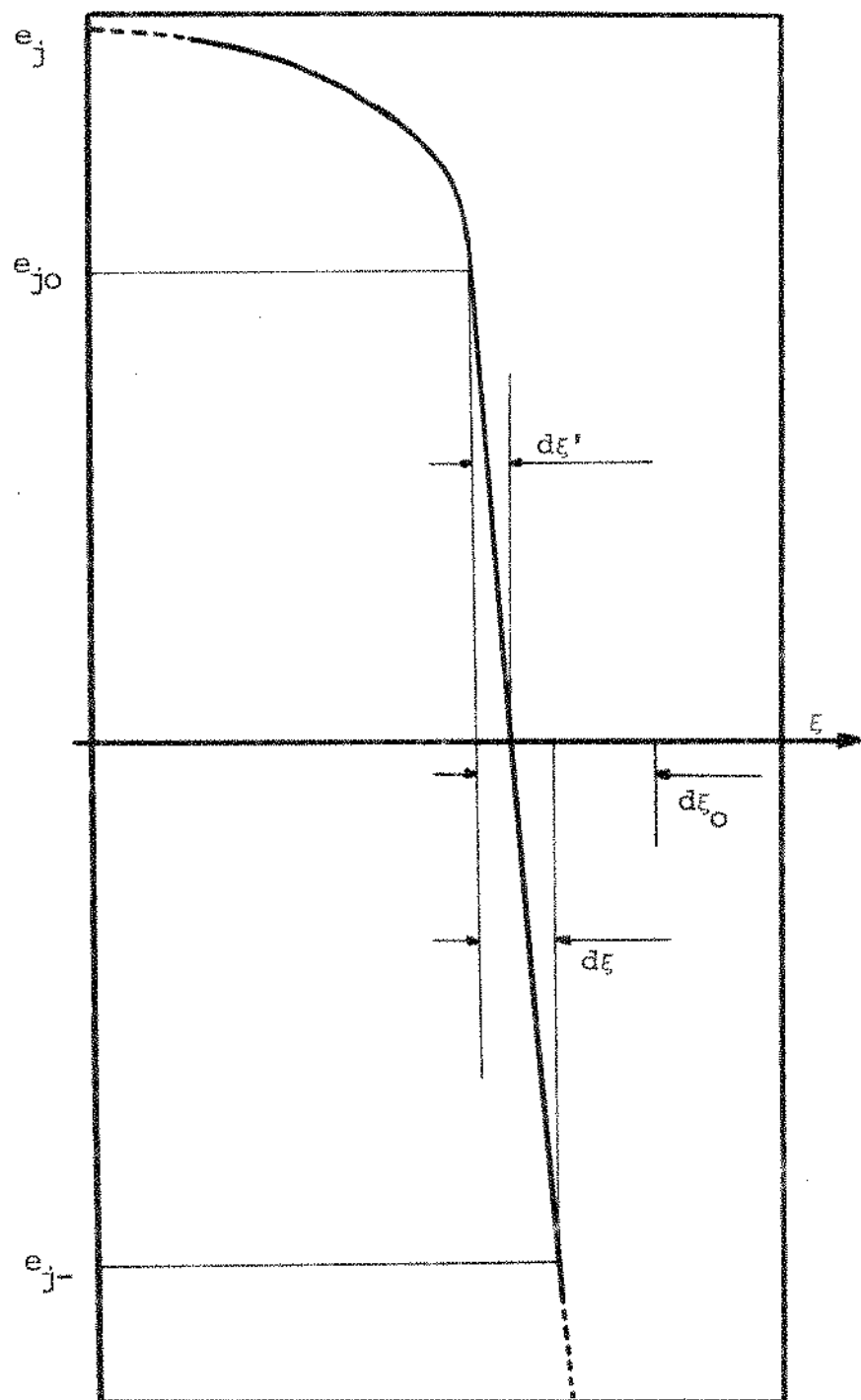


Figura 5 - A variação da espontaneidade com o grau de avanço próxima ao equilíbrio.

Isto apenas ocorre na região em que ξ é próximo do equilíbrio, fase final (item II.8c) quando a primeira derivada é muito negativa e a segunda é negativa mas quase nula. Nessas condições a curva aproxima-se de uma reta cuja equação pode ser dada por:

$$e_j = e_{j0} + \frac{\delta e_j}{\delta \xi_j} d\xi_j \quad (\text{III.3.5})$$

O avanço necessário então para que a espontaneidade de caia de um valor e_{j0} até zero d ξ " calculado pela equação (III.3.5) é dado por:

$$d\xi'' = \frac{-e_j}{\left(\frac{de_j}{d\xi_j}\right)} \quad (\text{III.3.6})$$

Este fato nos levou a realizar uma limitação no valor do avanço de cada reação da seguinte maneira; se a segunda derivada é negativa adota-se o menor dos dois valores $d\xi$ (calculado pela equação III.3.4) ou $d\xi''$ (calculado pela equação III.3.6). As derivadas são calculadas pelas equações:

$$\frac{de_j}{d\xi_j} = -R \sum_{i=1}^m \left(\frac{v_{ij}}{n_i} - \frac{v_j}{n} \right) v_{ij} \quad (\text{III.3.7})$$

$$\frac{d^2 e_j}{d\xi_j^2} = R \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{v_{ij}}{n_i} \right) - \frac{v_j}{n} \right]^2 v_{ij} \quad (\text{III.3.8})$$

Ressalve-se que quando a curva não tiver um comportamento linear e o avanço $d\xi''$ então for maior que $d\xi'$ teremos ainda assim valores negativos para a afinidade. No entanto, conseguimos dessa forma diminuir significativamente essas discrepâncias, de modo que a afinidade nunca seja extremamente negativa.

6) *Novas composições.*

Com os avanços estabelecidos calcula-se as novas quantidades molares com base na equação (II.9.2):

$$n_i(\text{novo}) = n_i(\text{antigo}) + dn_i = n_i(\text{antigo}) + \sum_{j=1}^M v_{ij} d\xi_j \quad (\text{III.3.9})$$

que são então impressas e armazenadas para apresentação dos gráficos.

7) *Correção de propriedades térmicas.*

Se a transformação é isotérmica as correções, obviamente não são necessárias, se for adiabática é calculada a variação de entalpia devido ao avanço com base no calor de reação e determinada a nova temperatura do sistema. Para um caso mais geral em que haja troca térmica de modo que a temperatura varie é necessária uma relação dessa troca com o grau de avanço equivalente, sendo possível definir essa relação ou equivalente pode-se alterar a equação de correção de temperatura para esse caso mais geral.

É então determinado o grau de avanço equivalente do novo estado e armazenado para a apresentação de resultados.

8) *Testes de finalização.*

Se a maior afinidade for um valor positivo, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio e tem condições de avançar. Uma nova interação é então realizada, o programa retorna para o item (3) e assim sucessivamente até que a maior afinidade seja nula.

É verificado também o número de interações, se

for maior do que um valor pré-fixado (por exemplo 600) o programa deve parar as interações.

Ocasionalmente após um grande número de interações o sistema pode já ter atingido uma condição de evolução quase completa, estar muito próximo ao equilíbrio, mas os avanços estão sendo minimizados ficando cada vez menores. Assim muitas interações são realizadas sem que se altere significativamente as massas dos constituintes que na verdade já são praticamente as massas correspondentes ao equilíbrio químico.

Essa dificuldade de controle de avanços na proximidade do equilíbrio se deve principalmente à forma da curva da espontaneidade em função do grau de avanço nessa região, e é tão mais grave quanto maior for o número de reações químicas envolvidas.

Para contornar essa dificuldade escolhemos convenientemente uma das reações: a que deve finalizar o mecanismo e verificamos se o seu grau de avanço está próximo da evolução completa. Se estiver (for por exemplo .999 no valor da evolução completa) as interações são interrompidas.

9. Determinação do equilíbrio por convergência para comparação.

O equilíbrio químico, como vimos pode ser calculado com base na Teoria da Afinidade Química, desenvolvemos para tal uma subrotina que, por outra via que não a de avanços sucessivos, determina essas condições.

Determinada a temperatura do estado final (item8) essa subrotina, denominada EQUICO, apresentada no item III.4, utiliza um método de convergência de Newton-Raphson para o cálculo do equilíbrio. Ela define esse estado com base em aproximações sucessivas e dessa forma consegue obter uma precisão excelente nos resultados.

Assim, enquanto que o estado calculado por avanços sucessivos pode apresentar (na região do equilíbrio químico) erros significativos no valor da espontaneidade, o cálculo via convergência pode fixar esse erro.

Os dois resultados, calculados por avanços sucessivos e por convergências, são apresentados em forma de tabela e pode-se verificar que enquanto as espontaneidades podem diferir da ordem de dezenas de calorias, as diferenças máximas nos valores das composições molares são menores que 0,0005.

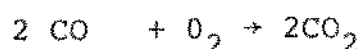
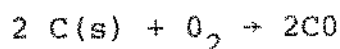
10) Apresentação de resultados.

Todas as variáveis importantes para a evolução são então apresentadas sob a forma gráfica em função do grau de avanço equivalente:

- . Temperatura x grau de avanço equivalente
- . Composições molares x grau de avanço equivalente
- . Espontaneidade químicas de cada reação x grau de avanço equivalente
- . Grau de avanço de cada reação química x grau de avanço equivalente

Para tal é utilizada a subrotina PLOTAR.

Uma listagem completa dos resultados obtidos é a seguir apresentada para o sistema de reações:

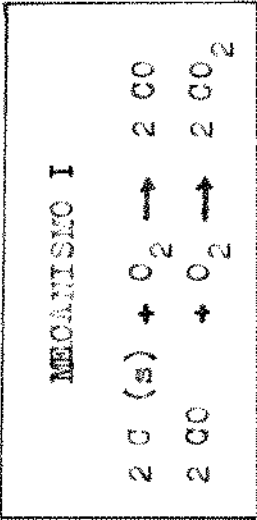


CALCULO DE COMPOSICOES DOS COMPONENTES
DE UMA REACAO HOMOGENEA E ISOTERMICA
FUNCAO DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEFS. ESTEQS. DA REACAO=		1	2	:	GLOBAL:	EPS	RPTS	PESMOL
COMP(1) O2	G (COND IN= 1.000)	-1	-1		-2 O2	0.0	0.0	32.0
COMP(2) N2	G (COND IN= 3.762)	0	0		0 N2	0.0	0.0	28.0
COMP(3) CO	G (COND IN= 0.000)	2	-2		0 CO	32.0	-26.4	28.0
COMP(4) CO2	G (COND IN= 0.000)	0	2		2 CO2	94.3	-94.1	44.0
COMP(5) C	S (COND IN= 1.000)	-2	0		-2 C	0.0	0.0	12.0
SOMA DE COEF. ESTQ. REAGENTES (NR)=		-3	-3		-4			
SOMA DE COEF. ESTQ. PRODUTOS (NP)=		2	2		2			
VARIACAO MOLAR DE CADA REACAO (NI)=		-1	-1		-2 = VARIACAO MOLAR TOTAL			
.....								

PARAMETROS DA EVOLUCAO:

TEMPERATURA INICIAL	=	1200.0	GRAUS KELVIN
PRESSAO	=	1.0	ATMOSFERAS
NUNERO DE REACDES	=	2	
NUNERO DE COMPONENTES=	5		
KSI FINAL	=	0.5	CEL
AVANCO MAXIMO	=	0.005	DEG



EXPONTANIEDADE PROPRIA DA REACAO (CAL/DEG*G.K) PRESSAO = 1.00ATM

T(K)	1	2	GLOBAL
298.0	220.02	412.63	632.65
300.0	218.84	409.60	628.44
400.0	174.88	296.80	471.68
500.0	148.59	229.02	377.61
600.0	131.07	183.82	314.89
700.0	118.53	151.54	270.07
800.0	109.09	127.34	236.43
900.0	101.72	108.54	210.26
1000.0	95.79	93.52	189.31
1100.0	90.92	81.25	172.16
1200.0	86.83	71.03	157.86
1300.0	83.36	62.40	145.76
1400.0	80.36	55.01	135.37
1500.0	77.75	48.62	126.37
1600.0	75.45	43.04	118.49
1700.0	73.41	38.13	111.54
1800.0	71.58	33.77	105.35
1900.0	69.94	29.87	99.81
2000.0	68.45	26.37	94.82
2100.0	67.10	23.21	90.31
2200.0	65.86	20.34	86.20
2300.0	64.72	17.73	82.45
2400.0	63.68	15.34	79.01
2500.0	62.70	13.14	75.85
2600.0	61.80	11.12	72.92
2700.0	60.96	9.25	70.21
2800.0	60.18	7.52	67.69
2900.0	59.44	5.91	65.35
3000.0	58.75	4.41	63.16
3100.0	58.10	3.01	61.10
3200.0	57.48	1.70	59.18
3300.0	56.90	0.47	57.37
3400.0	56.35	-0.69	55.67
3500.0	55.83	-1.77	54.06
3600.0	55.34	-2.80	52.54
3700.0	54.86	-3.77	51.10
3800.0	54.41	-4.68	49.73
3900.0	53.98	-5.55	48.43
4000.0	53.57	-6.37	47.20
4100.0	53.18	-7.15	46.03
4200.0	52.80	-7.89	44.91
4300.0	52.43	-8.60	43.84
4400.0	52.09	-9.27	42.82
4500.0	51.75	-9.91	41.84
4600.0	51.43	-10.52	40.90
4700.0	51.12	-11.11	40.01
4800.0	50.82	-11.67	39.15
4900.0	50.53	-12.21	38.32
5000.0	50.24	-12.72	37.52

COEF. TERMICO DE IRREVERSIBILIDADE DA REACAO (KCAL/DEG);

T(K)	1	2	GLOBAL
298.0	-52.83	-135.27	-188.11
300.0	-52.83	-135.28	-188.11
400.0	-52.61	-135.51	-188.12
500.0	-52.54	-135.60	-188.15
600.0	-52.61	-135.60	-188.21
700.0	-52.77	-135.53	-188.30
800.0	-52.97	-135.42	-188.40
900.0	-53.22	-135.28	-188.50
1000.0	-53.49	-135.12	-188.60
1100.0	-53.77	-134.93	-188.70
1200.0	-54.07	-134.73	-188.80
1300.0	-54.38	-134.52	-188.90
1400.0	-54.70	-134.30	-188.99
1500.0	-55.02	-134.07	-189.09
1600.0	-55.34	-133.83	-189.18
1700.0	-55.67	-133.59	-189.26
1800.0	-56.01	-133.35	-189.35
1900.0	-56.34	-133.10	-189.45
2000.0	-56.69	-132.85	-189.54
2100.0	-57.03	-132.60	-189.63
2200.0	-57.38	-132.35	-189.73
2300.0	-57.73	-132.10	-189.84
2400.0	-58.09	-131.86	-189.95
2500.0	-58.45	-131.61	-190.06
2600.0	-58.82	-131.36	-190.18
2700.0	-59.19	-131.12	-190.31
2800.0	-59.57	-130.87	-190.44
2900.0	-59.95	-130.63	-190.58
3000.0	-60.33	-130.39	-190.72
3100.0	-60.72	-130.15	-190.87
3200.0	-61.12	-129.91	-191.03
3300.0	-61.52	-129.67	-191.19
3400.0	-61.92	-129.44	-191.36
3500.0	-62.33	-129.20	-191.53
3600.0	-62.74	-128.97	-191.71
3700.0	-63.16	-128.74	-191.90
3800.0	-63.58	-128.51	-192.09
3900.0	-64.01	-128.28	-192.29
4000.0	-64.44	-128.05	-192.49
4100.0	-64.87	-127.83	-192.70
4200.0	-65.31	-127.60	-192.91
4300.0	-65.76	-127.37	-193.13
4400.0	-66.20	-127.15	-193.35
4500.0	-66.66	-126.92	-193.58
4600.0	-67.11	-126.70	-193.81
4700.0	-67.57	-126.47	-194.05
4800.0	-68.04	-126.25	-194.29
4900.0	-68.51	-126.02	-194.53
5000.0	-68.98	-125.80	-194.78

EVOLUCAO DAS REACOES EM FUNCAO DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE :

KSI* (DEO)

MASSAS EM MOLLS:

TEMPERATURA INICIAL=	1300.0 GRAUS KELVIN					
	1	2	3	4	5	
COMPONENTE:	O2	N2	CO	CO2	C	TOTAL
KSI*= 0.000	.100+01	.380+01	.100-39	.100-39	.100+01	.580+01
KSI*= 0.004	.100+01	.380+01	.100-01	.840-39	.990+00	.580+01
KSI*= 0.009	.990+00	.380+01	.250-02	.100-01	.990+00	.580+01
KSI*= 0.013	.960+00	.380+01	.730-02	.150-01	.980+00	.570+01
KSI*= 0.017	.970+00	.380+01	.120-01	.210-01	.970+00	.570+01
KSI*= 0.021	.970+00	.380+01	.160-01	.270-01	.960+00	.570+01
KSI*= 0.026	.960+00	.380+01	.200-01	.330-01	.950+00	.570+01
KSI*= 0.030	.950+00	.380+01	.240-01	.380-01	.940+00	.570+01
KSI*= 0.034	.940+00	.380+01	.280-01	.450-01	.930+00	.570+01
KSI*= 0.038	.930+00	.380+01	.320-01	.510-01	.920+00	.570+01
KSI*= 0.043	.930+00	.380+01	.360-01	.570-01	.910+00	.570+01
KSI*= 0.047	.920+00	.380+01	.400-01	.630-01	.900+00	.570+01
KSI*= 0.051	.910+00	.380+01	.430-01	.690-01	.890+00	.570+01
KSI*= 0.055	.900+00	.380+01	.470-01	.750-01	.880+00	.570+01
KSI*= 0.060	.890+00	.380+01	.510-01	.810-01	.870+00	.570+01
KSI*= 0.064	.880+00	.380+01	.550-01	.880-01	.860+00	.560+01
KSI*= 0.068	.880+00	.380+01	.580-01	.940-01	.850+00	.560+01
KSI*= 0.072	.870+00	.380+01	.620-01	.100+00	.840+00	.560+01
KSI*= 0.077	.860+00	.380+01	.660-01	.110+00	.830+00	.560+01
KSI*= 0.081	.850+00	.380+01	.700-01	.110+00	.820+00	.560+01
KSI*= 0.085	.840+00	.380+01	.730-01	.120+00	.810+00	.560+01
KSI*= 0.090	.840+00	.380+01	.770-01	.130+00	.800+00	.560+01
KSI*= 0.094	.830+00	.380+01	.800-01	.130+00	.790+00	.560+01
KSI*= 0.098	.820+00	.380+01	.840-01	.140+00	.780+00	.560+01
KSI*= 0.103	.810+00	.380+01	.880-01	.140+00	.770+00	.560+01
KSI*= 0.107	.800+00	.380+01	.910-01	.150+00	.760+00	.560+01
KSI*= 0.112	.790+00	.380+01	.950-01	.160+00	.750+00	.560+01
KSI*= 0.116	.790+00	.380+01	.980-01	.160+00	.740+00	.550+01
KSI*= 0.120	.780+00	.380+01	.100+00	.170+00	.730+00	.550+01
KSI*= 0.124	.770+00	.380+01	.110+00	.180+00	.720+00	.550+01
KSI*= 0.128	.760+00	.380+01	.110+00	.180+00	.710+00	.550+01
KSI*= 0.133	.750+00	.380+01	.110+00	.190+00	.700+00	.550+01
KSI*= 0.137	.750+00	.380+01	.120+00	.200+00	.690+00	.550+01
KSI*= 0.141	.740+00	.380+01	.120+00	.200+00	.680+00	.550+01
KSI*= 0.146	.730+00	.380+01	.120+00	.210+00	.670+00	.550+01
KSI*= 0.150	.720+00	.380+01	.130+00	.220+00	.660+00	.550+01
KSI*= 0.154	.710+00	.380+01	.130+00	.220+00	.650+00	.550+01
KSI*= 0.159	.700+00	.380+01	.130+00	.230+00	.640+00	.550+01
KSI*= 0.163	.700+00	.380+01	.140+00	.240+00	.630+00	.550+01
KSI*= 0.167	.690+00	.380+01	.140+00	.240+00	.620+00	.540+01
KSI*= 0.172	.680+00	.380+01	.140+00	.250+00	.610+00	.540+01
KSI*= 0.176	.670+00	.380+01	.150+00	.260+00	.600+00	.540+01
KSI*= 0.180	.660+00	.380+01	.150+00	.260+00	.590+00	.540+01
KSI*= 0.184	.650+00	.380+01	.150+00	.270+00	.580+00	.540+01
KSI*= 0.189	.650+00	.380+01	.160+00	.280+00	.570+00	.540+01
KSI*= 0.193	.640+00	.380+01	.160+00	.280+00	.560+00	.540+01
KSI*= 0.197	.630+00	.380+01	.160+00	.290+00	.550+00	.540+01
KSI*= 0.202	.620+00	.380+01	.170+00	.300+00	.540+00	.540+01
KSI*= 0.206	.610+00	.380+01	.170+00	.300+00	.530+00	.540+01
KSI*= 0.210	.600+00	.380+01	.170+00	.310+00	.520+00	.540+01
KSI*= 0.215	.600+00	.380+01	.180+00	.320+00	.510+00	.540+01
KSI*= 0.219	.590+00	.380+01	.180+00	.320+00	.500+00	.530+01

KSI**= 0.224	.580+00	.380+01	.180+00	.330+00	.490+00	.530+01
KSI**= 0.228	.570+00	.380+01	.190+00	.340+00	.480+00	.530+01
KSI**= 0.232	.560+00	.380+01	.190+00	.340+00	.470+00	.530+01
KSI**= 0.237	.550+00	.380+01	.190+00	.350+00	.460+00	.530+01
KSI**= 0.241	.550+00	.380+01	.200+00	.360+00	.450+00	.530+01
KSI**= 0.245	.540+00	.380+01	.200+00	.360+00	.440+00	.530+01
KSI**= 0.250	.530+00	.380+01	.200+00	.370+00	.430+00	.530+01
KSI**= 0.254	.520+00	.380+01	.210+00	.380+00	.420+00	.530+01
KSI**= 0.258	.510+00	.380+01	.210+00	.380+00	.410+00	.530+01
KSI**= 0.263	.500+00	.380+01	.210+00	.390+00	.400+00	.530+01
KSI**= 0.267	.500+00	.380+01	.220+00	.400+00	.390+00	.530+01
KSI**= 0.271	.490+00	.380+01	.220+00	.400+00	.380+00	.520+01
KSI**= 0.276	.480+00	.380+01	.220+00	.410+00	.370+00	.520+01
KSI**= 0.280	.470+00	.380+01	.230+00	.420+00	.360+00	.520+01
KSI**= 0.284	.460+00	.380+01	.230+00	.420+00	.350+00	.520+01
KSI**= 0.289	.450+00	.380+01	.230+00	.430+00	.340+00	.520+01
KSI**= 0.293	.440+00	.380+01	.230+00	.440+00	.330+00	.520+01
KSI**= 0.298	.440+00	.380+01	.240+00	.440+00	.320+00	.520+01
KSI**= 0.302	.430+00	.380+01	.240+00	.450+00	.310+00	.520+01
KSI**= 0.306	.420+00	.380+01	.240+00	.460+00	.300+00	.520+01
KSI**= 0.311	.410+00	.380+01	.250+00	.470+00	.290+00	.520+01
KSI**= 0.316	.400+00	.380+01	.250+00	.470+00	.280+00	.520+01
KSI**= 0.319	.390+00	.380+01	.250+00	.480+00	.270+00	.520+01
KSI**= 0.324	.390+00	.380+01	.260+00	.490+00	.260+00	.510+01
KSI**= 0.328	.380+00	.380+01	.260+00	.490+00	.250+00	.510+01
KSI**= 0.333	.370+00	.380+01	.260+00	.500+00	.240+00	.510+01
KSI**= 0.337	.360+00	.380+01	.270+00	.510+00	.230+00	.510+01
KSI**= 0.341	.350+00	.380+01	.270+00	.510+00	.220+00	.510+01
KSI**= 0.346	.340+00	.380+01	.270+00	.520+00	.210+00	.510+01
KSI**= 0.350	.330+00	.380+01	.270+00	.530+00	.200+00	.510+01
KSI**= 0.354	.330+00	.380+01	.280+00	.540+00	.190+00	.510+01
KSI**= 0.359	.320+00	.380+01	.280+00	.540+00	.180+00	.510+01
KSI**= 0.363	.310+00	.380+01	.280+00	.550+00	.170+00	.510+01
KSI**= 0.368	.300+00	.380+01	.290+00	.560+00	.160+00	.510+01
KSI**= 0.372	.290+00	.380+01	.290+00	.560+00	.150+00	.510+01
KSI**= 0.377	.280+00	.380+01	.290+00	.570+00	.140+00	.500+01
KSI**= 0.381	.270+00	.380+01	.290+00	.580+00	.130+00	.500+01
KSI**= 0.385	.270+00	.380+01	.300+00	.590+00	.120+00	.500+01
KSI**= 0.390	.260+00	.380+01	.300+00	.590+00	.110+00	.500+01
KSI**= 0.394	.250+00	.380+01	.300+00	.600+00	.980-01	.500+01
KSI**= 0.399	.240+00	.380+01	.310+00	.610+00	.880-01	.500+01
KSI**= 0.403	.230+00	.380+01	.310+00	.620+00	.780-01	.500+01
KSI**= 0.408	.220+00	.380+01	.310+00	.620+00	.680-01	.500+01
KSI**= 0.412	.210+00	.380+01	.310+00	.630+00	.580-01	.500+01
KSI**= 0.417	.200+00	.380+01	.310+00	.640+00	.480-01	.500+01
KSI**= 0.421	.200+00	.380+01	.320+00	.650+00	.380-01	.500+01
KSI**= 0.426	.190+00	.380+01	.320+00	.650+00	.280-01	.490+01
KSI**= 0.430	.180+00	.380+01	.320+00	.660+00	.180-01	.490+01
KSI**= 0.435	.170+00	.380+01	.320+00	.670+00	.750-02	.490+01
KSI**= 0.439	.160+00	.380+01	.320+00	.680+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.444	.160+00	.380+01	.310+00	.690+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.449	.150+00	.380+01	.300+00	.700+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.454	.150+00	.380+01	.290+00	.710+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.459	.140+00	.380+01	.280+00	.720+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.464	.140+00	.380+01	.270+00	.730+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.469	.130+00	.380+01	.260+00	.740+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.474	.130+00	.380+01	.250+00	.750+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.479	.120+00	.380+01	.240+00	.760+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.484	.120+00	.380+01	.230+00	.770+00	.990-22	.490+01
KSI**= 0.489	.110+00	.380+01	.220+00	.780+00	.990-22	.490+01

KSI*= 0.494	.110+00	.380+01	.210+00	.790+00	.990-22	.490+01
KSI*= 0.499	.100+00	.380+01	.200+00	.800+00	.990-22	.490+01
KSI*= 0.504	.960-01	.380+01	.190+00	.810+00	.990-22	.490+01
KSI*= 0.509	.910-01	.380+01	.180+00	.820+00	.990-22	.490+01
KSI*= 0.514	.860-01	.380+01	.170+00	.830+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.519	.810-01	.380+01	.160+00	.840+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.524	.760-01	.380+01	.150+00	.850+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.529	.710-01	.380+01	.140+00	.860+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.534	.660-01	.380+01	.130+00	.870+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.539	.610-01	.380+01	.120+00	.880+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.544	.560-01	.380+01	.110+00	.890+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.549	.510-01	.380+01	.100+00	.900+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.554	.460-01	.380+01	.920-01	.910+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.559	.410-01	.380+01	.820-01	.920+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.564	.360-01	.380+01	.720-01	.930+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.569	.310-01	.380+01	.620-01	.940+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.574	.260-01	.380+01	.520-01	.950+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.579	.210-01	.380+01	.420-01	.960+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.584	.160-01	.380+01	.320-01	.970+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.589	.110-01	.380+01	.220-01	.980+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.594	.610-02	.380+01	.120-01	.990+00	.990-22	.480+01
KSI*= 0.599	.110-02	.380+01	.220-02	.100+01	.990-22	.480+01
COMPONENTE:	O2	N2	CO	CO2	C	TOTAL
	1	2	3	4	5	

O ESTADO FINAL DA EVOLUCAO:

ATINGIU CONVERSAO MAXIMA EM 134 PASSOS:
 KSI REACOES: .500+00 .500+00
 EXO REACOES: -111.6 21.3
 KSI*= 0.599 -110-02 .380+01 .220-02 .100+01 .990-22 .480+01

TEMPERATURA FINAL= 1300.0 GRAUS KELVIN

.....

O EQUILIBRIO QUIMICO CALCULADO POR CONVERGENCIA:

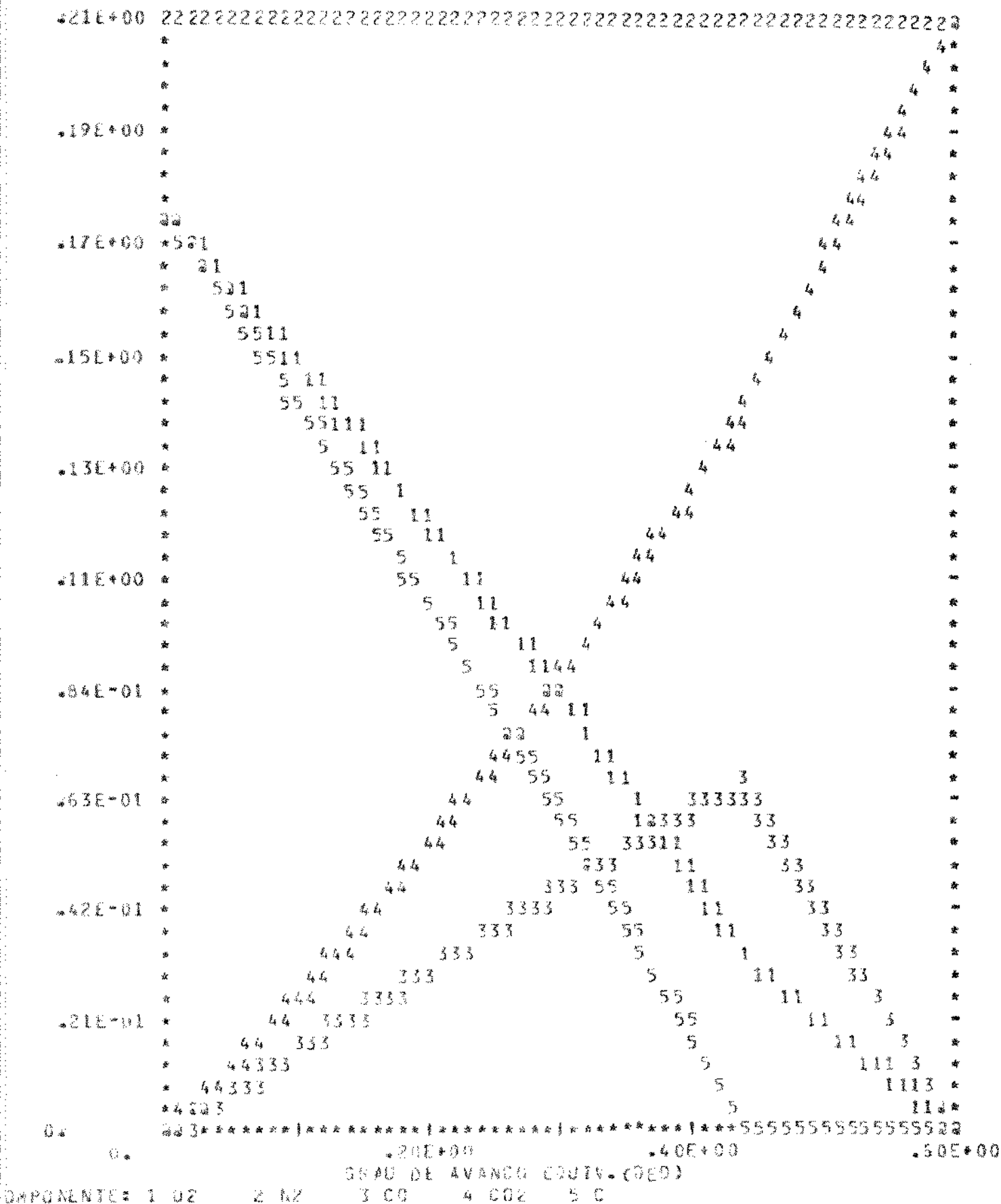
KSI REACAO : .500+00 .500+00
 EXO REACOES: 0.00 -0.00
 INTER= 20 .300-04 .380+01 .600-04 .100+01 .190-10 .480+01

.....

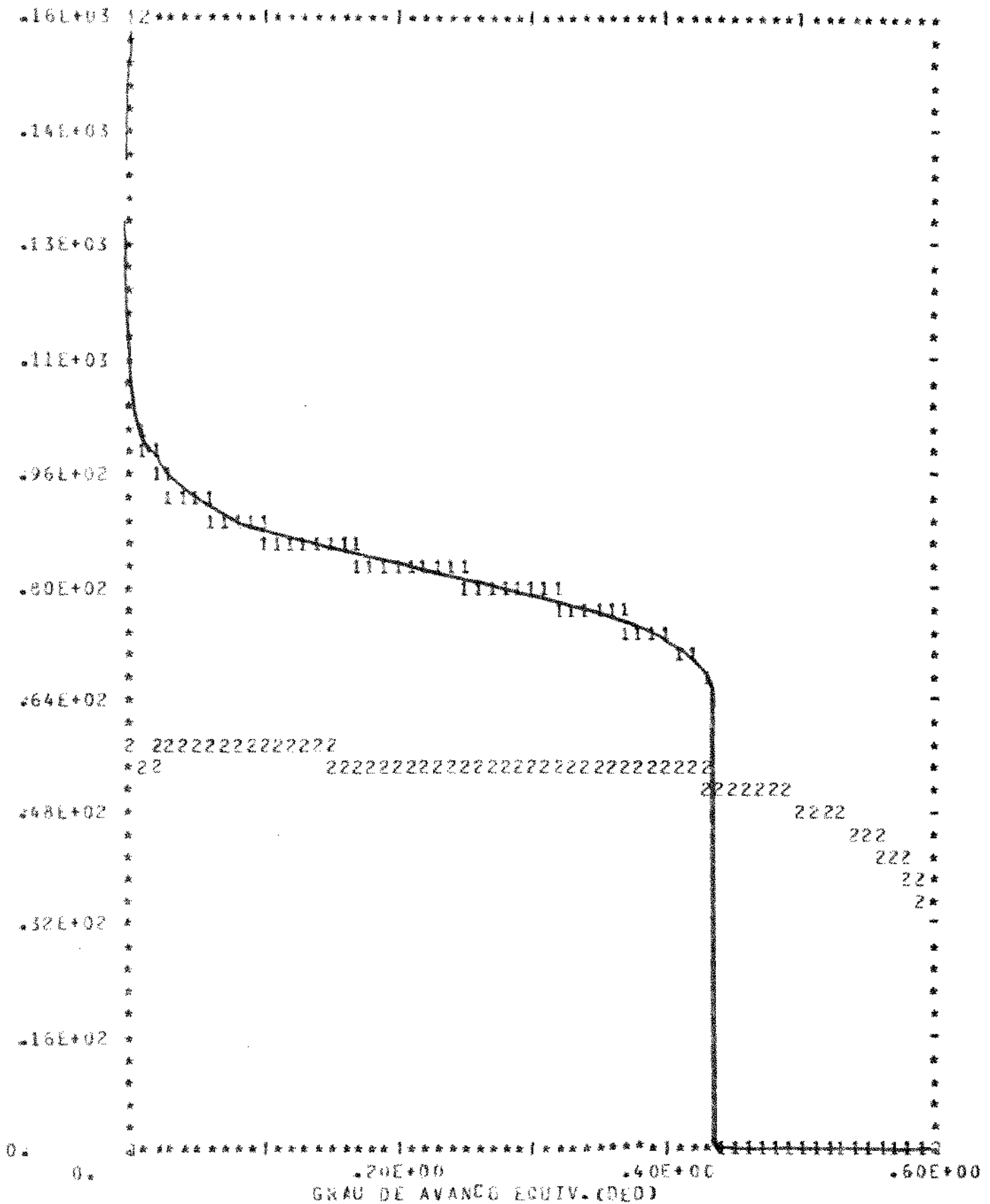
COMPOSICOES MOLARES (PARA COMPARACAO):

KSI*= 0.000	0.1736	0.6529	0.0000	0.0000	0.1736	
KSI*= 0.599	0.0012	0.7890	0.0005	0.2093	0.0000	
EQUILIBRIO :	0.0000	0.7900	0.0000	0.2100	0.0000	
COMPONENTE=	C2	N2	CO	CO2	C	TOTAL
	1	2	3	4	5	

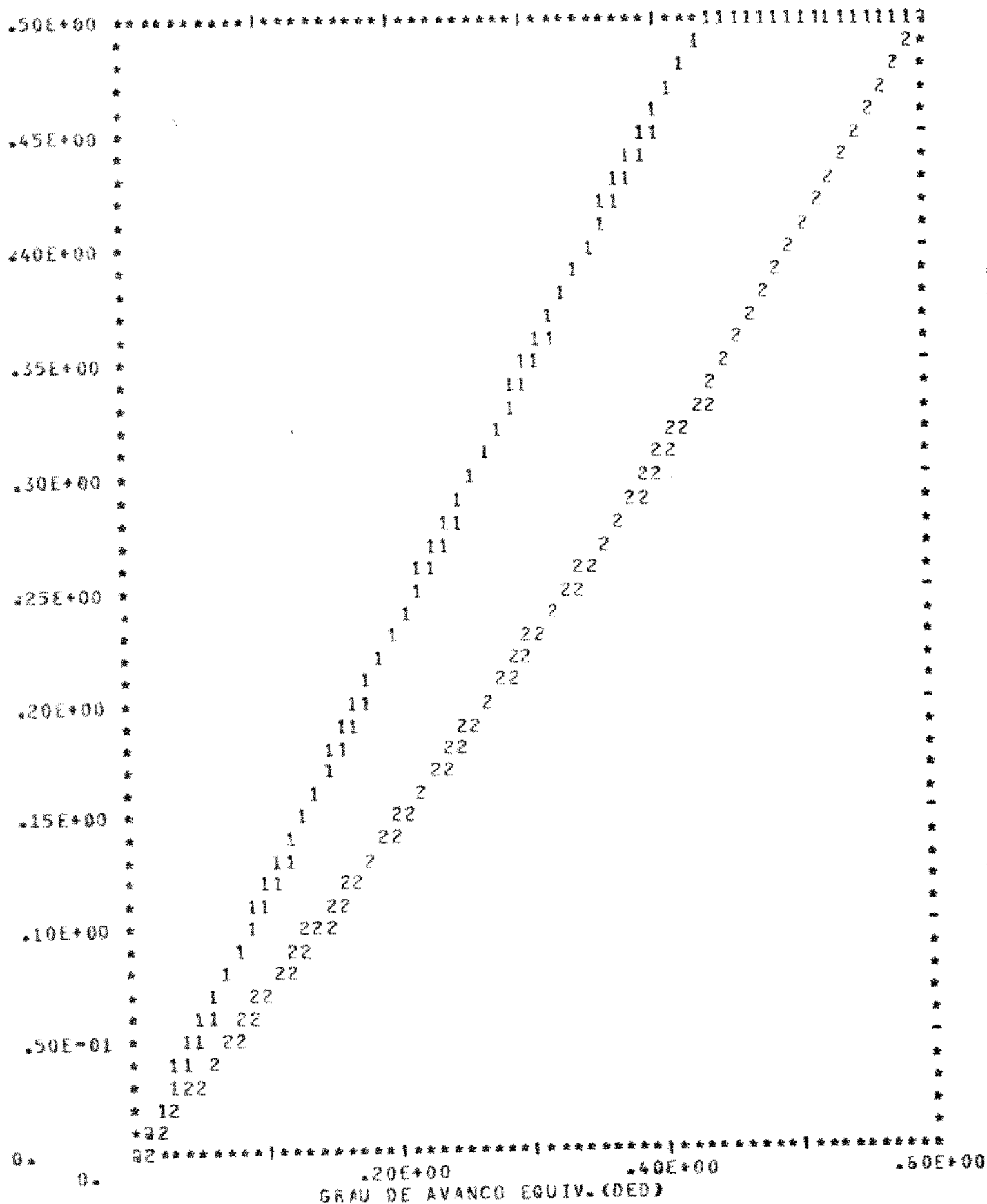
.....



EXPONTANIEDADE QUINICA DE CADA REACAO QUIMICA



AVANÇO DE CADA REACAO QUIMICA



III.4 - O Cálculo de Equilíbrio Químico Simultâneo

A metodologia proposta de evolução item (III.1) é definido um estado, calcular a proporcionalidade entre os avanços das várias reações químicas e impondo uma avanço máximo muito pequeno avançar as reações químicas uma de cada vez. A cada avanço particular o estado se altera e no final o novo estado pode apresentar alterações sensíveis nos valores das afinidades.

Com o objetivo de eliminar essas alterações, desenvolvemos um método de evolução tal que, a cada grupo de avanços determinados, antes de se modificar as massas e propriedades térmicas, o novo estado seria calculado provisoriamente, e então verificada a magnitude das alterações nos valores das afinidades. Sendo altos, os avanços seriam alterados, novamente verificados e assim sucessivamente até que as afinidades convergessem para valores com alterações em relação ao estado anterior desprezíveis.

Desse modo, a convergência para cada passo da evolução estaria a calcular o avanço das reações químicas simultaneamente.

Do ponto de vista da evolução da transformação total no entanto, essa sofisticação não apresenta alterações perceptíveis na evolução das massas dos constituintes. Teria apenas o mérito de tornar mais coerente a evolução da afinidade nas proximidades do equilíbrio.

Por outro lado, revelou-se de extrema complexidade e de tão alto custo computacional que decidimos por não aplicá-la na presente metodologia, pois os resultados a ser analisados não necessitam de maior precisão.

A nível de ilustração no entanto achamos conveniente aplicá-la para a determinação do estado final da transformação: o de equilíbrio químico que é exatamente a condição onde a

metodologia de avanços sucessivos tem maior imprecisão.

Como vimos a Teoria do Equilíbrio Químico é um caso particular da Teoria de Afinidade Química. Nesse estado, o valor de todas as espontaneidades deve ser nulo ($e_j = 0$) e assim é possível se calcular o estado com base nos valores das espontaneidades. Para tal desenvolvemos uma subrotina que determina as massas das constituintes para esse estado.

Um sistema submetido a um conjunto de reações químicas dado por:

$$\sum_{i=1}^m v_{ij} C_i = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{III.4.1})$$

onde v_{ij} é o coeficiente estequiométrico do constituinte C_i na reação j .

A massa é então:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^M v_{ij} \xi_j \quad (\text{III.4.2})$$

Para o equilíbrio químico os valores das espontaneidades das reações, dado por:

$$e_j = e_{pj} + e_{mj} = e_{pj} - R \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \left(\frac{n_{i,eq}}{n_{eq}} \right) \quad (\text{III.4.3})$$

devem ser nulos:

$$e_j = 0 \quad \text{ou} \quad e_{pj} = -e_{mj} = R \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \frac{n_{i,eq}}{n_{eq}} \quad (\text{III.4.4})$$

No entanto, para qualquer estado de não equilíbrio

o valor da espontaneidade será não nulo (positivo). Se soubermos os valores das espontaneidades para esse estado α_j ($j = 1, 2, \dots, r$) a subrotina pode ser generalizada para esse cálculo também.

Assim se soubermos os valores das espontaneidades de um estado

$$\alpha_j \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{III.4.5})$$

e quisermos determinar as quantidades molares que nesse estado fornecerão esses valores de espontaneidades.

$$e_j = \alpha_j \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{III.4.6})$$

para o equilíbrio em particular esses valores são conhecidos:

$$\alpha_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{III.4.7})$$

No caso geral queremos:

$$\alpha_j = e_j = e_{pj} + e_{mj} = e_{pj} - R \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \frac{n_i}{n} \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{III.4.8})$$

como a espontaneidade própria não depende das massas podemos passá-la para o primeiro membro:

$$\frac{e_{pj} - \alpha_j}{R} = \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \frac{n_i}{n} \quad (\text{III.4.9})$$

levando em conta as equações (III.4.2):

$$\frac{e_{pj} - \alpha_j}{R} = \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln \left[\frac{n_i^0 + \sum_{h=1}^m v_{ih} \xi_h}{\sum_{i=1}^m (n_i + \sum_{h=1}^m v_{ih} \xi_h)} \right] \quad (\text{III.4.10})$$

que é do ponto de vista matemático um sistema de equações não linear para as variáveis ξ_j e pode ser resolvido pelo método de Newton-Raphson. Para tal vamos definir uma função f_j dos r graus de avanço como:

$$f_j(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r) = a_j - \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln x_i \quad (\text{III.4.11})$$

onde $a_j = \frac{e_{pj}^{-\alpha_j}}{R}$ (III.4.12)

e $x_i = x_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r)$ é a composição molar do constituinte C_i .

Utilizaremos o símbolo $\bar{\xi}$ para representar:

$$\bar{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r) \quad (\text{III.4.13})$$

então:

$$f_j(\bar{\xi}) = a_j - \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln x_i(\bar{\xi}) \quad (\text{III.4.14})$$

É um sistema de equações que pretendemos converger para a solução:

$$f_j(\bar{\xi}) = 0 \quad (\text{III.4.15})$$

O método de Newton-Raphson utiliza a derivada de f_j em ordem a ξ_K que representaremos por f_{Kj} :

$$f_{Kj} = \frac{d}{d\xi_K} \left[a_j - \sum_{i=1}^m v_{ij} \ln x_i(\bar{\xi}) \right] \quad (\text{III.4.16})$$

como a_j não depende de $\bar{\xi}$:

$$\frac{\partial a_j}{\partial \xi_K} = 0 \quad (\text{III.4.17})$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \xi_K} \left(- \sum_{i=1}^m v_{ij} x_i \right) = - \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{v_{iK}}{n_i} - \frac{v_K}{n} \right) \quad (\text{III.4.18})$$

então:

$$f_{Kj} = - \sum_{i=1}^m v_{ij} \left(\frac{v_{iK}}{n_i} - \frac{v_K}{n} \right) \quad (\text{III.4.19})$$

Com estas relações podemos a partir de uma estimativa inicial para o grupo $\bar{\xi}^0 = (\xi_1^0, \xi_2^0, \dots, \xi_r^0)$ calcular o vetor f_j , e então calcular uma matriz f_{iK} (quadrada $r \times r$ e no nosso caso simétrica).

O grupo de soluções ξ é iterativamente melhorado segundo a equação de correção:

$$\bar{\xi}_j^{\text{ novo}} = \bar{\xi}_j^0 - \sum_{K=1}^r f_{jK}^{-1} \cdot f_K \quad (\text{III.4.20})$$

onde f_{jK}^{-1} é a matriz inversa de f_{Kj} .

Quando todas as parcelas:

$$\left| \bar{\xi}_j^{\text{ novo}} - \bar{\xi}_j^0 \right| \quad (\text{III.4.21})$$

forem menores que um valor pré-fixado, já se obteve a solução do sistema, caso contrário procede-se a uma nova interação de correção.

No nosso programa desenvolvemos uma subrotina de

nome EQUICO que utiliza o método descrito para o cálculo de equilíbrio químicos. Nesse caso $a_j = 0$, mas se quisermos utilizá-la para cálculos fora do equilíbrio um vetor a_j deve ser fornecido.

III.5 - A Adaptação para Valores de Fristrom

Com a finalidade de se comparar os valores calculados com obtidos experimentalmente, procuramos na literatura artigos que apresentassem resultados determinados de forma a que a metodologia fosse aplicável.

Para a combustão do metano com oxigênio em excesso nas condições experimentais descritas em:

Methane-Oxygen Flame Structure.

I. Characteristic Profiles in a Low-pressure, laminar, lean, premixed methane-oxygen flame.

Fristrom, R.M., Grunfelder, C., e Favin, S.
J. Phys. Chem., 64, 1386 (1960).

são apresentados resultados de perfis de composição molar dos constituintes da combustão de uma chama plana em função da distância da frente da chama. A máxima temperatura atingida é a temperatura teórica de chama de modo que podemos supor que a combustão se realiza de forma adiabática.

Como a combustão é pré-misturada e em regime permanente, escoando combustível gasoso com velocidades altas, podemos desprezar efeitos de difusão de constituintes pela chama e supor que um elemento de volume de fluido pré-misturado que passa pela chama se comporta como um sistema homogêneo que reage ao longo do tempo de uma forma adiabática.

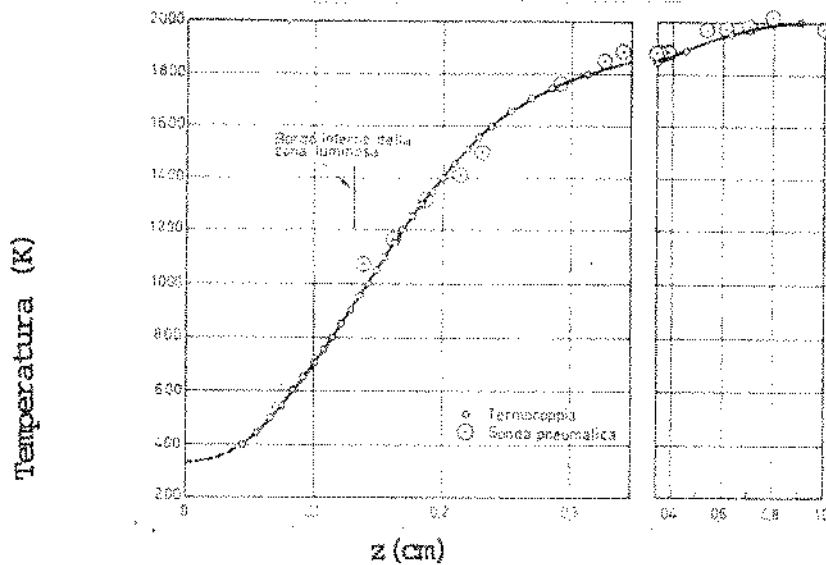
Assim os dados apresentados devem ser coerentes com os calculados pela metodologia proposta no presente trabalho.

A pressão em que a experiência foi realizada é de 0,1 atm e o perfil de temperatura é apresentado como função da distância. Nossos resultados, entretanto, são apresentados em função do grau de avanço equivalente. Como não dispomos de uma relação direta entre a distância da frente de chama que o elemento de volume se encontra e o grau de avanço, mas para que pudéssemos comparar diretamente os resultados, desenvolvemos uma subrotina que, com base nos valores de temperatura calculados e com os fornecidos por Fristrom, relacionasse a distância com o grau de avanço.

A essa subrotina denominamos FRISTR que apresenta os resultados calculados de uma forma adaptada para composição molares em função da distância relacionada pela temperatura.

Assim vários mecanismos podem ser propostos para a combustão de metano e a comparação dos resultados calculados com os valores determinados por Fristrom podem fornecer informações sobre a validade termodinâmica dos mecanismos.

A variação da temperatura com a distância determinada por Fristrom e as composições molares são apresentadas nas figuras (6 e 7) respectivamente.



Chama metano-oxigenio laminar a 0,1 atmosfera de pressão com temperatura inicial de 300K com composições iniciais (% molar):

CH ₄	7,8
O ₂	91,5
N ₂	0,1 *
Ar	0,3 *
CO ₂	0,2

*obs: para a metodologia do presente trabalho, consideramos tanto o Ar quanto o N₂ como inertes reunidos em apenas um constituinte (ambos como N₂)

Figura 6 - O perfil de temperatura e as condições iniciais de uma chama laminar apresentada por Fristrom.

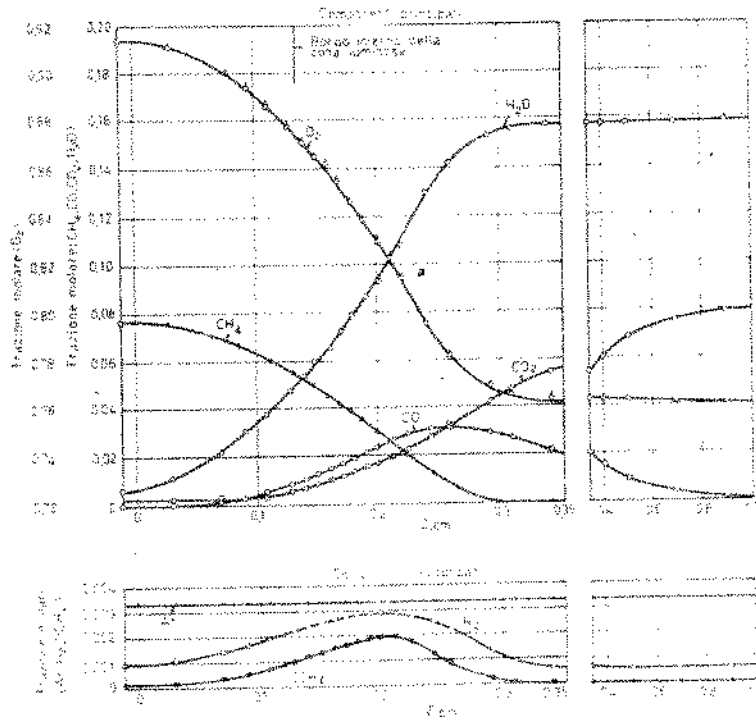


Figura 7 - Os perfis de composição em uma chama laminar metano-oxigênio a 0,1 atm de pressão obtidos experimentalmente por Fristrom.

IV - APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Na secção III.3(10) apresentamos uma listagem completa dos resultados calculados para uma evolução isotérmica da combustão do carbono sólido com ar a 1300 K e 1,0 atm segundo um mecanismo composto de duas reações químicas.

A seguir apresentaremos resultados para outras reações, mecanismos, condições iniciais e condições de evolução (temperatura e pressão) com o objetivo de ilustrar a aplicabilidade do programa desenvolvido e de determinar a validade da metodologia proposta para essas várias condições estudadas. Não apresentaremos mais as listagens completas; apenas a página inicial que define o sistema, as condições de evolução, o mecanismo de reações analisado e o gráfico das composições dos constituintes em função do grau de avanço. Quando for interessante serão apresentados outros gráficos pertinentes.

Inicialmente, o programa foi rodado com o objetivo de determinar as diferenças que poderiam advir para uma mesma reação global se fossem adotados mecanismos diversos.

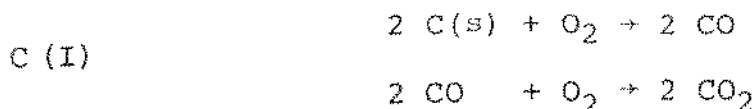
Numa segunda etapa, para a combustão do metano, foram comparados os resultados calculados com experimentais apresentado na literatura.

Finalmente, ainda para a combustão do metano, variamos as condições de pressão, temperatura e composição iniciais com a finalidade de verificar a consistência da metodologia segundo essas alterações.

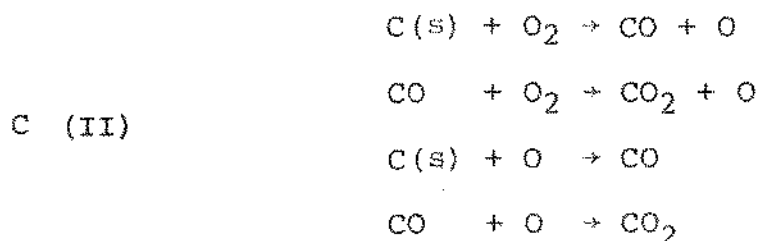
IV.1 - A Escolha de Mecanismos

A combustão do carvão sólido pode ser interpretada segundo vários mecanismos. O mais simples deles (analisado

na secção III.3-10) é:



A título de ilustração das várias possibilidades de mecanismos analisamos também o mecanismo seguinte:



Na secção III.3-10 o mecanismo (I) foi calculado à temperatura de 1300 K. Na página 102 apresentamos os resultados do segundo mecanismo para as mesmas condições. O primeiro mecanismo, como se pode verificar, revelou-se muito mais coerente que o segundo.

O cálculo desenvolvido foi então repetido para o mecanismo (I) para outras temperaturas e é apresentado nas figuras das páginas 101-6 ; na figura 8 estão reunidas apenas as curvas de produção do intermediário monóxido de carbono. Para essas temperaturas de 700; 1000; 1300; 1600 e 1900 K, em função do consumo de oxigênio.

Como se vê, a medida que a temperatura aumenta, a produção intermediária de monóxido de carbono aumenta.

As condições finais devem ser coerentes com as condições de equilíbrio químico. Na página 107 estão apresentadas ambas as condições para as várias temperaturas. O erro obtido em nossos cálculos entre essas duas condições foi sempre menor que 0,005 moles (para as condições molares iniciais apresentadas). Quando convertidos para composições molares esse

erro diminui ainda mais.

Saliente-se que a condição de equilíbrio químico independe do mecanismo proposto; este fato é ilustrado na página 108, onde os estados finais de equilíbrio para os dois mecanismos podem ser comparados.

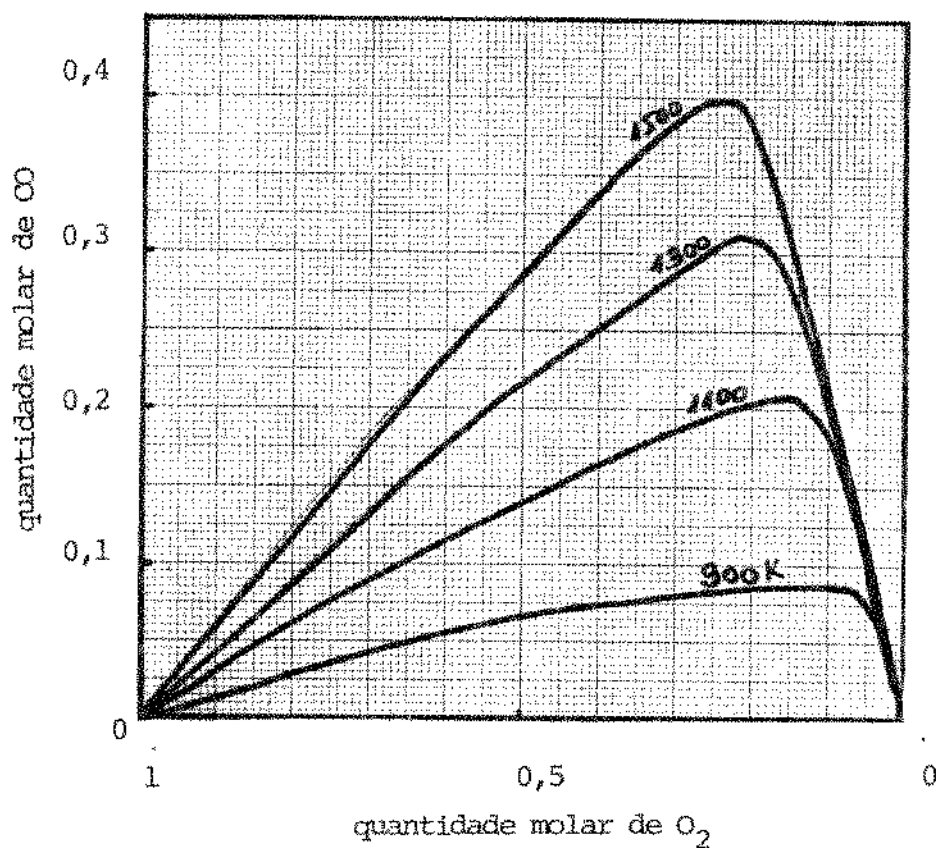


Figura 8 - A produção do intermediário monóxido de carbono para a combustão do $C(s)$ segundo o mecanismo $C(I)$ em função da temperatura de combustão isotérmica.

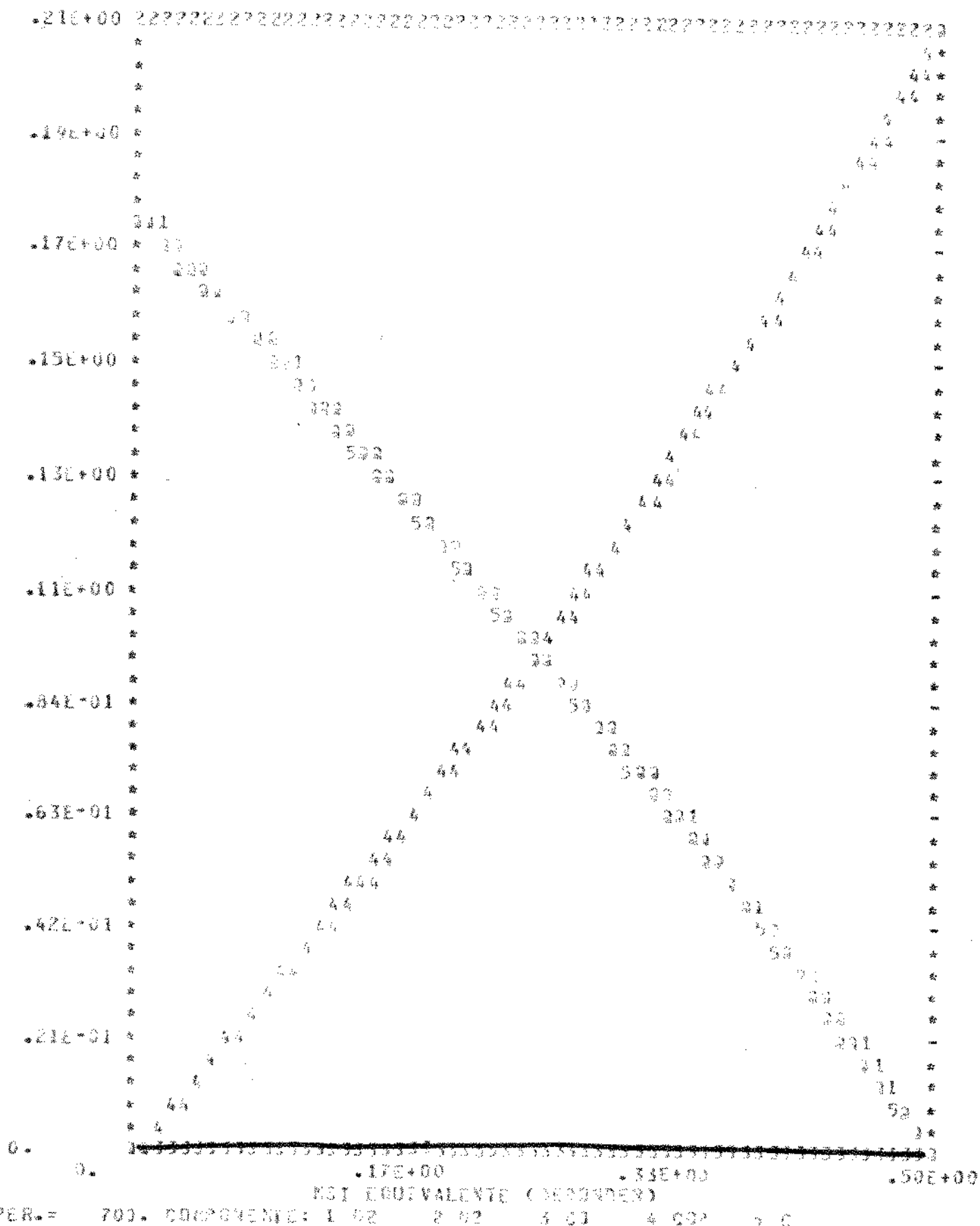
CALCULO DE COMPOSICAOES DOS COMPONENTES
DE UMA REACAO HOMOTEREA E ISOTERMICA
FUNCAO DO GRUPO DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

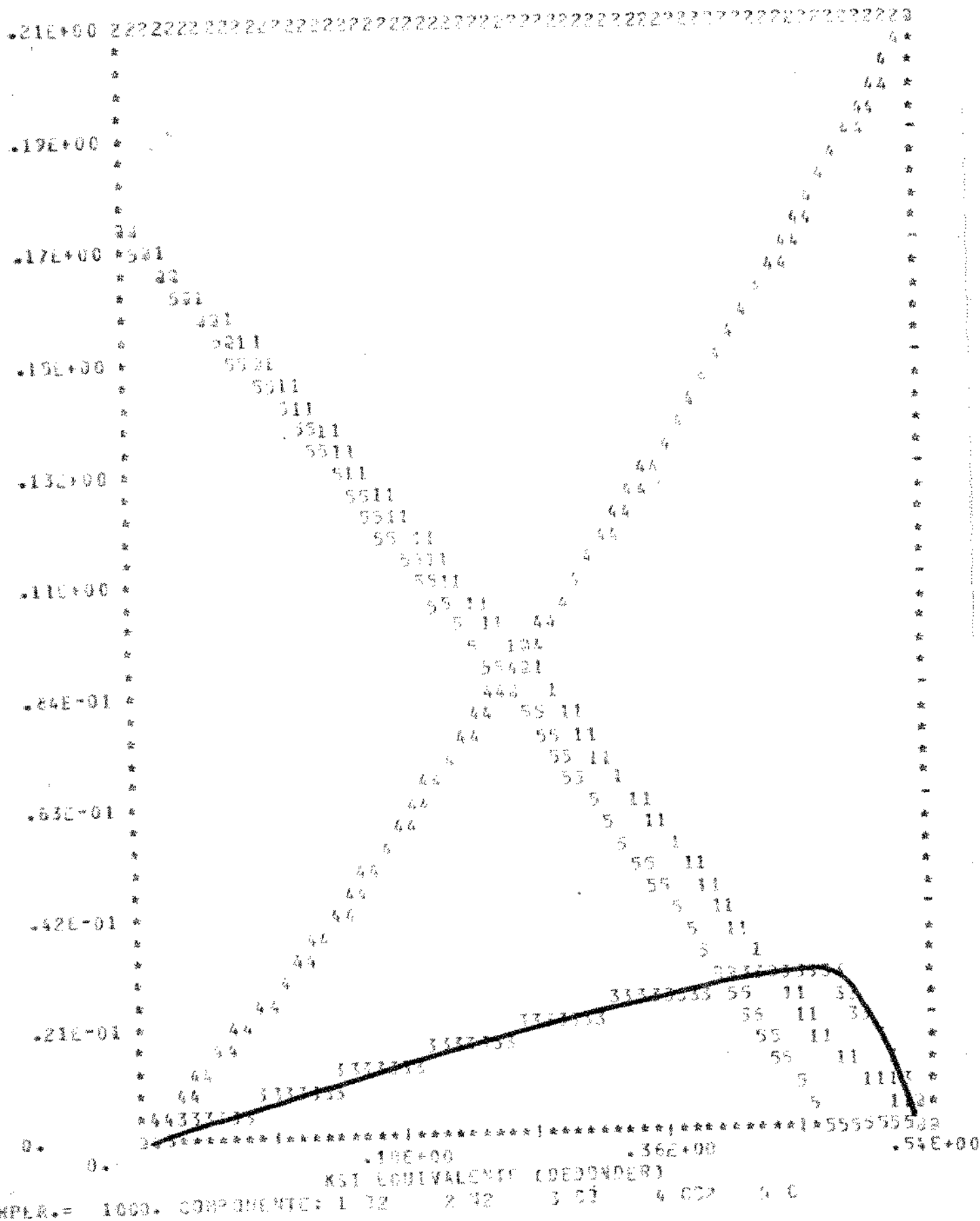
COMP. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482
---------	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------



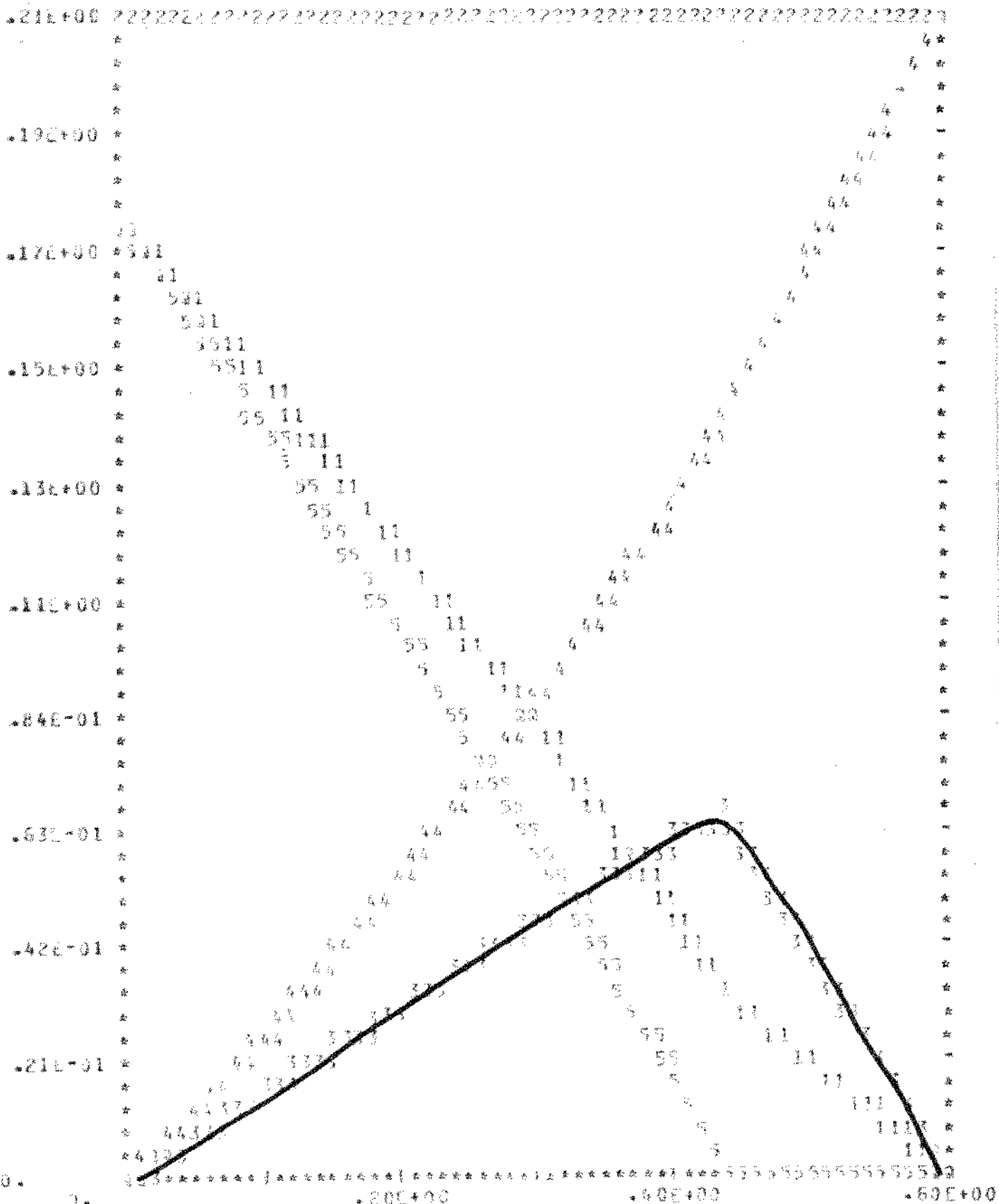
EMPL 8.= 1300. COMPONENTE: 1 0 2 12 3 72 4 63 5 602 6 6

COMPARACIONES RELACIONES COMPONENTES



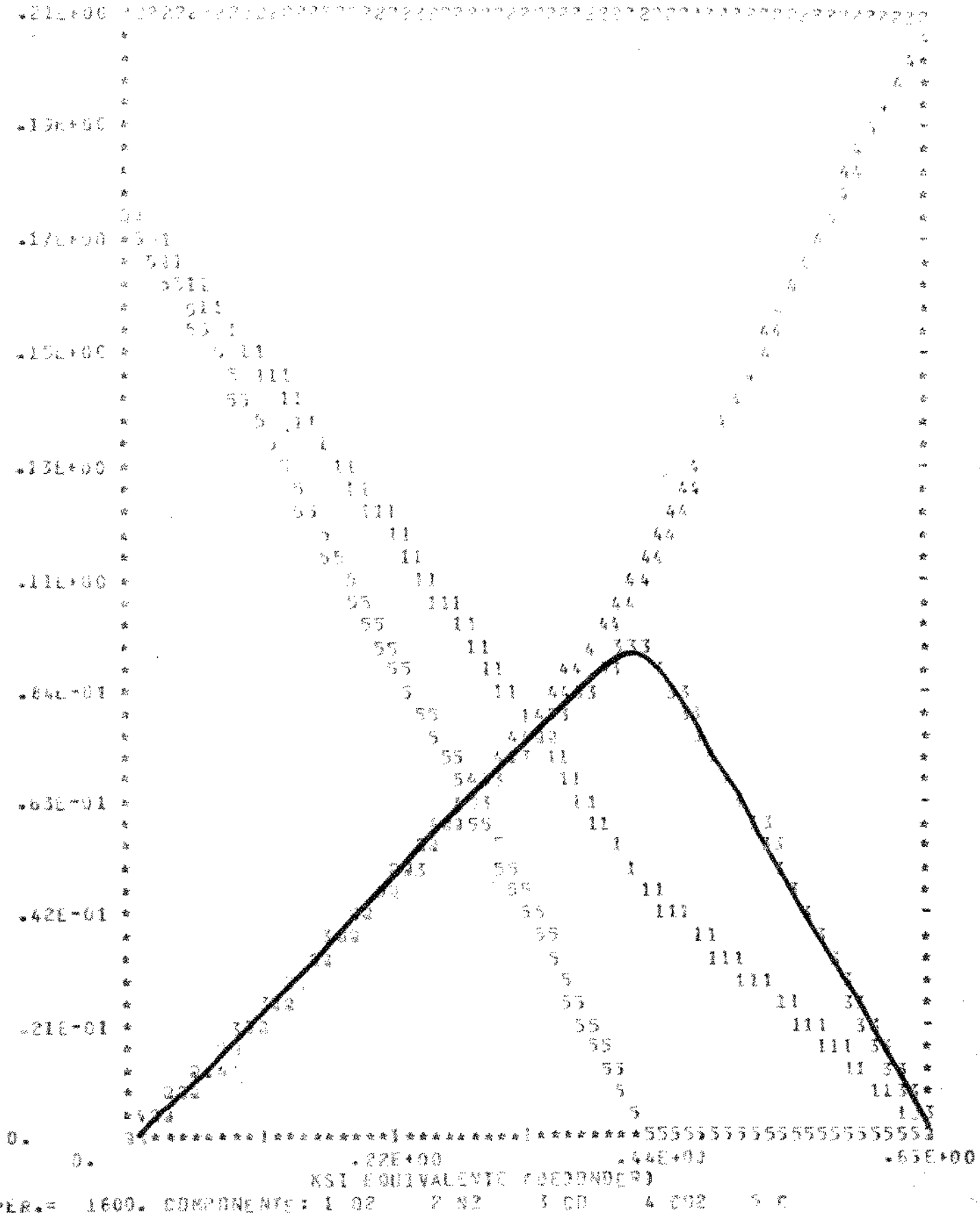


CHARACTERISTICS POLARIS, DES COMPOSANTES

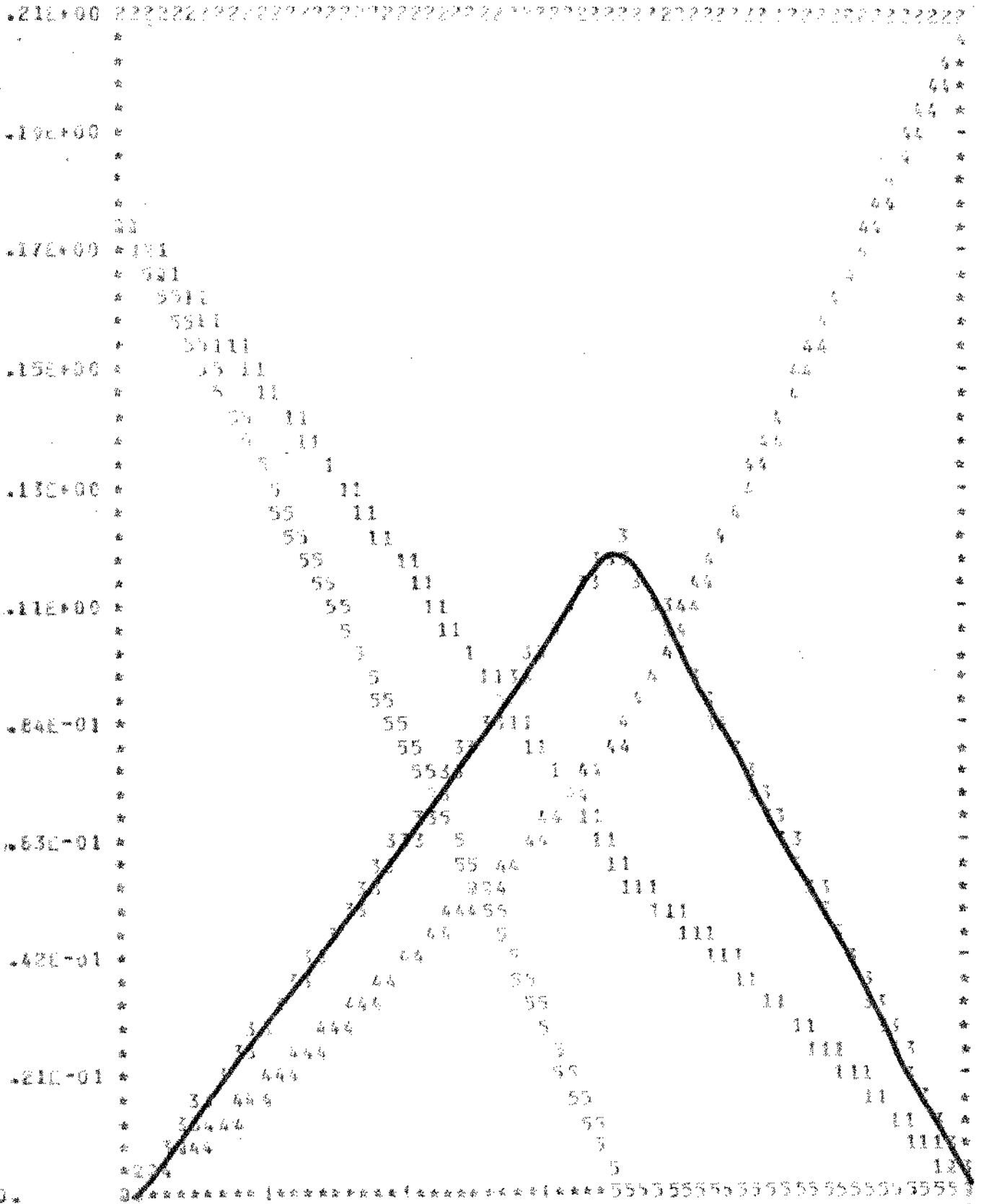


TEMPERATURE = 1300. COMPONENTS: 1 02 2 02 3 02 4 02 5 0

COEFFICIENT CLASSES OF APPROXIMATES



COMPOSITE CLASS OF COMPOSITES



EMPER.= 1900. COMPONENTS: 1 00 2 00 3 00 4 00 5 00

- Resultados de estado final e de equilíbrio químico para a combustão do carvão (mecanismo I) para várias temperaturas :

Temperatura de 700 K

```

.....
COMPOSICOES MOLARES (PARA COMPARACAO):
KSI*= 0.000  0.1735  0.6522  0.0000  0.0000  0.1735
KSI*= 0.501  0.0000  0.7878  0.0007  0.2083  0.0004
EQUILIBRIO : 0.0000  0.7900  0.0000  0.2100  0.0000
COMPONENTE:  O2      N2      CO      CO2      C
              1      2      3      4      5
.....

```

Temperatura de 1000 K

```

.....
COMPOSICOES MOLARES (PARA COMPARACAO):
KSI*= 0.000  0.1735  0.6579  0.0000  0.0000  0.1735
KSI*= 0.540  0.0000  0.7337  0.0012  0.2084  0.0000
EQUILIBRIO : 0.0000  0.7900  0.0000  0.2100  0.0000
COMPONENTE:  O2      N2      CO      CO2      C
              1      2      3      4      5
.....

```

Temperatura de 1600 K

```

.....
COMPOSICOES MOLARES (PARA COMPARACAO):
KSI*= 0.000  0.1735  0.6529  0.0000  0.0000  0.1735
KSI*= 0.653  0.0000  0.7892  0.0019  0.2077  0.0000
EQUILIBRIO : 0.0002  0.7929  0.0003  0.2095  0.0010
COMPONENTE:  O2      N2      CO      CO2      C
              1      2      3      4      5
.....

```

Temperatura de 1900 K

```

.....
COMPOSICOES MOLARES (PARA COMPARACAO):
KSI*= 0.000  0.1735  0.6522  0.0000  0.0000  0.1735
KSI*= 0.706  0.0014  0.7349  0.0023  0.2068  0.0000
EQUILIBRIO : 0.0015  0.7848  0.0029  0.2068  0.0000
COMPONENTE:  O2      N2      CO      CO2      C
              1      2      3      4      5
.....

```

- Resultados de estado final e equilíbrio químico para os dois mecanismos de combustão do carbono com ar à 1300 K:

19 mecanismo (2 reações):

```

.....
COMPOSICAOES INICIAIS (PARA O MECANISMO):
KSI* = 0.000  0.1735  1.0532  0.0000  0.0000  1.1735
KSI* = 0.000  0.0000  0.0000  0.0000  0.2000  0.0000
EQUILIBRIO : 0.0000  0.7000  0.0000  0.0000  1.0000  0.0000
COMPONENTES:  1      2      3      4      5      6
              1      2      3      4      5      6
.....

```

29 mecanismo (4 reações):

```

.....
COMPOSICAOES INICIAIS (PARA O MECANISMO):
KSI* = 0.000  0.0000  1.1735  0.0000  0.0000  1.0000  1.1735
KSI* = 0.000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.2000  0.0000
EQUILIBRIO : 0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.2000  0.0000
COMPONENTES:  1      2      3      4      5      6      7
              1      2      3      4      5      6      7
.....

```

KSI* = 0.000 composições iniciais

KSI* = 0.xxx composições finais para o grau de avanço equiva
lente de 0,xxx ded

EQUILIBRIO composições de equilíbrio químico calculadas por
convergência simultânea do mecanismo.

IV.2 - A Combustão do Metano

Para o metano também vários mecanismos podem ser propostos. Na literatura encontramos mecanismos que são compostos desde dez reações até centenas delas. Como o objetivo de nosso trabalho é mais de ilustração e de demonstração da viabilidade da metodologia de cálculo de evoluções com base na Teoria da Afinidade Química, e não do estudo de mecanismos propriamente ditos, achamos conveniente simplificá-los ao máximo para evitar dificuldades computacionais e complicações decorentes do alto número de reações propostas.

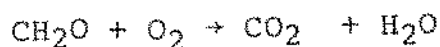
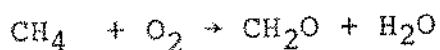
Com base nos resultados de Fristrom apresentados nas figuras (6 e 7) e traçados via computador nas figuras (9 e 10), é claro que os componentes mais importantes para figurarem nos mecanismos devem ser:

oxigênio
água
metano
dióxido de carbono
monóxido de carbono
nitrogênio (argônio): inertes
hidrogênio
formaldeído

Dessa forma, decidimos compor mecanismos simples que levassem, o tanto quanto possível, em conta a presença desses constituintes na ordem apresentada que é a ordem de composição máxima alcançadas durante a evolução da reação.

O primeiro mecanismo, composto de duas reações é

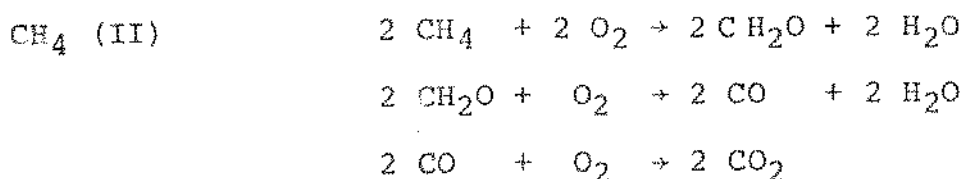
CH₄ (I)



e não leva em conta a presença de monóxido de carbono, não podendo obviamente representar coerentemente a reação estudada. Ele é apresentado nas páginas 115-6.

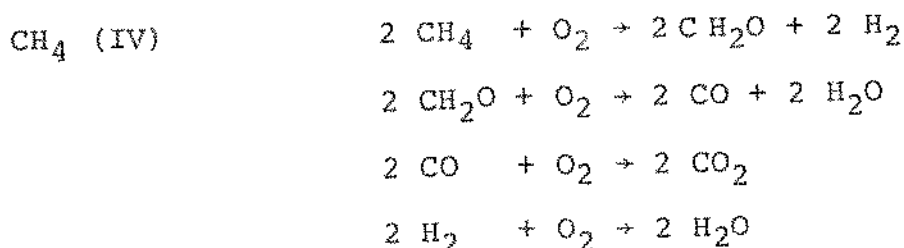
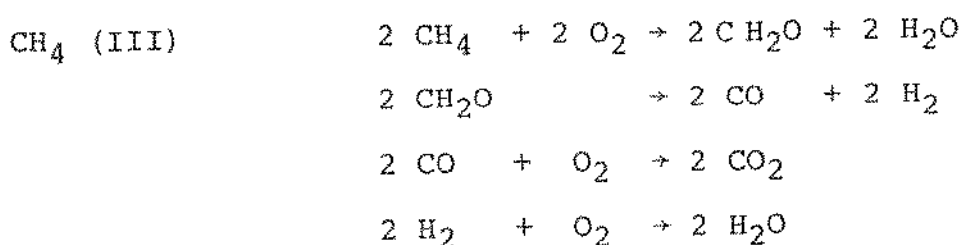
Este mecanismo no entanto é coerente quanto a produção de formaldeído alcançada como intermediário, que é bem baixa.

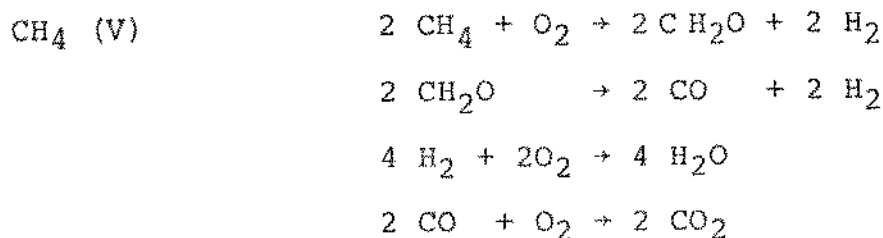
O segundo mecanismo que estudamos é:



Ele é apresentado nas páginas 117-9 e apresentou uma concordância bastante satisfatória com os dados de Fristrom. Observa-se que ele não leva em conta a presença de hidrogênio, que na realidade é bem pequena.

O terceiro, quarto e quinto mecanismos concebidos, pretendem levar em conta o hidrogênio:





Os resultados são apresnetados nas páginas 120 125 e revelam que o mecanismo (III) prevê uma exagerada produção tanto de formaldeido quanto de hidrogênio. O mecanismo (IV) prevê uma exagerada produção de hidrogênio. O mecanismo (V) ainda prevê uma produção alta de hidrogênio.

Dessa forma, concluimos que o mecanismo mais simples para representar a combustão do metano é o segundo CH_4 (II) composto de três reações.

Para evidenciar a concordância de resultados calculados pelo programa e os experimentais, traçamos as duas produções de monóxido de carbono contra a distância na figura (11) da página 126 .

Os dados apresentados por Fristrom apresentam uma incongruência no que concerne ao balanço de carbonos presentes em cada estado caracterizado pela distância z. Apesar da quantidade molar total permanecer constante, o que é evidenciado pela presença de inertes (que é uma reta horizontal), a soma de constituintes que contém carbonos na figura (10) não é constante. Equivale a um erro na composição molar até de 0,08. Isto nos leva a impressão de que outros intermediários que contém carbono devem estar sendo produzidos mas não estão sendo detectados. Este fato acrescido à adaptação dos valores calculados por meio da curva de temperatura, pode ser responsável por erros maiores do que as discrepâncias entre os dois resultados da figura (11).

Assim, decidimos adotar o segundo mecanismo como

satisfatório para a representação da combustão do metano, e sobre ele realizar alterações de modo a verificar o comportamento da metodologia.

Apresentamos na tabela (I) os valores de composição inicial e final dos constituintes experimentais e calculados por Fristrom, bem como das temperaturas. É também bastante satisfatória a concordância desses resultados com os previstos pela metodologia apresentados na página 118 .

TABELA I

Estados iniciais e finais da chama laminar metano-oxigenio utilizados por Fristrom.

propriedade	inicial	final calculado	final experimental
Temperatura (K)	350	2000	pneum. probe 2015 $\pm$ 20 particle track 1930 $\pm$ 80 thermocouple 1992 $\pm$ 10
O ₂	0,9143	0,7498	0,7603
CH ₄	0,0785	0	0
Ar	0,0034	0,0034	0,0034
N ₂	0,0008	0,0008	0,0008
CO ₂	0,0022	0,0822	0,0779
H ₂ O	0,0006	0,1569	0,1559
CO	0	0,0040	0,0010
H ₂	0	0,0002	0,0005
O	0	0,00201	
OH	0,00	0,00528	
H	0	0,00007	

PERFIL DE TEMPERATURA (FRISTRON) USADO PARA ADAPTACAD DE VALORES

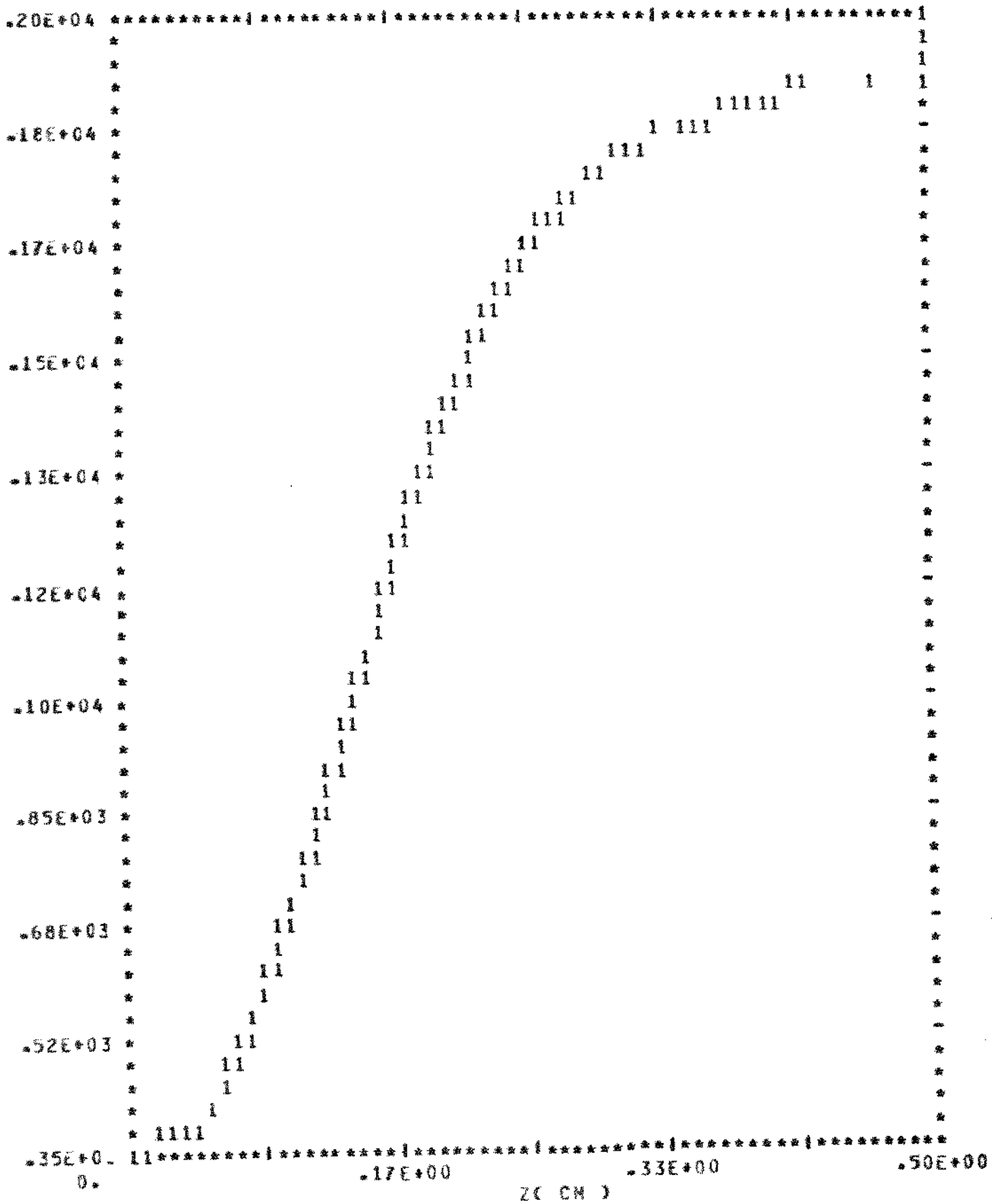


Figura 9

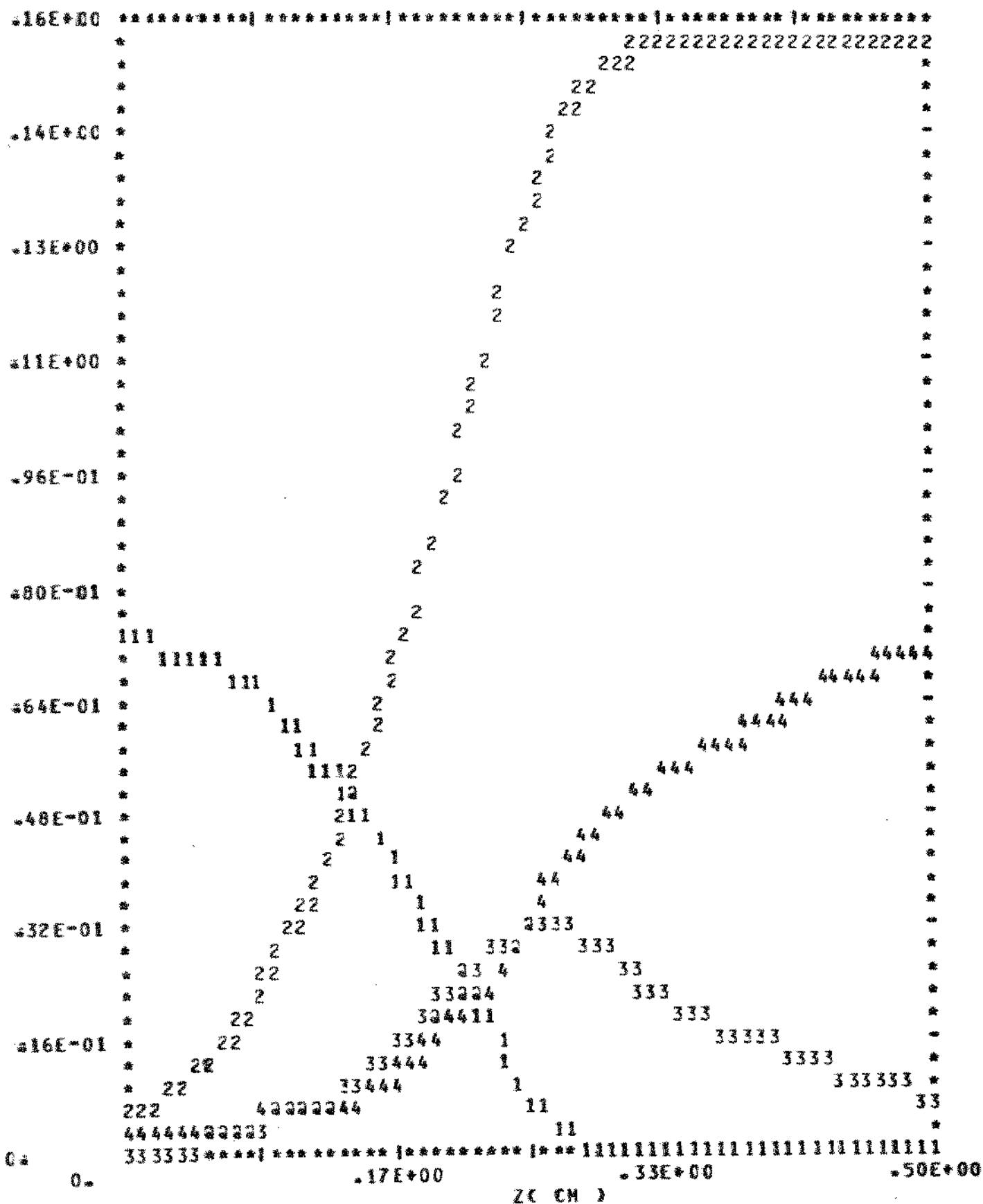


Figura 10

CALCULO DE COMPOSICOES DOS COMPONENTES
DE UMA REACAO HOMOGENEA E ADIABATICA
FUNCAO DE GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEFS. ESTEQUIOS. JA REACAO=						GLOBAL:		EPS	RPTS	PESHOL
COMP(1)	O2	G	(COND IN= 11.647)	-1	-1	-2	O2	0.0	0.0	32.0
COMP(2)	N2	G	(COND IN= 0.054)	0	0	0	N2	0.0	0.0	28.0
COMP(3)	CO2	G	(COND IN= 0.028)	0	1	1	CO2	94.3	-94.1	44.0
COMP(4)	H2O	G	(COND IN= 0.076)	1	1	2	H2O	54.6	-57.8	18.0
COMP(5)	CH4	G	(COND IN= 1.000)	-1	0	-1	CH4	12.1	-17.9	16.0
COMP(6)	CH2O	G	(COND IN= 0.000)	1	-1	0	CH2O	26.3	-27.7	30.0

SOMA DE COEF. ESTEQUIOS. REAGENTES (NR)= -2 -2 -3

SOMA DE COEF. ESTEQUIOS. PRODUTOS (NP)= 2 2 3

VARIACAO POLAR DE CADA REACAO (NI)= 0 0 0 0 = VARIACAO POLAR TOTAL

PARAMETROS DA EVOLUCAO:

TEMPERATURA INICIAL = 350.0 GRAUS KELVIN

PRESSAO = 0.1 ATMOSFERAS

NUMERO DE REACOES = 2

NUMERO DE COMPONENTES= 6

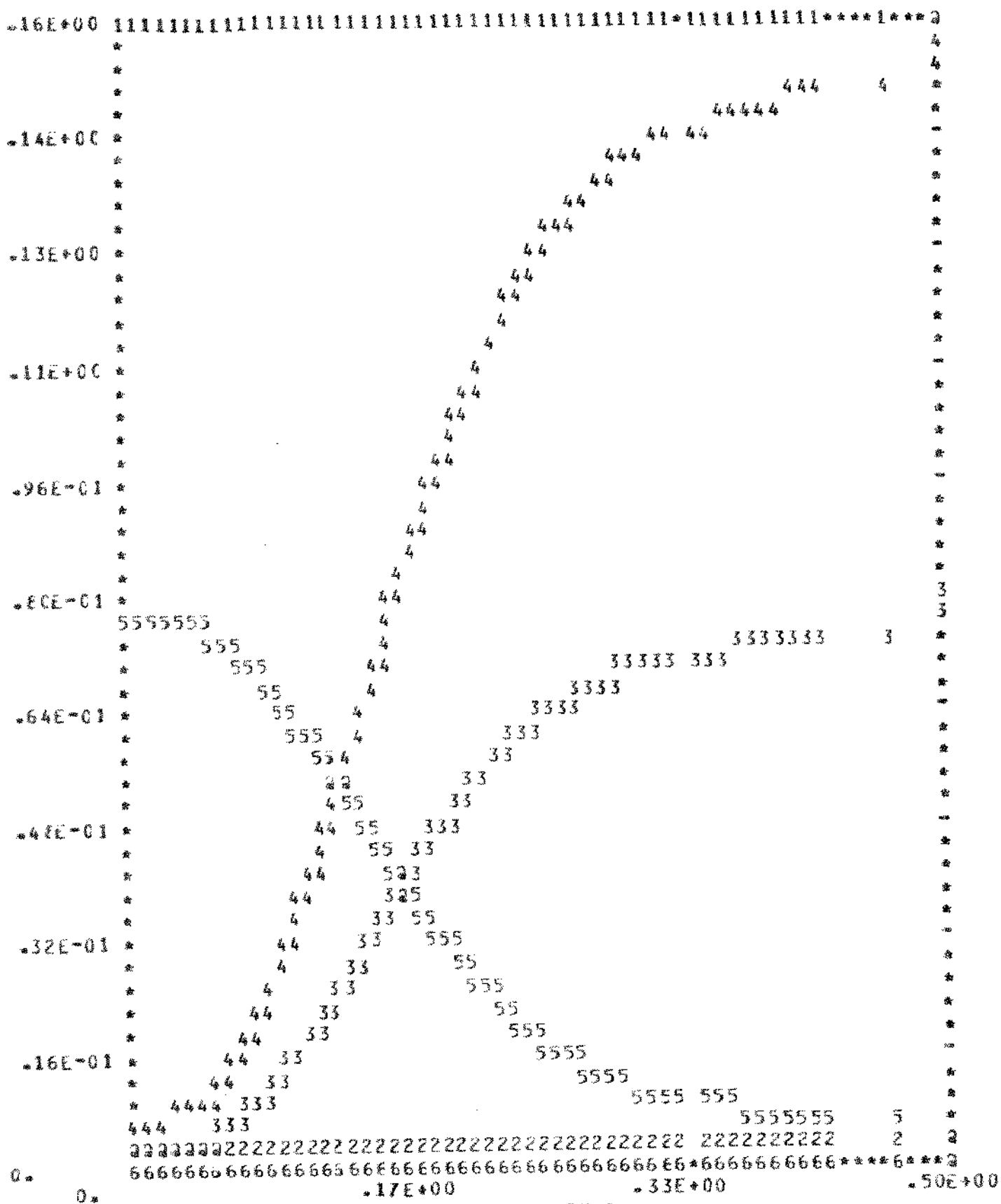
KSI FINAL = 1.0 DEG

AVANCO MAXIMO = 0.005 DEG

MECANISMO CH₄ (I)



COMPOSICOES MOLARES ADAPTADAS PARA A FORMA DO ARTIGO DE FRISTROM



ZC CM)

COMPONENTE: 1 O₂ 2 N₂ 3 CO₂ 4 H₂O 5 CH₄ 6 CH₂O

1 ESTADO FINAL DA EQUILIBRACAO:

ATINGIU CONVERSAO MAXIMA EM 356 PASSOS:
KSI REACOES = .500+01 .500+03 .500+03
EXP REACOES = 31.2 -83.7 1.3
KSI = 0.505 .970+01 .540-01 .870-02 .100+01 .200+01 .990-22 .990-22 -130+02

TEMPERATURA FINAL = 2012.72012274 GRAUS KELVIN

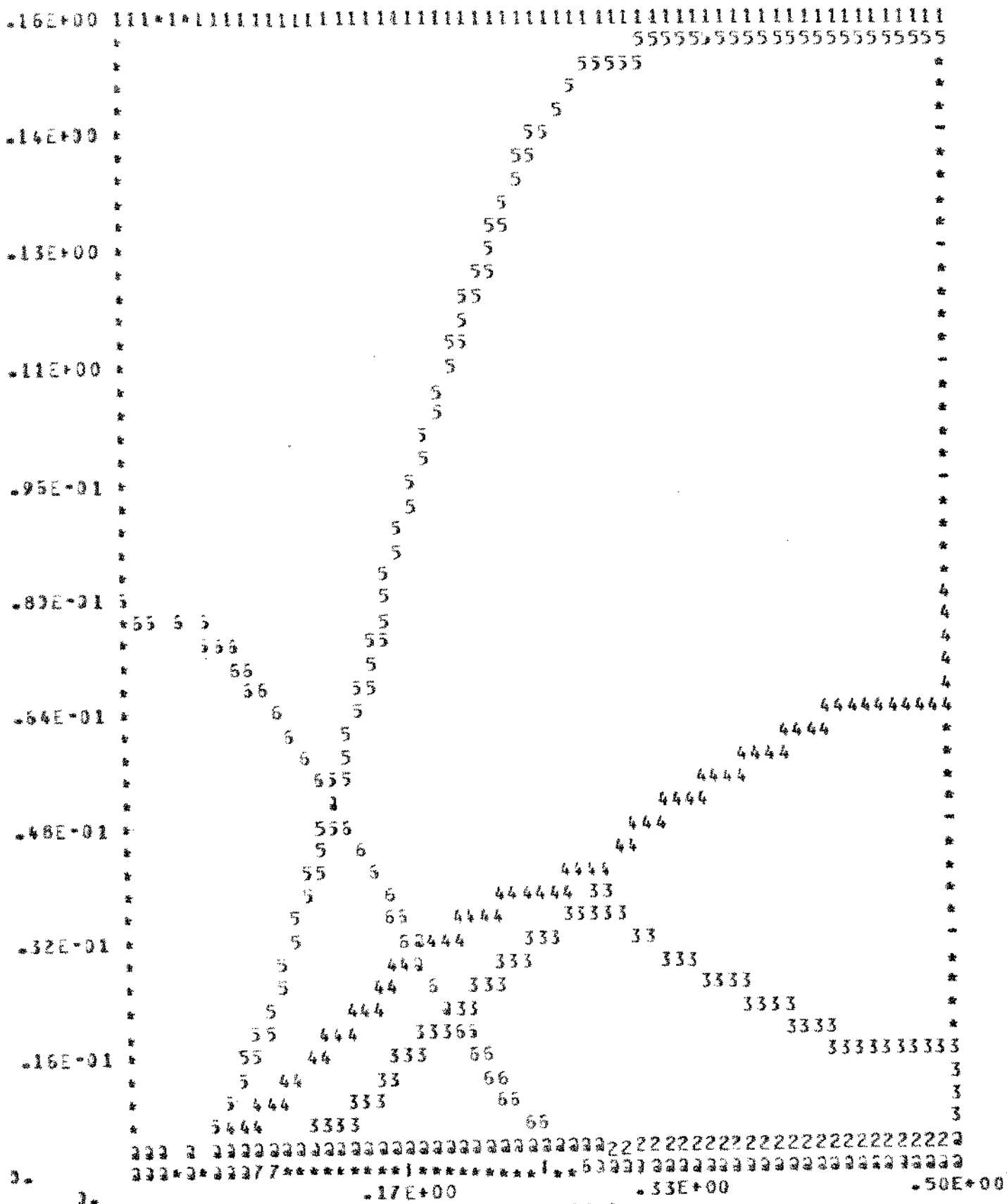
2 EQUILIBRIO ATRAVES CALCULADO POR CONVERGENCIA:

KSI REACOES = .500+03 .500+00 .500+00
EXP REACOES = -0.00 0.00 -0.00
ITER = 21 .750+01 .540-01 .540-02 .100+01 .200+01 .860-22 .640-13 -130+02

COMPARACAO DE VALORES (PARA COMPARACAO):

KSI = 0.000	0.714	0.0042	0.0000	0.0022	0.0006	0.0785	0.0000
KSI = 0.506	0.7575	0.0042	0.0007	0.0800	0.1575	0.0000	0.0000
EQUILIBRIO =	0.7575	0.0042	0.0004	0.0803	0.1575	0.0000	0.0000
COMPONENTE:	02	NZ	CO	532	420	CH4	CH2O
	1	2	3	4	5	6	7

COMPOSICIONES MOLARES AJAPTADAS PARA A FORMA DO ARTIGO DE FRISTROM.



04p)NEMENTE: 1 H2 2 H2 3 CO 4 CO2 5 H2O 6 CH4 7 CH2O

CALCULO DE COMPOSICAOES DOS COMPONENTES
DE UMA REACAO HOMOGENEA E ADIABATICA
FUNCAO DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEFS. ESTEQU. DA REACAO=		1	2	3	4	= GLOBAL	EPS	RPYS	PESMOL
COMP(1) H2	G (COND IN= 0.000)	0	2	0	-2	0 H2	0.0	0.0	2.0
COMP(2) O2	G (COND IN= 11.647)	-2	0	-1	-1	-4 O2	0.0	0.0	32.0
COMP(3) N2	G (COND IN= 0.054)	0	0	0	0	0 N2	0.0	0.0	28.0
COMP(4) CO	G (COND IN= 0.000)	0	2	-2	0	0 CO	32.8	-26.4	28.0
COMP(5) CO2	G (COND IN= 0.028)	0	0	2	0	2 CO2	94.3	-94.1	44.0
COMP(6) H2O	G (COND IN= 0.076)	2	0	0	2	4 H2O	54.6	-57.8	18.0
COMP(7) CH4	G (COND IN= 1.000)	-2	0	0	0	-2 CH4	12.1	-17.9	16.0
COMP(8) C2H2	G (COND IN= 0.000)	2	-2	0	0	0 C2H2	26.3	-27.7	30.0
SOMA DE COEF. ESTOQ. REAGENTES (AR)=		-4	-2	-3	-3	-6			
SOMA DE COEF. ESTOQ. PRODUTOS (AP)=		4	4	2	2	6			
VARIACAO MOLAR DE CADA REACAO (AI)=		0	2	-1	-1	0 = VARIACAO MOLAR TOTAL			

MECANISMO CH₄ (III)

2 CH₄ + 2 O₂ → 2 CH₂O + 2 H₂O

2 CH₂O → 2 CO + 2 H₂

2 CO + O₂ → 2 CO₂

2 H₂ + O₂ → 2 H₂O

PARAMETROS DA EVOLUCAO:

TEMPERATURA INICIAL = 350.0 GRAUS KELVIN
PRESSAO = 0.1 ATMOSFERAS
NUMERO DE REACOES = 4
NUMERO DE COMPONENTES = 8
KSI FINAL = 0.5 DED
AVANCO MAXIMO = 0.005 DED

[illegible]

密 6
决 6666 66 666

批	666666	★
查	66666	★

```

      *14E+00 *
      *
      6666
      66

```

* 666 *

*
JLF-06 *
65 66

66

66

* 66 *

*11E*00 *

6

66

	*	8.6			*
	*	6			*

第 6 章	第 6 章	第 6 章
第 6 章	第 6 章	第 6 章

.96E-01 *	€	→
*	66	*

卷	6	商
册	66	卷

* 6 *

* 6 *

77	77	66	5
*	77	6	5

*	77	66	55555555	55	555
*	7	6	555555		*

```

*64E-01 *      7      68      55555
*          *      77      6      555

```

...	77	66	555	...
...	77	6	55	...

72 55
77 55
78 55
79 55
80 55
81 55
82 55
83 55
84 55
85 55
86 55
87 55
88 55
89 55
90 55
91 55
92 55
93 55
94 55
95 55
96 55
97 55
98 55
99 55
100 55
101 55
102 55
103 55
104 55
105 55
106 55
107 55
108 55
109 55
110 55
111 55
112 55
113 55
114 55
115 55
116 55
117 55
118 55
119 55
120 55
121 55
122 55
123 55
124 55
125 55
126 55
127 55
128 55
129 55
130 55
131 55
132 55
133 55
134 55
135 55
136 55
137 55
138 55
139 55
140 55
141 55
142 55
143 55
144 55
145 55
146 55
147 55
148 55
149 55
150 55
151 55
152 55
153 55
154 55
155 55
156 55
157 55
158 55
159 55
160 55
161 55
162 55
163 55
164 55
165 55
166 55
167 55
168 55
169 55
170 55
171 55
172 55
173 55
174 55
175 55
176 55
177 55
178 55
179 55
180 55
181 55
182 55
183 55
184 55
185 55
186 55
187 55
188 55
189 55
190 55
191 55
192 55
193 55
194 55
195 55
196 55
197 55
198 55
199 55
200 55
201 55
202 55
203 55
204 55
205 55
206 55
207 55
208 55
209 55
210 55
211 55
212 55
213 55
214 55
215 55
216 55
217 55
218 55
219 55
220 55
221 55
222 55
223 55
224 55
225 55
226 55
227 55
228 55
229 55
230 55
231 55
232 55
233 55
234 55
235 55
236 55
237 55
238 55
239 55
240 55
241 55
242 55
243 55
244 55
245 55
246 55
247 55
248 55
249 55
250 55
251 55
252 55
253 55
254 55
255 55
256 55
257 55
258 55
259 55
260 55
261 55
262 55
263 55
264 55
265 55
266 55
267 55
268 55
269 55
270 55
271 55
272 55
273 55
274 55
275 55
276 55
277 55
278 55
279 55
280 55
281 55
282 55
283 55
284 55
285 55
286 55
287 55
288 55
289 55
290 55
291 55
292 55
293 55
294 55
295 55
296 55
297 55
298 55
299 55
300 55
301 55
302 55
303 55
304 55
305 55
306 55
307 55
308 55
309 55
310 55
311 55
312 55
313 55
314 55
315 55
316 55
317 55
318 55
319 55
320 55
321 55
322 55
323 55
324 55
325 55
326 55
327 55
328 55
329 55
330 55
331 55
332 55
333 55
334 55
335 55
336 55
337 55
338 55
339 55
340 55
341 55
342 55
343 55
344 55
345 55
346 55
347 55
348 55
349 55
350 55
351 55
352 55
353 55
354 55
355 55
356 55
357 55
358 55
359 55
360 55
361 55
362 55
363 55
364 55
365 55
366 55
367 55
368 55
369 55
370 55
371 55
372 55
373 55
374 55
375 55
376 55
377 55
378 55
379 55
380 55
381 55
382 55
383 55
384 55
385 55
386 55
387 55
388 55
389 55
390 55
391 55
392 55
393 55
394 55
395 55
396 55
397 55
398 55
399 55
400 55
401 55
402 55
403 55
404 55
405 55
406 55
407 55
408 55
409 55
410 55
411 55
412 55
413 55
414 55
415 55
416 55
417 55
418 55
419 55
420 55
421 55
422 55
423 55
424 55
425 55
426 55
427 55
428 55
429 55
430 55
431 55
432 55
433 55
434 55
435 55
436 55
437 55
438 55
439 55
440 55
441 55
442 55
443 55
444 55
445 55
446 55
447 55
448 55
449 55
450 55
451 55
452 55
453 55
454 55
455 55
456 55
457 55
458 55
459 55
460 55
461 55
462 55
463 55
464 55
465 55
466 55
467 55
468 55
469 55
470 55
471 55
472 55
473 55
474 55
475 55
476 55
477 55
478 55
479 55
480 55
481 55
482 55
483 55
484 55
485 55
486 55
487 55
488 55
489 55
490 55
491 55
492 55
493 55
494 55
495 55
496 55
497 55
498 55
499 55
500 55
501 55
502 55
503 55
504 55
505 55
506 55
507 55
508 55
509 55
510 55
511 55
512 55
513 55
514 55
515 55
516 55
517 55
518 55
519 55
520 55
521 55
522 55
523 55
524 55
525 55
526 55
527 55
528 55
529 55
530 55
531 55
532 55
533 55
534 55
535 55
536 55
537 55
538 55
539 55
540 55
541 55
542 55
543 55
544 55
545 55
546 55
547 55
548 55
549 55
550 55
551 55
552 55
553 55
554 55
555 55
556 55
557 55
558 55
559 55
560 55
561 55
562 55
563 55
564 55
565 55
566 55
567 55
568 55
569 55
570 55
571 55
572 55
573 55
574 55
575 55
576 55
577 55
578 55
579 55
580 55
581 55
582 55
583 55
584 55
585 55
586 55
587 55
588 55
589 55
590 55

667 55 *

6	77	555
66	77	555

* 32E-01 * 7 555

* 0 43 888 1 *
* 66 558 8888 8 2221 *

66	55582	77	24	4222
----	-------	----	----	------

```

-166-01 *      6      5538      77      22      22222222
      *      66      5528      7 12288      2222222222

```

66	55288	12227	88	11	11	222
----	-------	-------	----	----	----	-----

[illegible]

	Z(CM)	T(sec)	F(Hz)	S(dB)
0.	.17E+00	.33E+00	.50E	

INENTE: 1 H2 2 O2 3 N2 4 CO 5 CO2 6 H2O 7 CH4 8 CH2O

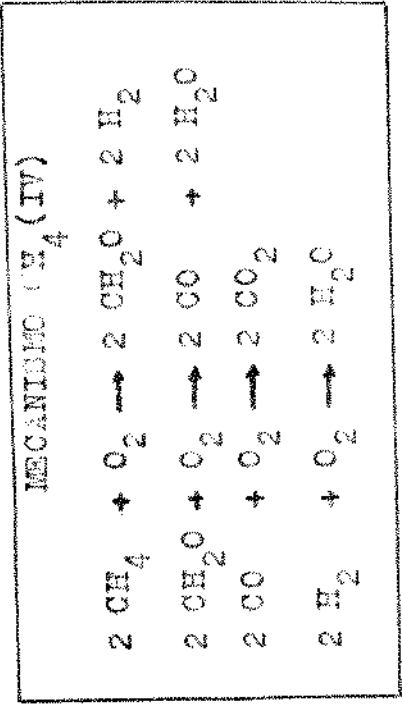
CALCULO DE COMPOSICOES DOS COMPONENTES
DE UMA REACAO HOMOGENEA E ADIABATICA
FUNCAO DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEFS. ESTEQUIOS. 3A REACAO=		1	2	3	4	GLOBAL	EPS	RPTS	PESMOL
COMP(1) H2	G (COND IN= 0.000)	2	0	0	-2	0 H2	0.0	0.0	2.0
COMP(2) O2	G (COND IN= 11.647)	-1	-1	-1	-1	-4 O2	0.0	0.0	32.0
COMP(3) N2	G (COND IN= 0.054)	0	0	0	0	0 N2	0.0	0.0	28.0
COMP(4) CO	G (COND IN= 0.000)	0	2	-2	0	0 CO	32.0	-26.4	28.0
COMP(5) CO2	G (COND IN= 0.028)	0	0	2	0	2 CO2	94.3	-94.1	44.0
COMP(6) H2O	G (COND IN= 0.076)	0	2	0	2	4 H2O	54.6	-57.8	18.0
COMP(7) CH4	G (COND IN= 1.000)	-2	0	0	0	-2 CH4	12.1	-17.9	16.0
COMP(8) CH2O	G (COND IN= 0.000)	2	-2	0	0	0 CH2O	26.3	-27.7	30.0

SOMA DE COEF. ESTOQ. REAGENTES (AR)= -3 -3 -3 -3 -6

SOMA DE COEF. ESTOQ. PRODUTOS (AP)= 4 4 2 2 6

VARIAÇÃO MOLAR DE CADA REACAO (NI)= 1 1 -1 -1 0 = VARIAÇÃO MOLAR TOTAL



PARAMETROS DA EVOLUCAO:

TEMPERATURA INICIAL = 350.0 GRAUS KELVIN
PRESSAO = 0.1 ATMOSFERAS
NUMERO DE REACOES = 4
NUMERO DE COMPONENTES= 8
KSI FINAL = 0.5 DEC
AVANCO MAXIMO = 0.003 DEC

[illegible]

COMPONENTE: 1 H2 2 O2 3 N2 4 CO 5 CO2 6 F2O 7 CH4 8 CH2O

CALCULO DE COMPOSICAO DAS COMPOUNDAS
DE UMA REACAO HOMOGENEA L ATERIA
FUNDAS DO GRUPO DE AVANCO FOLICULAR
PARA O SIGMA:

COLTS. COLLOS. CA PLACAO		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	147
--------------------------	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

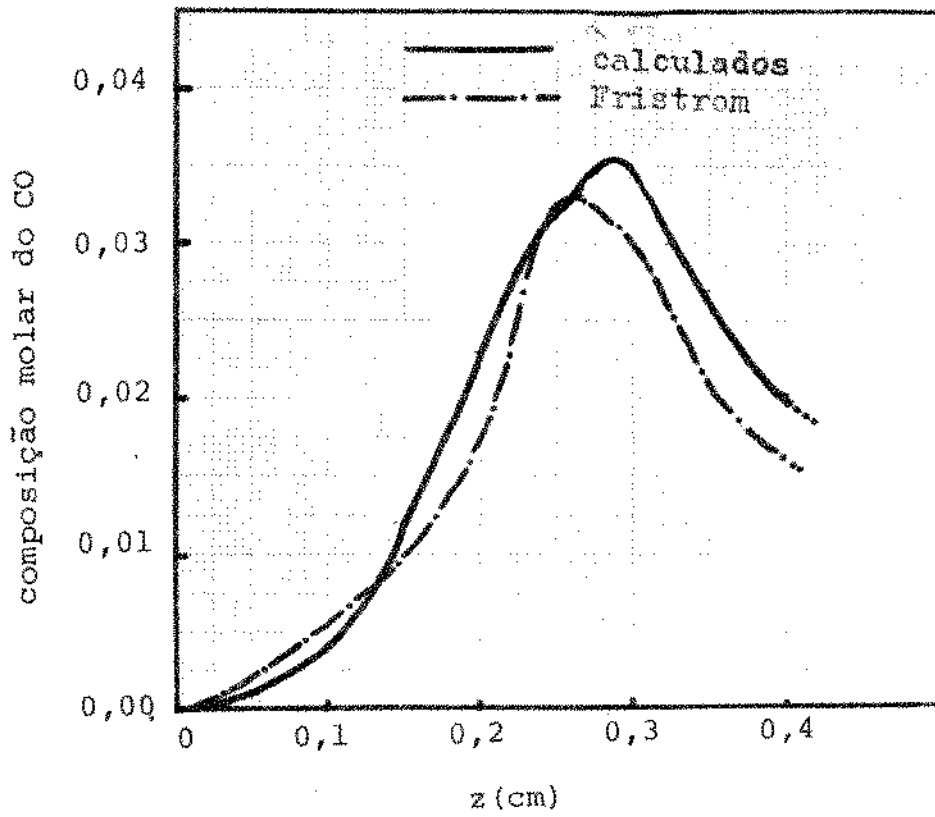


Figura 11 - Comparação da composição molar do monóxido de carbono dos valores experimentais de Fristrom com os calculados com base na Teoria da Afinidade Química.

IV.3 - O Comportamento para Aletações de Condições

O comportamento da metodologia já foi verificado para várias temperaturas diferentes; analisaremos agora, primeiramente o comportamento variando-se a pressão.

Utilizaremos para tal o mecanismo de combustão do metano composto de três reações, bem como a adaptação para valores de distância da frente de chama. Assim, teremos base para comparação com os valores de Fristrom. Ele obteve resultados à pressão de 0,1 atm, como a variação de pressão não alterará significativamente o comportamento da temperatura, poderemos fazer a adaptação de valores com base no perfil de temperaturas.

Realizamos cálculos para as pressões de 10atm e 0,0001 atm; os resultados são apresentados nas páginas 129-33. Na figura (12) é apresentado um gráfico da variação da produção de monóxido de carbono com a distância da frente de chama para as várias pressões.

A metodologia prevê que quanto menor for a pressão, maior será a produção intermediária do monóxido que atinge um máximo em torno de uma distância entre 0,25 e 0,30 cm, após esse máximo as curvas tendem a se encontrar caminhando muito próximas rumo ao equilíbrio que para essas variações de pressão não diferem muito; as massas de monóxido no equilíbrio químico para as condições de pressão são todas próximas de zero.

O comportamento da metodologia com respeito à relação molar inicial dos constituintes também pode ser analisado se alterarmos essas condições. Fristrom trabalhou com uma massa de oxigênio com muito excesso; para cada mole de metano utilizou 11,647 moles de oxigênio. Desenvolvemos cálculos para relações de 11,647 moles de oxigênio por mole de metano e para as relações de 7,0 e 2,0 que corresponde às condições estequiométricas. Os resultados estão apresentados nas páginas

134-8 e na figura (13) apresentamos os valores de produção de monóxido em função da distância para as várias condições de relação molar comburente-combustível iniciais.

Para pequenas distâncias, até 0,25 cm todas as produções caminham muito próximas quando então se separam, sendo menor a produção intermediária de monóxido quanto maior for a relação comburente-combustível.

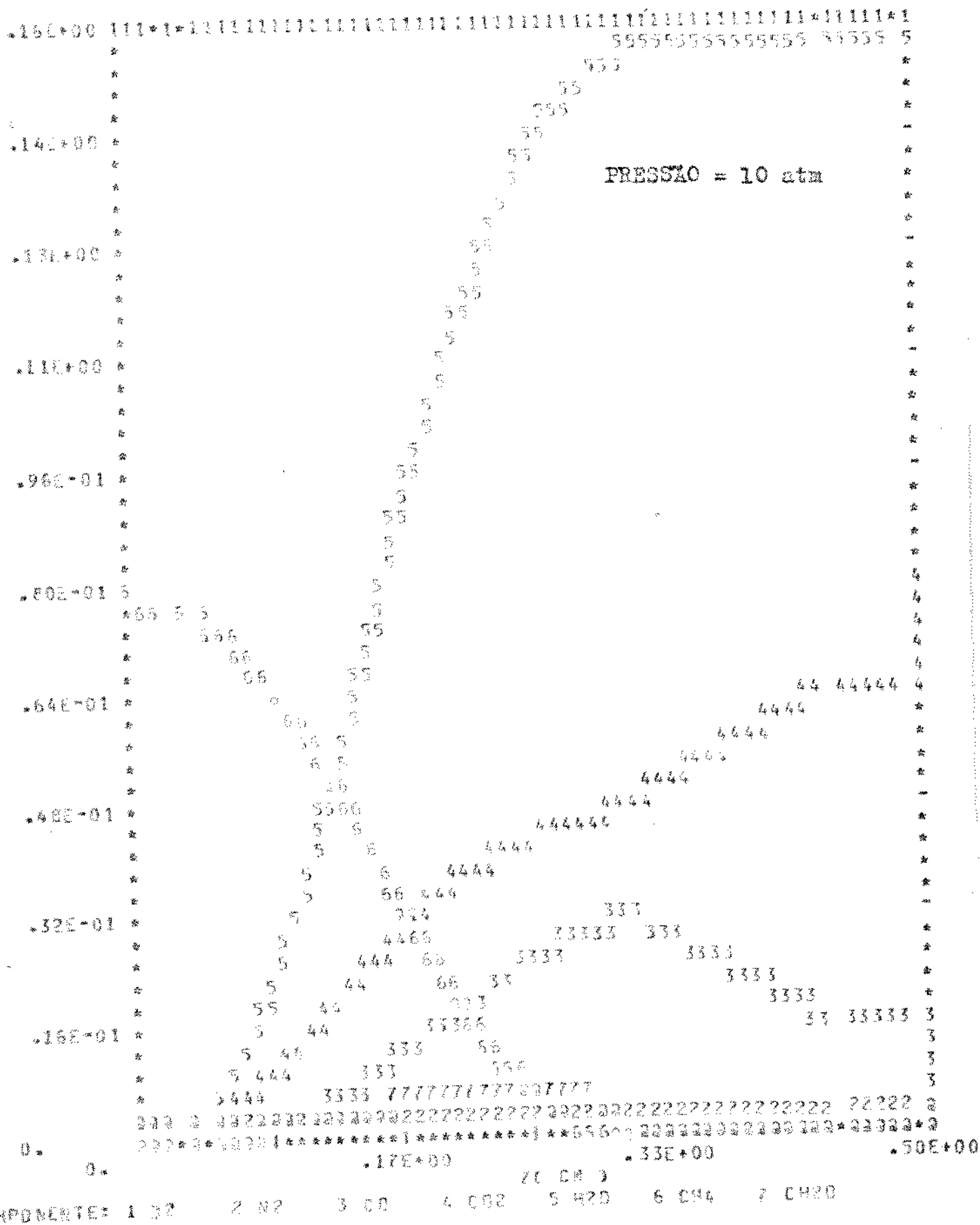
O comportamento da metodologia devido às variações de temperatura para transformações isotérmicas, também foi analisado. Mantivemos as mesmas condições experimentais de Fristrom, apenas forçamos a evolução a se realizar isotermicamente. Os resultados são apresentados nas páginas 139-46 e na figura (14) é apresentado um gráfico de produção do intermediário monóxido de carbono para várias temperaturas em função do grau de avanço equivalente. Como a adaptação de valores para distância tem sido feito com base na curva de temperatura, e como a temperatura nessas transformações foi constante, não foi possível fazer a adaptação.

O comportamento é semelhante ao apresentado na combustão do carbono; com o aumento de temperatura a produção aumenta.

CALCULO DE COMPONENTES DAS COMPONENTES
DE UMA REACAO FOTOCATICA CATALITICA
FUNCAO DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEF. - STECUS. DA REACAO=		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479
----------------------------	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

COMPETICION, MILEAGE ADAPTADAS PARA A FORMA DO ARILHO DE 18151000



CALCULO DE CORRECCION DE TEMPERATURA DE UNA REACCION QUIMICA EN UN REACTOR FUNCIONANDO CON CORRIENTE CONTINUA PARA EL SISTEMA:

CONDICIONES DE ENTRADA									
COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 4	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 8	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE 9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

SUMA DE CORRECCIONES DE TEMPERATURA = 0.0000

SUMA DE CORRECCIONES DE TEMPERATURA = 0.0000

VARIABLES DE ENTRADA Y SALIDA DEL REACTOR

.....

PARAMETROS DE ENTRADA

TEMPERATURA INICIAL = 0.0000

PRESION = 0.0000

NUMERO DE REACCIONES = 1

NUMERO DE CORRECCIONES = 0

MSI FINAL = 0.0000

AVANCE REALIZADO = 0.0000

REACTOR DE TIPO

RECEIVED THE SECRETARY OF THE ARMY 1 SEP 1964

[illegible]

73479; 73479-0245-5503; 55035

45:3535:

[illegible]

PRESS₀ = 0.0001 atm

13400

4-11-60

161-23

200-0

042-0

482-0

22-0

1967

Q. 2

● ●

DEPARTMENT OF THE ARMY

• 335 •

500000

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

COMPONENTE: 1 32 2 42 3 60 4 242 5 471 6 004 7 0020

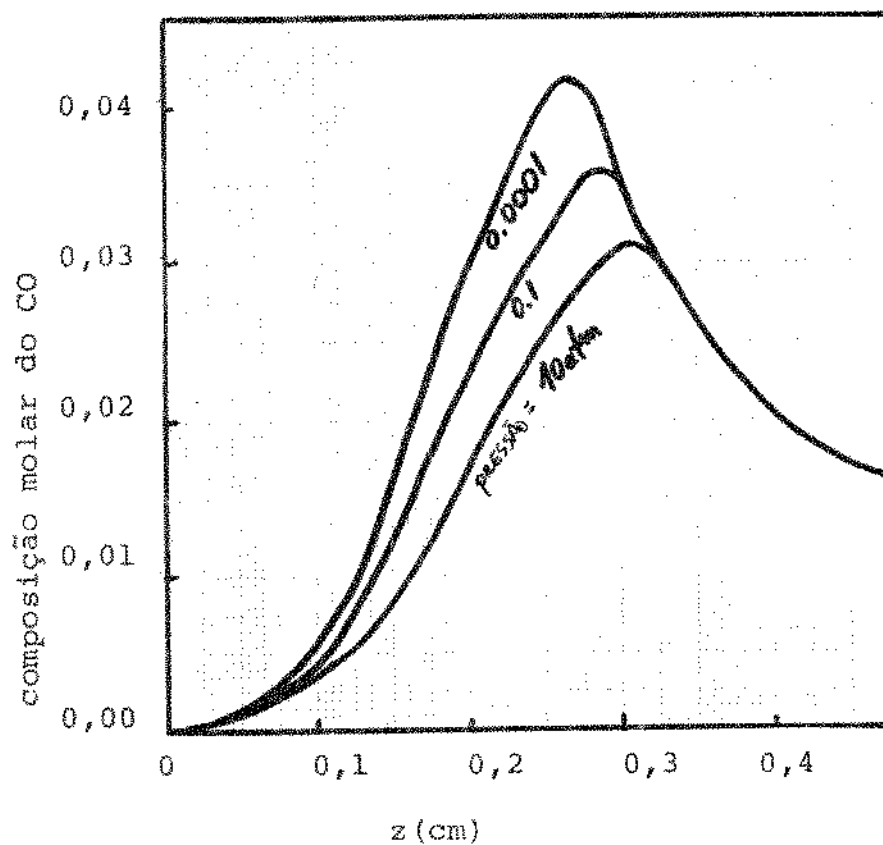


Figura 12 - Produção do intermediário monóxido de carbono em função da distância para várias pressões.

CALCULO DE COMPONENTES DOS COMPONENTES
DE URA ALACAO MONOCENICA E ADIABATICA
FUAFC DE PARA O AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

COEF. ESTEQU. O/ REACAO=									
COMP	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMP 1) H2	2	1	-1	-4	07	0.0	0.0	0.0	32.0
COMP 2) H2	0	0	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
COMP 3) CO	0	2	-2	0	0	32.0	-20.4	20.0	0.0
COMP 4) CO2	0	0	0	2	0	54.3	-94.1	44.0	0.0
COMP 5) H2O	0	2	0	0	0	54.0	-37.3	16.0	0.0
COMP 6) O2	0	-2	0	-2	0	12.1	-17.8	16.0	0.0
COMP 7) CH2O	0	2	-2	0	0	26.3	-27.7	30.0	0.0

SOMA DE COEF. ESTEQU. REAGENTES (NR)= -4 -3 -3

SOMA DE COEF. ESTEQU. PRODUTOS (NP)= 4 4 2

VARIACAO MOLAR DE CH4 REACAO (NR)= 0 1 -1 C = VARIACAO MOLAR TOTAL
.....

PARÂMETROS DA ENVOLUCAO:
TEMPERATURA INICIAL = 350.0 GRAUS KELVIN
PRESSAO = 0.1 ATMOSFERAS
RUPERC DE REACAOES = 3
RUPERC DE COMPONENTES = 7
KSI FINAL = 0.0 SEC
AVANCO MAXIMO = 0.005 CRO

MECANISMO CH4 (II)

CORPOS IGUEIS, POLÍMEROS, ADAPTAÇÃO, FORMA E FORMA DO AMBIENTE DE EXISTÊNCIA

[illegible]

PROFONTE: 1 A2 2 A2 3 C2 4 C2 5 A2 6 C4 7 C6C7

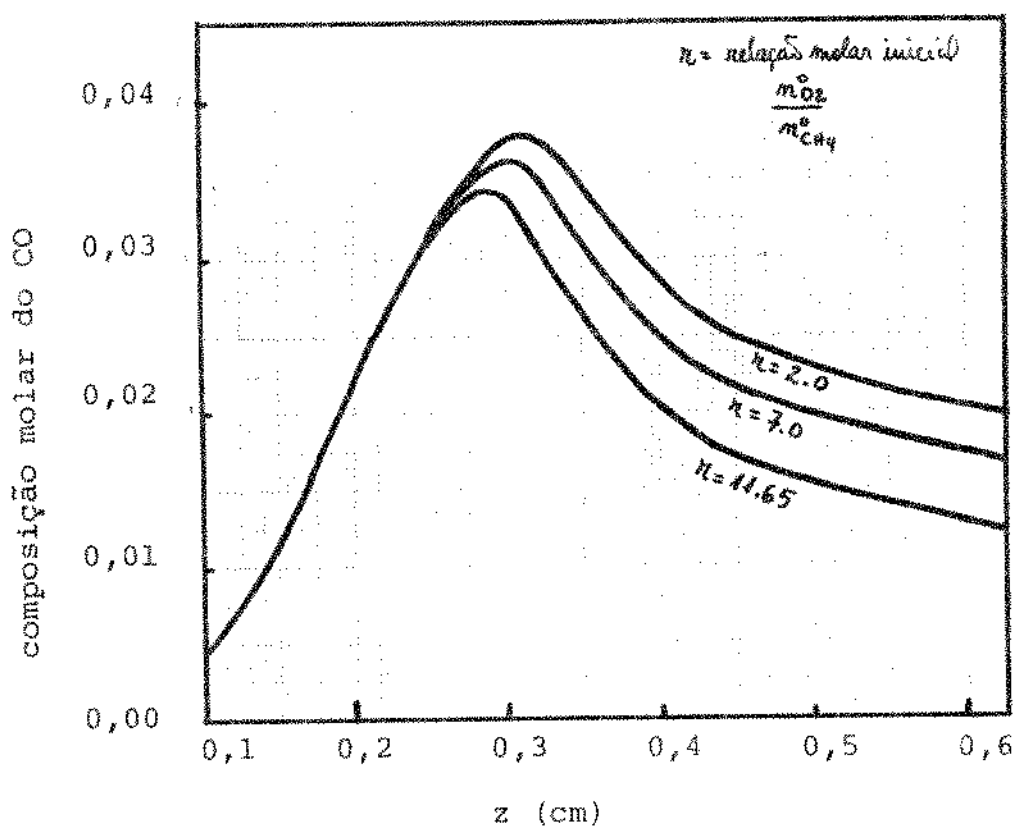


Figura 13 - Produção do intermediário monóxido de carbono na combustão do metano para várias relações molares iniciais com burente-combustível.

CALCULO DE COMPONENTES DOS COEFICIENTES
DE UMA REACAO HOMOGENEA E EQUILIBRADA
FUNCION DO GRAU DE AVANCO EQUIVALENTE
PARA O SISTEMA:

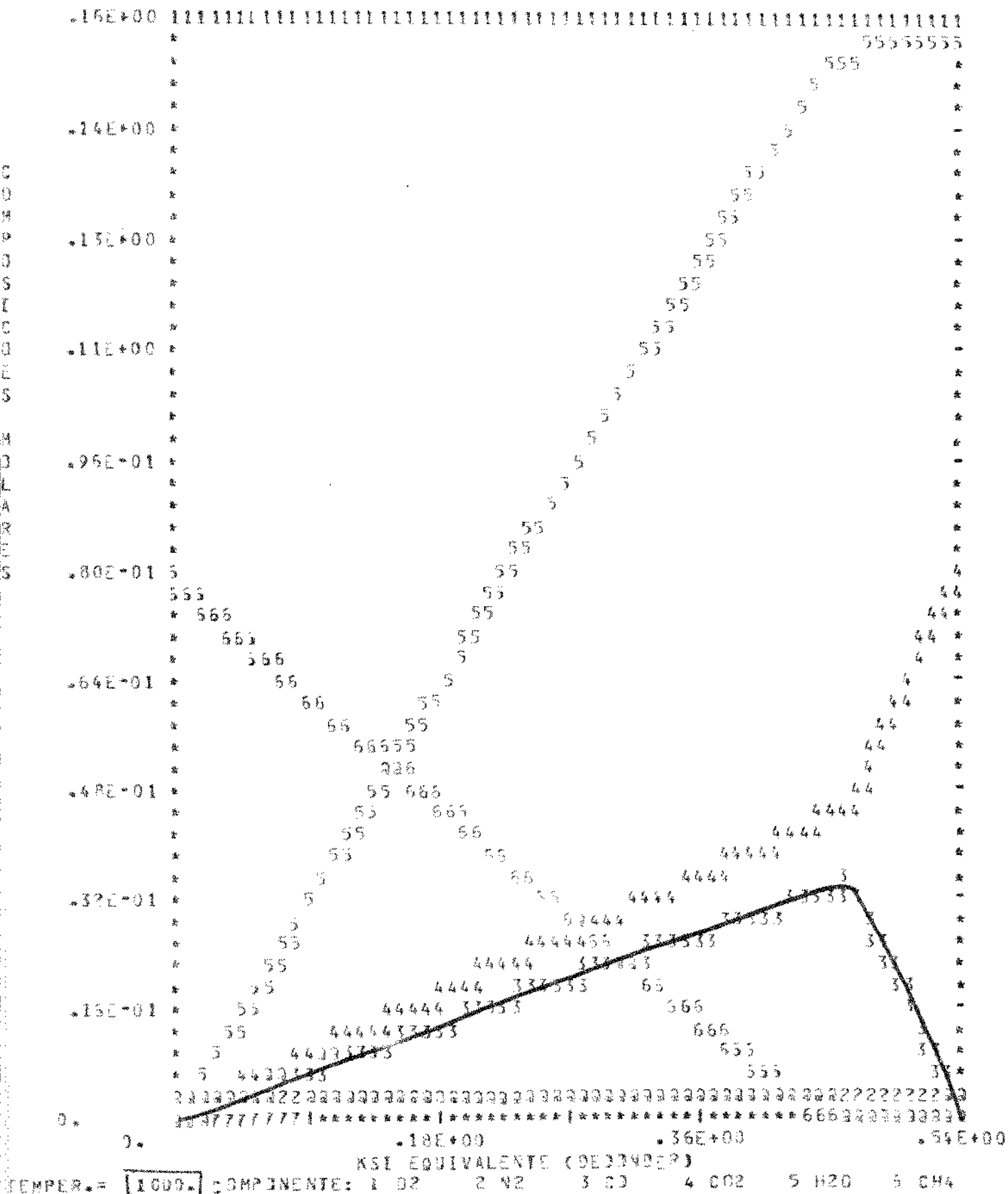
COEFS. ESTADOS DA REACAO=		1	2	3	4	GLOBAL	EPS	FPTS	PCONDI
COMP(1)	O2	0	(CING) 1A= 11.587)	-2	-1	-1	-4	0.0	32.0
COMP(2)	H2	0	(CING) 1A= 4.734)	0	0	0	0	0.0	24.0
COMP(3)	CO	0	(CING) 1A= 0.000)	0	2	-2	0	-20.4	28.0
COMP(4)	CO2	0	(CING) 1A= 0.000)	0	1	1	2	-34.1	14.0
COMP(5)	H2O	0	(CING) 1A= 0.000)	0	1	0	4	-37.1	17.0
COMP(6)	OH4	1	(CING) 1A= 1.000)	-2	0	0	-2	-17.0	10.0
COMP(7)	CH2O	1	(CING) 1A= 1.000)	0	-2	0	0	-27.7	10.0

SOMA DE COEF. ESTAD. REAGENTES (R)= -4 -1 -2 -1
SOMA DE COEF. ESTAD. PRODUTOS (P)= 4 2 2 4
VARIACAO MOLAR DE CADA REACAO (V)= 0 1 -1 0 = VARIACAO MOLAR TOTAL
.....

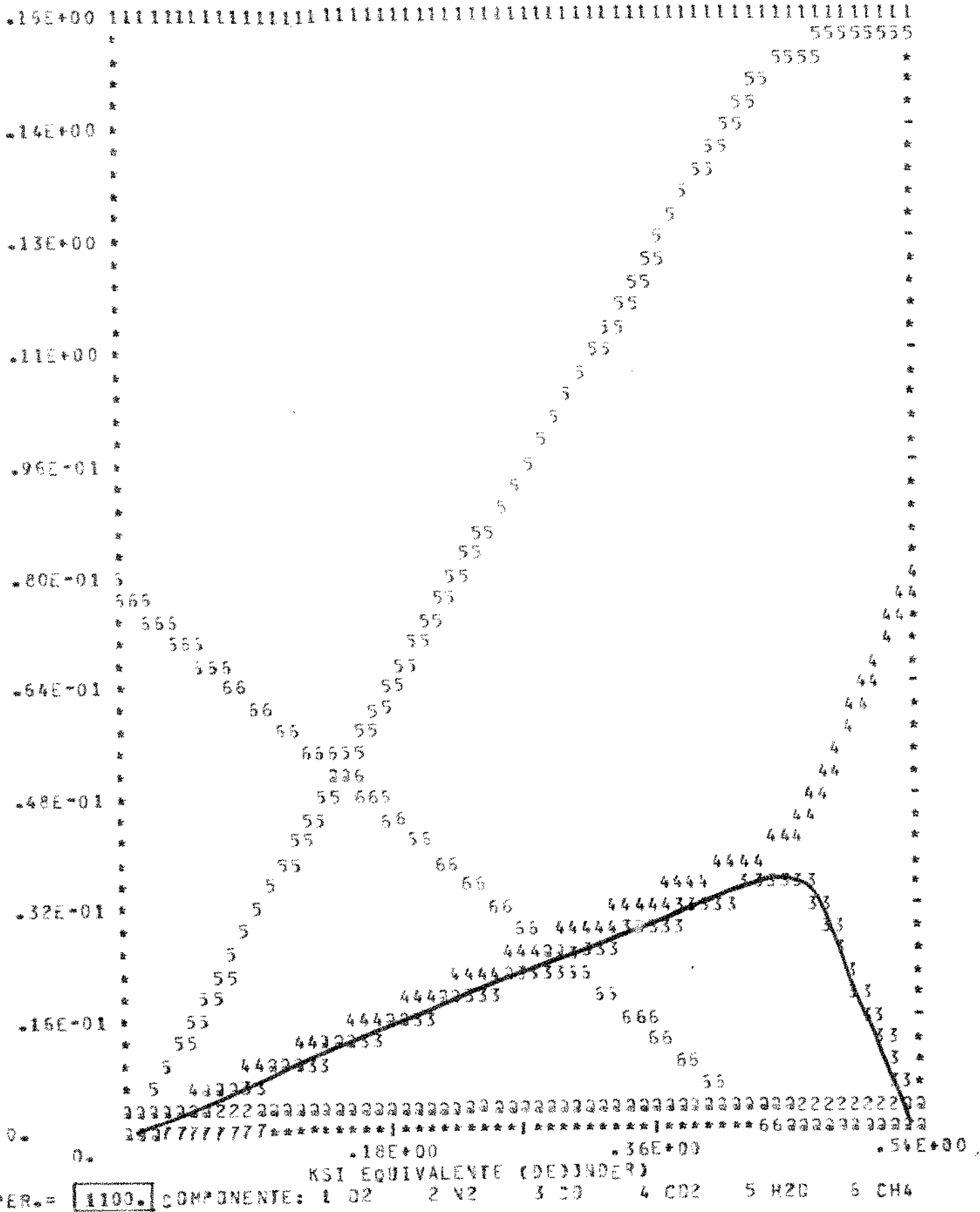
PARAMETROS DA EVOLUCAO:
TEMPERATURA INICIAL = 1000.0 GRAUS KELVIN
PRESSAO = 0.1 ATMOSFERAS
MECANISMO CH₄ (II)

NUMERO DE REACAOES = 3
NUMERO DE COMPONENTES = 7
RES FINAL = 0.5 OLD
AVANCO MAXIMO = 0.001 OLD

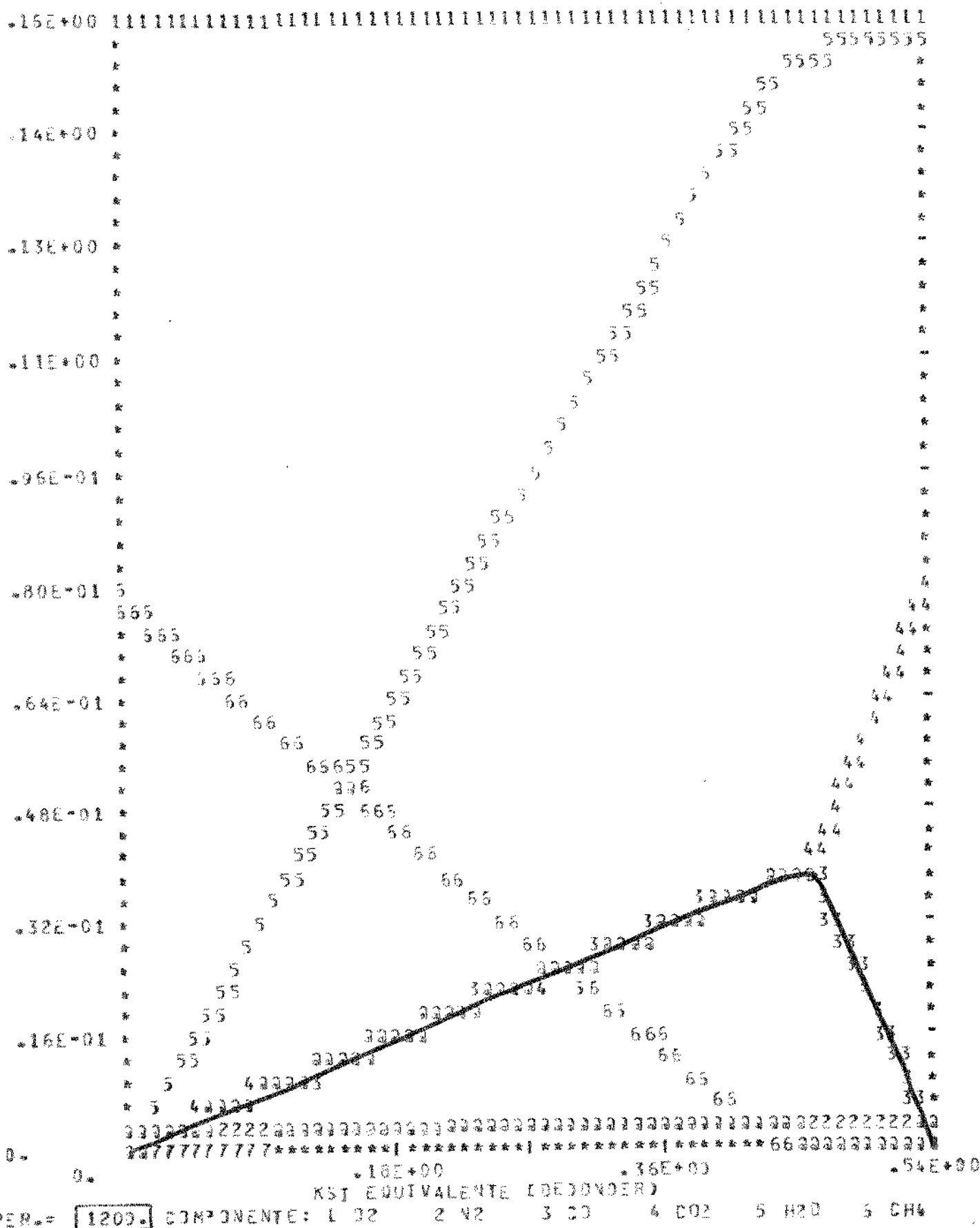
COMPOSICIONES MOLARES DOS COMPONENTES



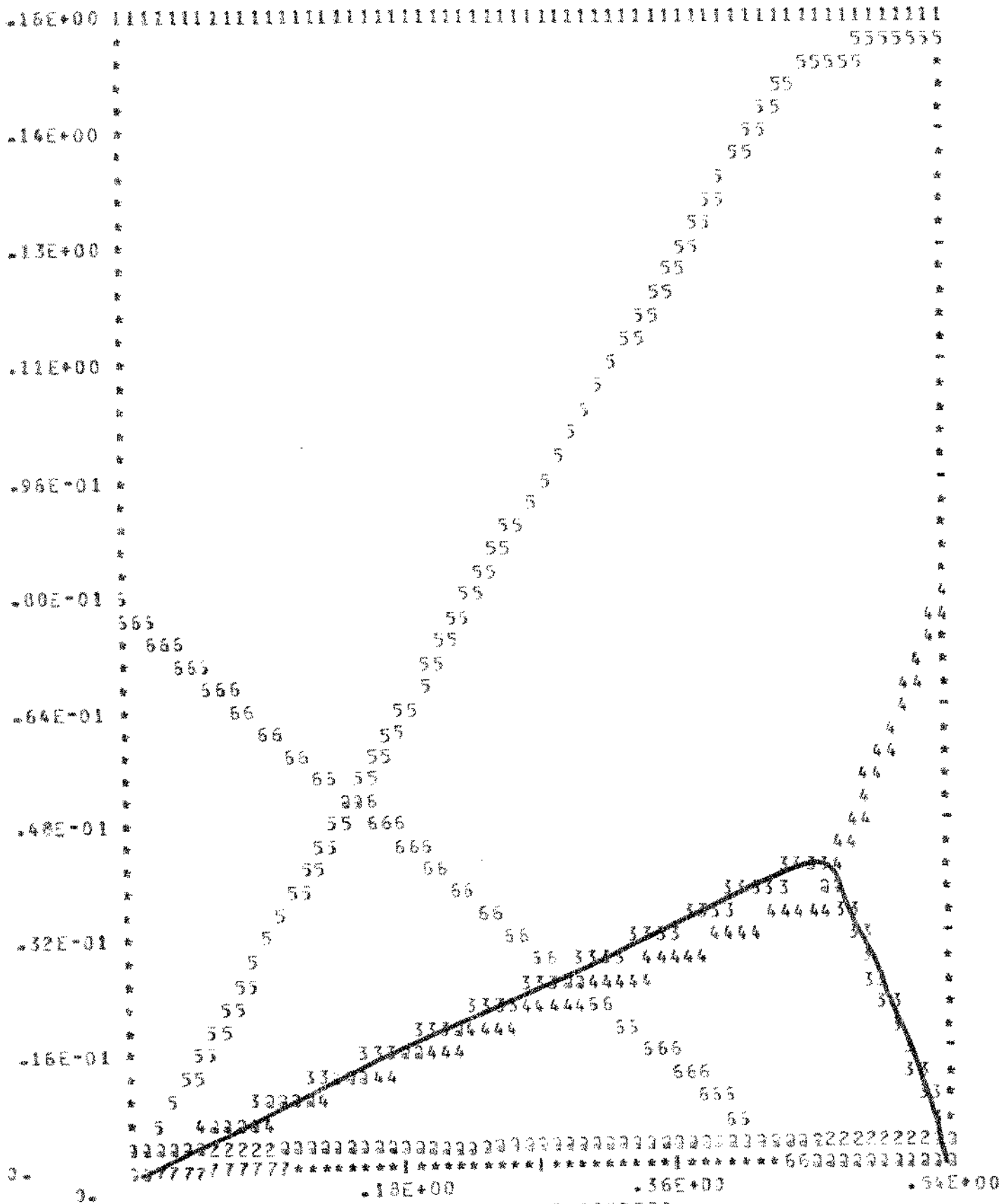
COMPOSICIONES MOLARES DOS COMPONENTES



COMPOSICIONES MOLARES DOS COMPONENTES

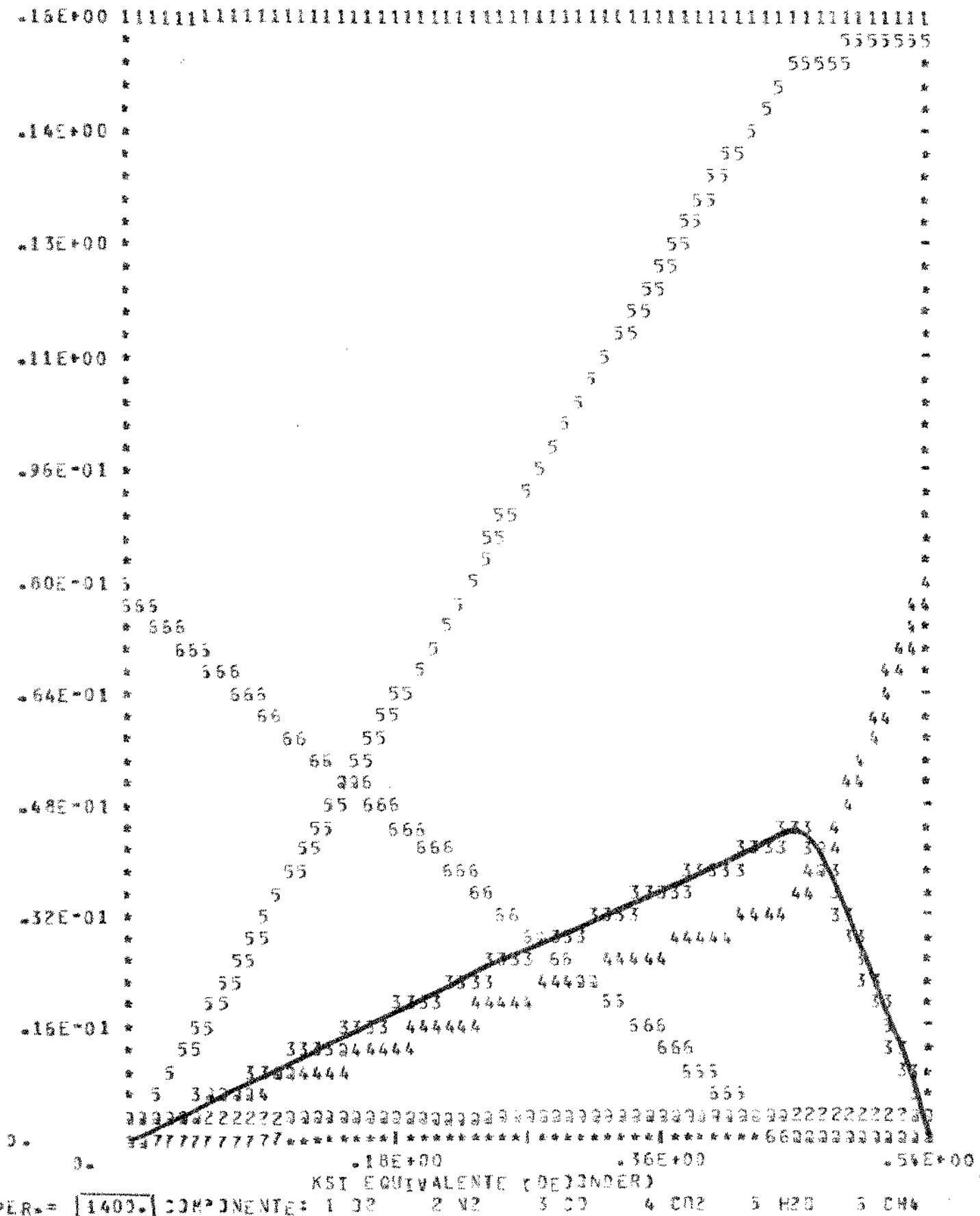


COMPOSICIONES MOLARES DOS COMPONENTES

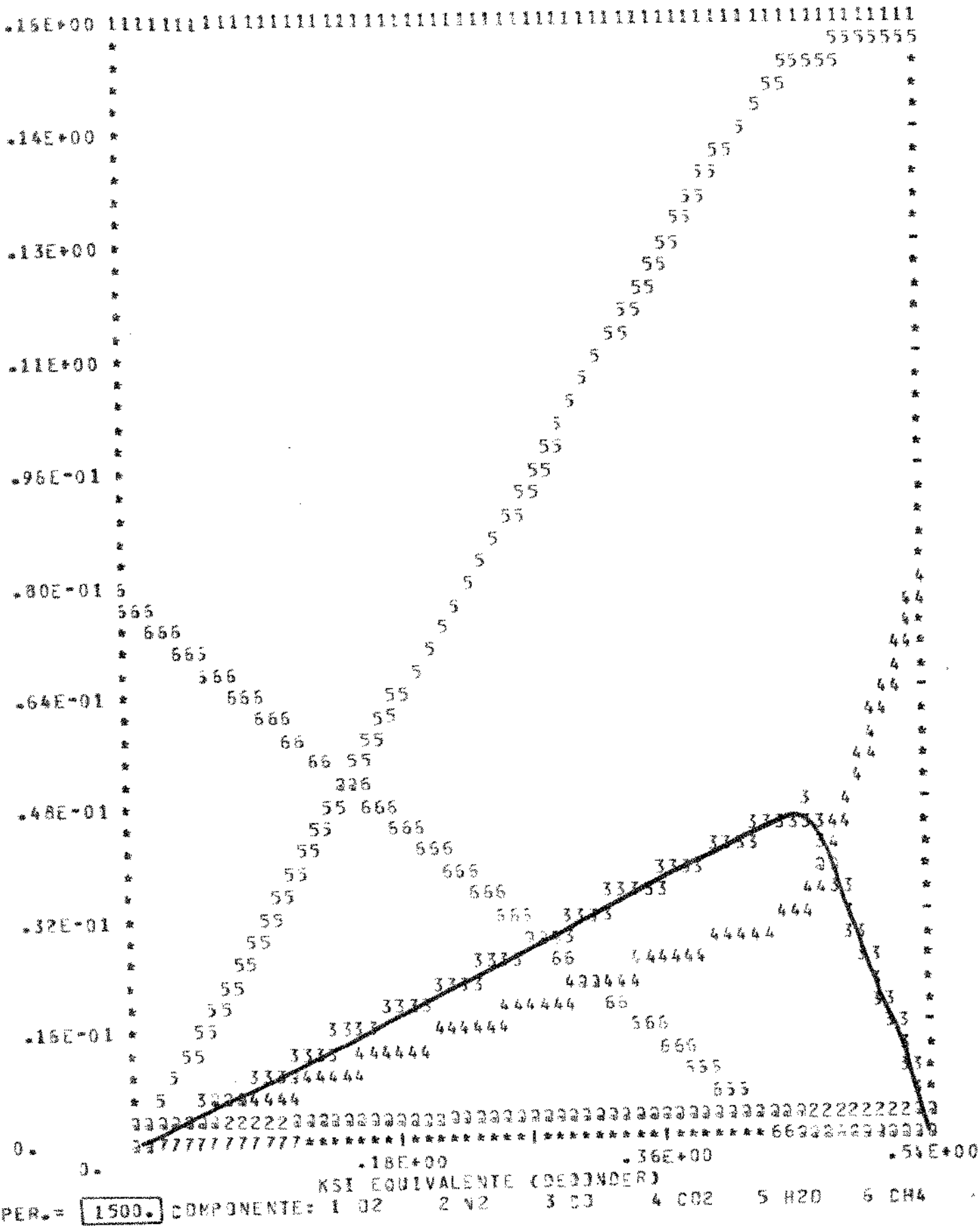


KSI EQUIVALENTE (DEBIDOR)

EMPER* = 1300 COMPONENTE: 1 02 2 92 3 20 4 002 5 H2O 6 2H4



COMPOSICIONES MOLARES LOS COMPONENTES



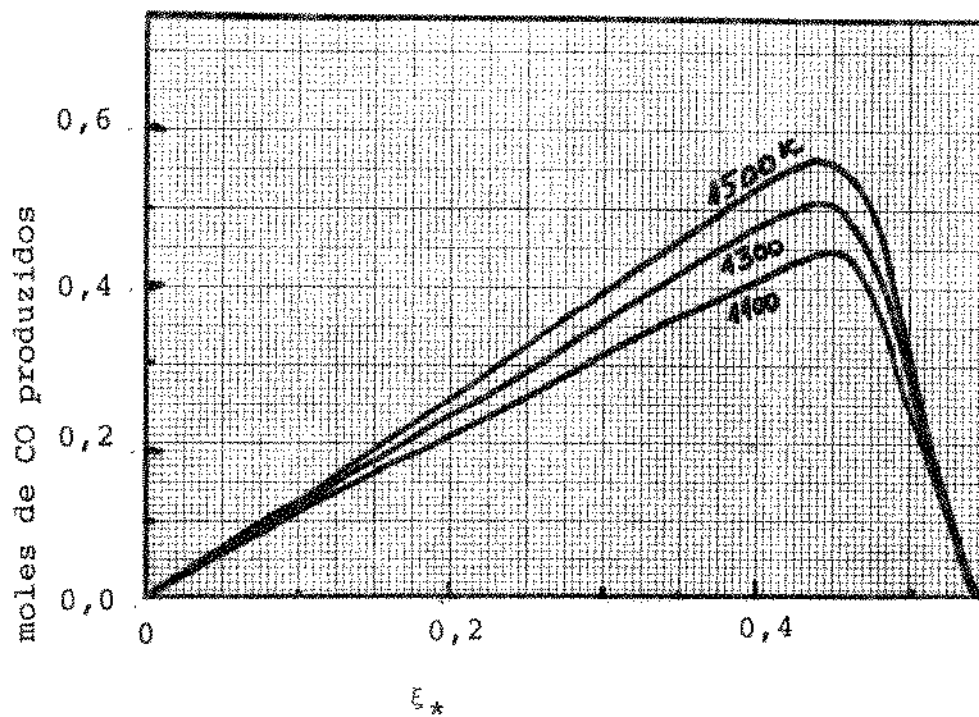


Figura 14 - Produção do intermediário monóxido de carbono na combustão do metano em função do grau de avanço equivalente para várias temperaturas.

V. Considerações finais

V.1. O acoplamento de reações químicas

Antes de se estabelecer as conclusões do presente trabalho achamos conveniente analisar o caso de reações acopladas. Esse desenvolvimento é apresentado por Munster.^[24] e nada mais é do que uma generalização dos conceitos expostos na secção (II.7).

Para ilustrar o acoplamento de reações químicas vamos considerar sistemas que reagem segundo um mecanismo suposto composto de duas reações químicas tais que a afinidade de uma seja negativa: $A_1 < 0$ e a outra seja positiva: $A_2 > 0$. Para que a evolução se realize temos:

$$\begin{aligned} d\xi_1 &> 0 \quad ; \quad (A_1 < 0) \\ d\xi_2 &> 0 \quad ; \quad (A_2 > 0) \end{aligned} \tag{V.1}$$

a produção de entropia devido a cada reação será:

$$\begin{aligned} dSi_1 &= \frac{A_1}{T} d\xi_1 < 0 \\ dSi_2 &= \frac{A_2}{T} d\xi_2 > 0 \end{aligned} \tag{V.2}$$

mas o sistema total

$$dSi = dSi_1 + dSi_2 > 0 \tag{V.3}$$

Dessa forma fica claro, devido ao segundo princípio que a transformação global é possível, mas a primeira reação somente pode se realizar em conjunto com a segunda. O avanço da primeira reação e conseqüentemente o da reação global, é dependente da parcela de produção de entropia da segunda reação. A esse fenômeno é denominado acoplamento de reações químicas.

Ao se aplicarem as equações fenomenológicas:

$$d\xi_j = L_j \frac{A_j}{T} dt \quad (V.4)$$

temos:

$$d Si_1 = L_1 \left(\frac{A_1}{T} \right)^2 dt < 0 \quad (V.5)$$

$$d Si_2 = L_2 \left(\frac{A_2}{T} \right)^2 dt > 0 \quad (V.6)$$

o que implica que, com dt é sempre positivo

$$L_1 < 0 \quad e \quad L_2 > 0 \quad (V.7)$$

Desse modo o grau de avanço da primeira reação de veria ser inversamente proporcional à sua afinidade, o que é uma incongruência.

Duas interpretações podem ser feitas para esclarecer essa incongruência, vide Munster ⁽²⁴⁾ é que a equação fenome nológica não é nessas condições, função apenas de suas afinidade mas também de todas as afinidades das outras reações:

$$d\xi_j = \sum_{K=1}^r L_{jK} \frac{A_K}{T} dt \quad (V.8)$$

desse modo

$$d Si_j = \frac{A_j}{T} \left(\sum_{K=1}^r L_{jK} \frac{A_K}{T} \right) dt \quad (V.9)$$

e para produção de entropia total

$$d Si = \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} \left(\sum_{K=1}^r L_{jK} \frac{A_K}{T} \right) dt > 0 \quad (V.10)$$

$$\begin{aligned}
 d Si &= d Si_1 + d Si_2 = \\
 &= \frac{A_1}{T} \left(L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \right) + \frac{A_2}{T} \left(L_{21} \frac{A_1}{T} + \right. \\
 &\quad \left. L_{22} \frac{A_2}{T} \right) = L_{11} \left(\frac{A_1}{T} \right)^2 + L_{12} \frac{A_1 A_2}{T^2} + \\
 &\quad + L_{21} \frac{A_1 A_2}{T^2} + L_{22} \left(\frac{A_2}{T} \right)^2 > 0
 \end{aligned} \tag{V.11}$$

Os coeficientes fenomenológicos podem genericamente ser então dispostos em uma matriz (rxr) onde todos os elementos da diagonal principal são positivos:

$$L_{jj} > 0 \quad (j = 1, \dots, r) \tag{V.12}$$

o que implica que todos os graus de avanço são diretamente proporcionais às suas afinidades. São também proporcionais às afinidades das outras reações na razão dos coeficientes fenomenológicos cruzados L_{ij} ($i=j$).

Os coeficientes cruzados devem satisfazer às condições de reciprocidades de Onsager.

$$L_{Kj} = L_{jK} \tag{V.13}$$

bem como ao segundo princípio, vide Munster.

$$(L_{jK} + L_{Kj})^2 < 4 L_{jj} L_{KK} \tag{V.14}$$

ou, com $L_{Kj} = L_{jK}$:

$$L_{jj} L_{KK} > (L_{jK})^2 \tag{V.15}$$

Ressalve-se que para o caso particular de reações

não acopladas, os coeficientes cruzados se anulam:

$$L_{jK} = 0 \quad (j \neq K) \quad (V.16)$$

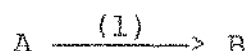
e portanto existindo sempre valores positivos na diagonal. Esse caso particular foi adotado no presente trabalho, além disso su pusemos que todos os elementos da diagonal principal são iguais:

$$L_{jj} = L_{KK} \quad (V.17)$$

No entanto nada impede que a presente metodologia seja generalizada com base nos conceitos aqui expostos, desde que se conheçam esses coeficientes cruzados.

Por outro lado podemos explicar o acoplamento de reações químicas da seguinte forma: se uma reação química num determinado estado tem afinidade própria negativa, isto não im plica que ela não tenha condições de progredir, mas que ela de ve avançar de um grau de avanço muito pequeno.

Por exemplo se a reação:



à temperatura ($T = 300K$) e pressão ($p = 1 \text{ atm}$) tem um valor de espontaneidade própria de:

$$e_{p1} = \frac{A_{p1}}{T} = - 100 \text{ cal/deg } k \quad (V.18)$$

pode avançar até que e_1 se anule (equilíbrio):

$$e_{1eq} = e_{m1eq} + e_{p1eq} = - R \ln \frac{n_B}{n_A} = - 100 = 0 \quad (V.19)$$

ou seja até um grau de avanço de:

$$\xi_{1eq} = 10^{-22} \quad (V.20)$$

o que equivale a uma produção de B de:

$$nB \approx 10^{-22} \text{ moles} \quad (V.21)$$

além da qual a reação não se realiza.

Se a reação (1) se realiza no entanto na presença de um constituinte C que reage com B da seguinte forma:



onde a reação (2) tem um valor de espontaneidade própria bastante positivo; por exemplo:

$$e_{p2} = \frac{A_{p2}}{T} = 200 \text{ cal/ded K}$$

tão logo $n_B = 10^{-22}$ moles tenham se formado eles terão condições de ser consumidos pela segunda reação. Assim permitindo que outros 10^{-22} moles de B possam reagir e dessa forma permitir o progresso da reação global.

Dessa forma a restrição ao avanço de reações acopladas não seria termodinâmico mas cinético; pois a segunda reação deveria avançar mesmo com concentrações da ordem de 10^{-22} . A essa segunda forma de interpretação do avanço de reações acopladas Wei ⁽⁴²⁾ denomina de interferência entre reações.

A presente metodologia não se adapta a essa segunda interpretação pois os avanços sucessivos deveriam ser feitos em passos da ordem de 10^{-22} obrigando o programa a realizar 10^{22} interações o que é praticamente impossível.

Restar-nos-ia a primeira alternativa para o caso

de acoplamentos, que no entanto implicam na definição dos coeficientes cruzados. Preferimos por esse motivo desenvolver cálculos apenas para conjuntos de reações desacopladas.

V.2 - Conclusões

O estudo termodinâmico das reações químicas (e de todas as transformações) atualmente é feito ou, classicamente com base na Teoria do Equilíbrio Químico (e nas transformações reversíveis equivalentes) ou modernamente com base na Termodinâmica dos Processos Irreversíveis.

Segundo Denbigh [22] "a aplicação da Termodinâmica dos Processos Irreversíveis somente é útil nos quais há dois ou mais processos entre os quais existe algum mecanismo de acoplamento".

Não foi esse o caso do nosso trabalho. Não levamos em consideração os efeitos cruzados e seus coeficientes fenomenológicos cruzados. Interessou-nos apenas a análise da Teoria da Afinidade de De Donder e verificar até que ponto ela pode fornecer informações além daquelas previsíveis pela Teoria do Equilíbrio Químico.

Tendo em conta apenas o conceito de que o avanço de cada reação química deve ser proporcional à sua afinidade pretendemos verificar a aplicabilidade desse conceito no campo de uma "Termodinâmica de Não-Equilíbrio" sem no entanto entrar no campo de uma "Termodinâmica dos Efeitos Cruzados". Assim o avanço de uma reação química é para nós um efeito (puro) proporcional à sua afinidade.

V.2.1 - Tentativas de Metodologias

No decorrer dos últimos quatro anos, testamos três metodologias para o cálculo sistemas, susceptíveis de reagir se

gundo um conjunto de reações químicas, com base em seus valores de afinidades. Cada um delas considerava um diferente critério para a evolução.

Critério A) apenas uma reação deve avançar: a que tiver o maior valor de afinidade.

Esse critério devido à Sales Luis ⁽⁵³⁾, se justifica pela concepção do sistema (como um todo) em equilíbrio. Quando o sistema perfeitamente uniforme, ele deverá evoluir uniformemente na mesma direção, ou seja segundo uma mesma reação química.

A medida que o sistema reage essa reação de maior afinidade, o valor desta diminui enquanto as afinidades de outras reações aumentam. Num determinado instante então, outra reação passa a ter o maior valor da afinidade passando a se realizar.

Esse critério apresentou sérias dificuldades para a sua simulação (por passos) em programação digital. A precisão dos resultados também ficava comprometida com o tamanho mínimo dos passos utilizados.

Critério B) as reações químicas devem avançar de forma a que todas reações tenham, em cada instante, o mesmo valor da afinidade química.

Acreditamos ser um critério equivalente ao primeiro, do ponto de vista conceitual, pois naquele caso, tão logo a evolução se inicia as afinidades das reações tendem a se igualar e permanecerem iguais.

Esse critério sugere portanto a idéia de que as afinidades não seriam propriedades da reação química, mas sim do sistema; as reações para avançar (no sistema) deveriam acomodar

o valor de suas afinidades ao valor da afinidade do sistema.

Do ponto de vista matemático, a simulação da evolução segundo esse critério foi desenvolvida com base no método de convergências de Newton-Raphison descrita na seção (III.4). No entanto, à medida que se aumentasse o número de reações do mecanismo, as dificuldades de convergência se agravam. Além disso, para o caso de evoluções adiabáticas (ou não isotérmicas) são necessárias convergências também para a temperatura.

Critério C) em cada instante o grau de avanço de cada reação é proporcional ao valor de sua afinidade.

Esse critério é o apresentado no presente trabalho e foi aqui justificado com base em equações fenomenológicas (de sacopladas).

Os três critérios são na verdade, como que corolários de um mesmo conceito: a proporcionalidade entre o avanço e a afinidade. No entanto, o que se revelou mais simples, do ponto de vista de programação digital, mais barato do ponto de vista de custos computacionais, mais lógico do ponto de vista de fundamentação teórica e mais coerente do ponto de vista de comparação de resultados calculados foi o *Critério C*.

Essas vantagens são na verdade restritas aos métodos computacionais utilizados bem como à bibliografia consultada. Não nos sentimos seguros portanto para descartarmos a utilidade ou coerência dos outros critérios perante outros métodos computacionais ou casos que não aqui estudados, entre eles inclusive, os de acoplamento de reações.

V.2.2 - A Análise de Mecanismos

Uma das importantes constatações do presente trabalho é a de que é possível calcular a evolução de sistemas

segundo vários mecanismos de reação eventualmente propostos.

Como exemplo disso, na secção IV.2 apresentamos cálculos para cinco mecanismos concebidos para a combustão do metano. Em todos os casos o equilíbrio químico é praticamente o mesmo. A evolução calculada no entanto é diferente.

A comparação dos resultados calculados com experimentais permite a análise da viabilidade termodinâmica do mecanismo bem como pode fornecer informações para a concepção de novos mecanismos mais detalhados e complexos (maior número de reações).

V. 2.3 - A previsão de comportamento

Estabelecido um mecanismo pode-se simular a evolução dos sistemas para novas condições de reação: temperatura, pressão, composição.

Esse procedimento, apresentado na secção IV.3, a título de ilustração nos pareceu bastante coerente do ponto de vista qualitativo. No entanto, é demasiadamente ousado se confiar em tais resultados sem maiores verificações experimentais.

V. 2.4 - Limitações da Metodologia

Quando encarada pela Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, para a metodologia no que diz respeito às equações fenomenológicas, a hipótese de igualdade dos coeficientes fenomenológicos equação (V.13), bem como o não acoplamento parecem ser bastante restritivos. Ainda mais considerando que essas equações são válidas apenas nas proximidades do equilíbrio.

No entanto, quando encarada pelos critérios (secção VI.1) é mais aceitável supor que a metodologia possa abranger uma faixa tão ampla de aplicação fora do equilíbrio.

Nã entretanto ainda que se considerar a nã realidade da condiçã de homogeneidade, bem como a de nã interferência de efeitos catalíticos.

V.2.5 - Aplicações

Apesar das hipóteses simplificadoras, das limitações impostas e da pouca cientificação que ainda domina o recente campo da Teoria da Afinidade Química, em especial, a compreensão dos critérios apresentados, acreditamos que a presente metodologia pode ser, no momento, instrumento útil na análise e pesquisa de mecanismos de reações químicas simultâneas. Em particular na definição das reações chaves que determinam o mecanismo. Pode também ser útil no estabelecimento de linhas de pesquisa para a definição dos limites de validade da Teoria da Afinidade Química.

A P E N D I C E S

AI	Arquivo ANTUNHA/FONTE/AVANÇO.....
AII	Arquivo ANTUNHA/JOB/x/y.....
AIII	Arquivo ANTUNHA/DATA/JANAFI.....
AIV	Arquivo ANTUNHA/DATA/TITULOS.....

Apendice AI

Arquivo ANTUNHA/FONTE/AVANCO

Programa em linguagem FORTRAN

ARQUIVO: ANTUNHA/PONTE/AVANÇO

```

000 C234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
100 CALCULO DA EVOLUCAO DE SISTEMAS COM REACOES
200 C:::::CARACTERIZACAO DO SISTEMA:::::
300 FILE 6=FILE6,UNIT=PRINTER,RECORD=22
400 FILE 10=FILE10,UNIT=PRINTER,RECORD=22
500 FILE 11=FILE11,UNIT=PRINTER,RECORD=22
600 IMPLICIT REAL*8(Q)
700 DIMENSION X(999),Y(999,14),RA1(4),IT1(144),IT2(144),ICH(10)
800 DIMENSION W10(60),CCMP(16),S10(60),W15(60),YA(999,10),RA3(4)
900 DIMENSION RCO(14),AST(15),AFSG(14),AMST(15),QDO(15),IT7(144)
000 DIMENSION AFS(15),RPTS(15),Q(60),CPG(14,60),S15(60),YG(999,20)
100 DIMENSION T(60),EST(14),PESPOL(14),RPT(15,60),QSI(15),TIC(30)
200 DIMENSION QN(15),QN2(14),IT3(144),IT4(144),QIO(15),RA4(4)
300 DIMENSION NF(15),NR(15),APL(15),RAL(15),YT(999),RA7(4),QNO(15)
400 DIMENSION QAMST(15),RA2(4),APO(15),YK(999,14),QDI(15),QD2(15)
500 DIMENSION QAZ(15),NG(14,15),NI(15),EZG(14),APST(15,60)
600 DATA ICH(1)/1H1/
700 DATA CCMP/15*" TOTAL",* ATIVO"/
800 C:::::LEITURA DE PROPRIEDADES E PARAMETROS:::::
900 READ(5,1070)TEMP
000 READ(5,1070)AVG
100 READ(5,1070)PEF
200 READ(5,1075)NTR
300 READ(5,1075)L99
400 READ(5,1075)NC
500 READ(5,1073)TR1,TR2,N5,N6,DELT
600 READ(5,1075)N10
700 READ(5,1070)YCIN
800 READ(5,1070)SF
900 READ(5,1075)ICX
000 C:::::DEFINICAO DE PARAMETROS INICIAIS:::::
100 WRITE(6,1199)
200 NC1=NC+1
300 NT1=NTR+1
400 NCT=NTR
500 NC2=NC
600 IF(NC2.GT.10)NC2=10
700 IF(NC.GT.NT1)NCT=NC
800 WRITE(6,1010)TR1,TR2,(N,N=1,NTR)
900 WRITE(6,1011)
000 DO 4 N=1,NTR
100 RPTS(N)=0.
200 NI(N)=0
300 4 APS(N)=0.
400 EZG=0.
500 READ(22,1090)JT
600 READ(22,/) (T(J),J=1,JT)
700 C:::::LEITURA DO SISTEMA E REACOES:::::
800 DO 58 I=1,NC
900 READ(5,1030)CCMP(I),EST(I),EZG(I),(NG(I,N),N=1,NTR)
000 NG(I,NT1)=0
100 DO 5 N=1,NTR
200 5 NG(I,NT1)=NC(I,NT1)+NG(I,N)
300 IF(CCMP(I).NE.CCMP(16))GO TO 157
400 IA=0;APSG(I)=EZG(I);EZG(I)=0
500 WRITE(6,1042)IA,CCMP(I),EST(I),(NG(I,N),N=1,NTR)
600 WRITE(6,1043)NG(I,NT1),CCMP(I),APSG(I)

```

```

200      GO TO 58
300      COMP(NC1)=COMP(15)
400      157 IF(EZG(I))2,2,1
500      COMP(I)=COMP(15)
600      2   QNZ(I)=1.00+40
700      GO TO 3
800      1   QNZ(I)=EZG(I)
900      3   CONTINUE
1000     WRITE(6,1040)I,COMP(I),EST(I),EZG(I),(NG(I,N),N=1,NTR)
1100     DO 720 K=1,100
1200     READ(22,1080)COMPA,ESTA,PSM,RPTSA,APSA
1300     IF(ESTA.NE.EST(I)) GO TO 145
1400     146 IF(COMPA.EQ.COMP(I)) GO TO 141
1500     145 READ(22,/) (C(J),J=1,JT)
1600     720 CONTINUE
1700     141 PESHOL(I)=PSM
1800     RGCC(I)=RPTSA
1900     APSG(I)=APSA
2000     WRITE(6,1040)NG(I,NT1),COMP(I),APSG(I),RGCC(I),PESHOL(I)
2100     READ(22,/) (CPG(I,J),J=1,JT)
2200     58   EZC=EZO+EZG(I)
2300     C:::::CALCULO DE PARAMETROS DO SISTEMA:::::
2400     DO 81 N=1,NT1
2500     DO 75 I=1,NC
2600     IF(NG(I,N))76,75,77
2700     76   NR(N)=NR(N)+NG(I,N)
2800     GO TO 780
2900     77   NP(N)=NP(N)+NG(I,N)
3000     780   CONTINUE
3100     RPTS(N)=RPTS(N)+NG(I,N)*RGCC(I)
3200     APS(N)=APS(N)+NG(I,N)*APSG(I)
3300     NI(N)=NI(N)+NG(I,N)
3400     75   CONTINUE
3500     RPI(N,1)=RPTS(N)*1000.
3600     C:::::WRITE(6,1020)APS(N),RPTS(N):::::
3700     81   CONTINUE
3800     IF(COMP(NC).EQ.COMP(16))NC=NC+1
3900     NC1=NC+1;NC2=NC
4000     QNZ(NC1)=EZC
4100     C:::::ESCRITA DO SISTEMA:::::
4200     WRITE(6,1110)(NR(N),N=1,NTR)
4300     WRITE(6,1111)(NP(NT1))
4400     WRITE(6,1120)(NP(N),N=1,NTR)
4500     WRITE(6,1111)(NP(NT1))
4600     WRITE(6,1130)(NI(N),N=1,NTR)
4700     WRITE(6,1111)(NI(NT1))
4800     WRITE(6,1131)
4900     WRITE(6,/) "....."
5000     "....."
5100     "....."
5200     WRITE(6,/) "PARAMETROS DA EVOLUCAO:"
5300     CP1=1.9868*LOG(PEF)
5400     WRITE(6,/) "TEMPERATURA INICIAL" =",TEMP," GRAUS KELVIN"
5500     WRITE(6,/) "PRESSAO" =",PEF," ATMOSFERAS"
5600     WRITE(6,/) "NUMERO DE REACOES" =",NTR"
5700     WRITE(6,/) "NUMERO DE COMPONENTES" =",NC"
5800     WRITE(6,/) "KSI FINAL" =",SF," DEG"
5900     WRITE(6,/) "AVARCO MAXIMO" =",AVO," DEG"
6000     SFC=SF*.991
6100     C:::::CALCULO DAS AFINIDADES PROPRIAS E COEF.TEMP.IRREV.:::::

```

```

21200      DO 799 N=1,N11
21400      CPC=AI(N)*CF1
21600      DO 35 J=1,J1
21800      BA=C.
22000      DO 36 I=1,NC
22200      AB=AC(I,N)*CPC(I,J)
22400      36 BA=BA+AB
22600      35 S10(J)=BA
22800      S15(1)=0.
23000      DO 47 J=2,J1
23200      47 S15(J)=(S10(J)+S10(J-1))*(T(J)-T(J-1))/2.+S15(J-1)
23400      DO 45 J=1,J1
23600      45 W15(J)=S15(J)/T(J)*T(J)
23800      A1=AFS(N)/T(1)*1000.
24000      W10(1)=0.0
24200      DO 777 J=2,J1
24400      777 W10(J)=(W15(J)+W15(J-1))*(T(J)-T(J-1))/2.+W10(J-1)
24600      DO 55 J=1,J1
24800      A2=FFTS(N)*(1/T(1)-1/T(J))*1000.
25000      RPT(N,J)=(RFTS(N)*1000.+S15(J))/1000.
25200      55 APST(N,J)=A1+A2+W10(J)-CPO
25400      799 CONTINUE
25600      WRITE(6,1100)PEF,(N,N=1,NTR)
25800      IA=6+NTR*8
26000      WRITE(6,1060)IA
26200      DO 16 J=1,J1
26400      16 WRITE(6,1050)T(J),(APST(N,J),N=1,NT1)
26600      IF(CF1.NE.0.0)WRITE(6,1140)CP1
26800      WRITE(6,1240)(A,N=1,NTR)
27000      WRITE(6,1060)IA
27200      DO 17 J=1,J1
27400      17 WRITE(6,1050)T(J),(RPT(N,J),N=1,NT1)
27600      C:::::A EVOLUCAO DA TRANSFORMACAO::::::::::::::::::::::::::::::::::::
27800      C:::::DEFINICAO DE PARAMETROS DE EVOLUCAO::::::::::::::::::::::::::::
28000      AFIM=0.1
28200      DO 999 LAST=1,N6
28400      WRITE(6,1190)
28600      TR=TEMP
28800      WRITE(6,/) "TEMPERATURA INICIAL=",TR,"GRAUS KELVIN"
29000      XKLA=0.0
29200      XK(1)=0.0
29400      YT(1)=TEMP
29600      DO 15 I=1,NC
29800      QN(I)=QNZ(I)
30000      YN(1,I)=QNZ(I)/EZO
30200      15 QN2(I)=QNZ(I)
30400      DO 18 N=1,NTR
30600      YA(1,N)=0.0
30800      YK(1,N)=0.0
31000      18 QSI(N)=0.0
31200      QN(NC1)=EZO
31400      WRITE(6,1170)(I,I=1,NC1)
31600      WRITE(6,1150)(CCMP(I),I=1,NC1)
31800      WRITE(6,1200)XKLA,(QNZ(I),I=1,NC1)
32000      C*****INICIO DA EVOLUCAO*****
32200      LA=1
32400      160 LA=LA+1
32600      C:::::CALCULO DE PROPIEDADES TERMICAS::::::::::::::::::::::::::::
32800      JA=IFIX(CTR/100.)-1
33000      ICR=(TR-T(JA))/(T(JA+1)-T(JA))

```

```

33700 79 CONTINUE
33800 824 CONTINUE
33900 C:::::CORRECAO TERMICA E CALCULO DO AVANCO EQUIVALENTE: ::::::::::::::
34000 RTE=C.
34100 A10=C.
34200 A20=1.0E-20
34300 DO 668 N=1,NTR
34400 QDC(N)=QSI(N)-C10(N)
34500 RTC=RTD+RAL(N)+QDC(N)
34600 A1C=A1C+APC(N)+QDC(N)
34700 A2C=A2C+APC(N)
34800 668 CONTINUE
34900 IF(N5.EQ.1)TR=TR-RTC/CPT*1000.
35000 XKCLA=A10//20*XKLA
35100 XKLA=XKCLA)
35200 YT(LA)=TR
35300 C:::::ESCRITA E ARMAZENAGEM DE RESULTADOS: ::::::::::::::
35400 C WRITE(6,1215)(QDC(N),N=1,NTR)
35500 C WRITE(6,1212)(QDC1(N),N=1,NTR)
35600 C WRITE(6,1214)(QDC2(N),N=1,NTR)
35700 C WRITE(6,1210)(QSI(N),N=1,NTR)
35800 Q0=Q(NC1)
35900 QN(NC1)=0.0
36000 DO 340 I=1,NC
36100 QN(I)=QN2(I)
36200 QN2(I)=QNZ(I)
36300 YNCLA,I)=SACL(QN(I)/Q0)
36400 340 QN(NC1)=QN(NC1)+QN(I)
36500 IF(N6.LT.2)GO TO 9995
36600 YG(LA,LA)=YNCLA,ICX)
36700 9995 CONTINUE
36800 QN(NC1)=QN(NC1)
36900 DO 350 N=1,NTR
37000 YKCLA,N)=SACL(QSI(N))
37100 350 YA(LA,N)=APC(N)
37200 WRITE(6,1200)XKCLA,(QN(I),I=1,NC1)
37300 C WRITE(6,1220)(AST(N),N=1,NTR)
37400 C:::::TESTES DE FINALIZACAO: ::::::::::::::
37500 IF(QSI(NTR).GT.SF0)GO TO 1823
37600 IF(LA.GT.L99) GO TO 2823
37700 IF(AM-AFIN)1822,1822,160
37800 2823 WRITE(6,1150)(COMP(I),I=1,NC1)
37900 WRITE(6,1170)(I,I=1,NC1)
38000 WRITE(6,1171)
38100 WRITE(6,/) "ATINGIU LIMITE DE INTERACOES:",LA,"PASSOS: APO SADO:"
38200 WRITE(6,1220)(APC(N),N=1,NTR)
38300 GO TO 823
38400 1823 WRITE(6,1150)(COMP(I),I=1,NC1)
38500 WRITE(6,1170)(I,I=1,NC1)
38600 WRITE(6,1171)
38700 WRITE(6,/) "ATINGIU CONVERSAO MAXIMA EM",LA,"PASSOS:"
38800 C WRITE(6,1215)(QDC(N),N=1,NTR)
38900 GO TO 823
39000 1822 WRITE(6,1150)(COMP(I),I=1,NC1)
39100 WRITE(6,1170)(I,I=1,NC1)
39200 WRITE(6,1171)
39300 WRITE(6,/) "ATINGIU O EQUILIBRIO QUIMICO EM",LA,"PASSOS:"
39400 823 CONTINUE
39500 WRITE(6,1210)(QSI(N),N=1,NTR)
39600 DO 87 N=1,NTR

```

```

39700      QP1=1.
39800      DO 278 I=1,NC
39900      878 QP1=(QP1*(QX(I)/(X(NC1)))*NQ(I,N)
40000      87 AST(N)=APL(N)-2.*SNEL(DLCC(QP1))
40100      WRITE(6,1220)(AST(N),N=1,NF)
40200      WRITE(6,1200)XKLA,(QX(I),I=1,NC1)
40300      WRITE(6,/) "TEMPERATURA FINAL=" ,TR," GRAUS KELVIN"
40400      CALL EQUICC(IF,COMP,T,GAZ,N),NC,APST,NC,NTR,SF,QNG)
40500      WRITE(6,/) "COMPOSICOES MOLARES="
40600      XNLC=0.0
40700      WRITE(6,1280)XKLO,(YN(I,1),I=1,NC)
40800      WRITE(6,1260)XKLA,(YN(LA,1),I=1,NC)
40900      WRITE(6,1270)(QNG(I),I=1,NC)
41000      WRITE(6,1150)(CCMP(I),I=1,NC1)
41100      WRITE(6,1170)(I,I=1,NC1)
41200      WRITE(6,1195)
41300      0: :: APRESENTACAO DE RESULTADOS EM GRAFICOS ::::::::::::::::::::
41400      RA1(1)=0.0
41500      RA1(2)=XKLA
41600      IF(LAST.GT.1)GO TO 9998
41700      RA1(3)=0.
41800      RA1(4)=YCIN
41900      READ(25,3000)(IT1(I),II=1,144)
42000      READ(25,3000)(IT2(I),II=1,144)
42100      READ(25,3000)(IT3(I),II=1,144)
42200      READ(25,3000)(IT4(I),II=1,144)
42300      READ(25,3000)(IT7(I),II=1,144)
42400      RA2(1)=0.0
42500      9998 RA2(2)=XKLA
42600      RA2(3)=TEMP
42700      RA2(4)=TR
42800      RA3(1)=0.0
42900      RA3(2)=XKLA
43000      RA3(3)=0.0
43100      RA3(4)=SF
43200      RA4(1)=0.0
43300      RA4(2)=XKLA
43400      YA1=YAC(3,1);YA2=YAC(3,2);YA3=YAC(3,3);YA4=YAC(3,4);YA5=YAC(3,5)
43500      YA6=YAC(3,6);YA7=YAC(3,7);YA8=YAC(3,8);YA9=YAC(3,9);YA0=YAC(3,10)
43600      RA4(3)=-YAC(3,1)/2.;RA4(3)=0.0
43700      RA4(4)=AMAX1(YA1,YA2,YA3,YA4,YA5,YA6,YA7,YA8,YA9,YA0)
43800      IF(CAS.NE.0)CALL PLOTAR(XK,YI,LA,999,1,2,IT2,RA2,ICH,6)
43900      CALL PLOTAR(XK,YN,LA,999,NC2,2,IT1,RA1,ICH,6)
44000      WRITE(6,3100)(I,COMP(I),I=1,NC)
44100      CALL PLOTAR(XK,YK,LA,999,NTR,2,IT3,RA3,ICH,6)
44200      IF(N6.LT.2)GO TO 9997
44300      CALL PLOTAR(XK,YN,LA,999,NC2,2,IT1,RA1,ICH,10)
44400      WRITE(10,1250)TR,(I,CCMP(I),I=1,NC2)
44500      CALL PLOTAR(XK,YN,LA,999,NC2,2,IT1,RA1,ICH,11)
44600      WRITE(11,1250)TR,(I,CCMP(I),I=1,NC2)
44700      9997 CONTINUE
44800      CALL PLOTAR(XK,YA,LA,999,NTR,2,IT4,RA4,ICH,6)
44900      IF(N10.EQ.1)CALL FRISTR(YN,YI,T,LA,NC,COMP,JT)
45000      TEMP=TEMP*DELT
45100      TI(LAST)=TR
45200      999 CONTINUE
45300      IF(N6.LT.2)GO TO 9996
45400      RA7(1)=0.0;RA7(2)=0.0;RA7(3)=0.0;RA7(4)=0.0
45500      N66=N6
45600      IF(N66.GT.10)N66=10

```

```

00 CALL PLOTAR(XK,YG,LA,999,N66,2,II7,RA7,ICH,10)
00 WRITEC(10,1260)COMP(ICX),(LI,II(LI),LI=1,N66)
00 CALL PLOTAR(XK,YG,LA,999,N66,2,II7,RA7,ICH,11)
00 WRITEC(11,1260)COMP(ICX),(LI,II(LI),LI=1,N66)
00 9996 CONTINUE
00 STOP
00 1010 FORMAT("O CALCULO DE COMPOSICOES DOS COMPONENTES DE UMA ",
00 "REACAO HOMIGENEA ",/, " E ",2A5," EM FUNCAO DO GRAU DE AVAN",
00 "CC PARA O SISTEMA:",/,/,13X,"COEFS. ESTECS. DA REACAO=",15I3)
00 1011 FORMAT("+,E4X," : GLOBAL; APS RPTS PESMDL",/)
00 1020 FORMAT(2F10.3)
00 1030 FORMAT(A6,A5,E11.4,15I3)
00 1040 FORMAT(" COMP(",I2,")",A6,A6,1X,"(COND IA=",F7.3,") ",15I3)
00 1042 FORMAT(" COMP(",I2,")",A6,A6,19X,15I3)
00 1043 FORMAT("+,E4X,I6,A6,3F8.1)
00 1050 FORMAT(" ",F6.1,15F8.2)
00 1060 FORMAT(1H+,*X,"GLOBAL")
00 1070 FORMAT(10X,E13.4)
00 1073 FORMAT(10X,2A5,6X,I2,6),I2,6X,F7.0)
00 1075 FORMAT(10X,I10)
00 1080 FORMAT(A6,A5,3F11.3)
00 1090 FORMAT(2I3)
00 1100 FORMAT("1 AFIN. PROP./T DA REACAO (CAL/DED+G.K)=",
00 " PRESSAO =",F6.2,"ATM"
00 ".,/,,"CT(K)",15I8)
00 1110 FORMAT(" ",/,," SOMA DE COEF. ESTG. REAGENTES (NR)= ",15I3)
00 1111 FORMAT("+,E7X,I3)
00 1120 FORMAT(" ",/,," SOMA DE COEF. ESTG. PRODUTOS (NP)= ",15I3)
00 1130 FORMAT(" ",/,," VARIACAO MOLAR DE CADA REACAO (NI)= ",15I3)
00 1131 FORMAT("+,E9X," = VARIACAO MOLAR TOTAL")
00 1140 FORMAT("O CORRECAO DEVIDA A PRESSAO : AP/T =
00 ".,E7.3," * NI(N) + AP(1 ATN)/T")
00 1150 FORMAT(" COMPONENTE: ",15A8)
00 1170 FORMAT(" ",9X,15I8)
00 1171 FORMAT("10 ESTADO FINAL CALCULADO DA EVOLUCAO:")
00 1180 FORMAT(/," PASSO =",I5," T=",F5.0," N=",I2," A=",F5.0)
00 1190 FORMAT("1 EVOLUCAO DAS REACOES EM FUNCAO DO GRAU DE AVANCO"
00 " EQUIVALENTE : KSI* (DED)",/,/,20X,"MASSAS EM MOLES:",/)
00 1199 FORMAT(" .....
00 ".....
00 "....." C000000001111111111222222222233333333334444444444
00 "5555555566666666666666777777777788888888889999999999000000000011111111
00 "112222222222333",/,," 12345678901234567890123456789012345678901234
00 "67890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
00 "234567890123456789012",/,," .....
00 ".....
00 ".....")
00 1200 FORMAT(" KSI=",F6.3,1X,15D8.2)
00 1210 FORMAT(" KSI REACOES:",15D8.2)
00 1212 FORMAT(" KSI DERIV 1:",15D8.2)
00 1214 FORMAT(" KSI DERIV 2:",15D8.2)
00 1215 FORMAT(" KSI DELTA :",15D8.2)
00 1220 FORMAT(" AST REACOES:",15F8.1)
00 1240 FORMAT("1 COEF. TERMICO DE IRREVERSIBILIDADE DA REACAO"
00 " (KCAL/DED);",/,,"CT(K)",15I8)
00 1250 FORMAT(" TEMPER.=",F7.0," COMPONENTE:",10(I2,A6))
00 1260 FORMAT(" COMP=",A6," ; NUM.,TEMPER.:",10(I3,F6.0))
00 1270 FORMAT(" EQUILIBRIO :",15F8.5)
00 1280 FORMAT(" KSI=",F6.3,1X,15F8.5)
00 3000 FORMAT(172A1)

```

```

3100 FORMAT(" COMPONENTE:",14(I2,A6))
3200 END
3300 SUBROUTINE FRISTR (YN,YT,T,LA,NC,COMP,JT)
3400 C:::::ADAPTAÇÃO DE VALORES PARA FRISTR:::::
3500 DIMENSION ZT(60),IT6(144),R3(4),RA4(4),ITS(144),YN(999,14)
3600 DIMENSION IT8(144)
3700 DIMENSION YT(60),ICH(10),XZ(999),T(60),COMP(15),DF(60,4),ZX(60)
3800 DATA ICH(1)/1H1/
3900 DATA ZT/-.05, -.048, -.046, -.066, -.085, -.1, -.114, -.127, -.141, -.155, -.165, -.18
4000 *, -.196, -.216, -.235, -.264, -.31, -.426, -.1, -.41*8./
4100 DATA DF/74,74,73,72,71,70,69,68,67,65,62,59,55,53,50,47,44,40,35,
4200 *, 31,28,24,20,15,10,8,5,2,1,1,30*0,6,8,9,11,13,15,17,20,25,29,32,36
4300 *, 40,45,51,57,63,69,78,85,92,102,108,118,127,130,137,144,148,150,
4400 *, 153,154,155,156,26*156,3*0,1,1,2,2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,17,18,
4500 *, 20,23,25,27,28,30,31,32,31,30,29,28,26,24,23,20,19,18,17,16,15,15
4600 *, 14,13,12,11,11,10,9,9,11*8,4*2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,9,10,12,13,
4700 *, 17,15,20,23,26,29,32,37,40,42,45,47,49,51,53,55,56,57,58,59,60,62
4800 *, 63,64,66,67,67,68,69,69,70,10*70/
4900 DO 640 M=1,51
5000 ZX(M)=(M*1.-1.)/100.
5100 DO 640 K=1,4
5200 640 DF(M,K)=DF(M,K)/1000.
5300 WRITE(6,2000)(J,J=1,25)
5400 WRITE(6,2010)(T(J),J=1,25)
5500 WRITE(6,2020)(ZT(J),J=1,25)
5600 READ(25,3000)(IT6(II),II=1,144)
5700 READ(25,3000)(ITS(II),II=1,144)
5800 READ(25,3000)(IT8(II),II=1,144)
5900 WRITE(6,2030)(COMP(I),I=1,NC)
6000 DO 647 L=1,LA
6100 ZCR=C.
6200 DO 643 J=1,T
6300 E1=YT(L)-T(J)
6400 IF(E1)648,642,644
640 648 PRINT *,FLRDU,EM648,TR,YN(L,IFA),E1
6500 GO TO 646
6600 644 E2=T(J+1)-T(J)
6700 IF(E2-E1)641,641,645
6800 645 ZP=ZT(J+1)-ZT(J)
6900 ZCR=E1/E2*ZF
7000 642 CONTINUE
7100 ZA=ZT(J)+ZCR
7200 GO TO 646
7300 641 CONTINUE
7400 643 CONTINUE
7500 646 CONTINUE
7600 XZ(L)=ZA
7700 WRITE(6,2040)L,YT(L),XZ(L),(YN(L,I),I=1,NC)
7800 647 CONTINUE
7900 WRITE(6,2031)(COMP(I),I=1,NC)
8000 RA3(1)=C.
8100 RA3(2)=.5
8200 RA3(3)=0.
8300 RA3(4)=.16
8400 RA4(1)=C.
8500 RA4(2)=.5
8600 RA4(3)=350.
8700 RA4(4)=2000.
8800 NC2=NC
8900 IF(NC2.GT.10)NC2=10
9000

```

```

2840 PRINT *,Z,X,DF
2700 CALL PLOTAR(ZX,DF,51,60,4,2,IT8,RA3,ICH,6)
27800 WRITE(6,2050)
27900 CALL PLOTAR(XZ,YT,LA,999,1,2,IT5,RA4,ICH,6)
28000 CALL PLOTAR(XZ,YN,LA,999,NC2,2,IT6,RA3,ICH,6)
28100 WRITE(6,3100)(I,COMP(I),I=1,NC)
28200 CALL PLOTAR(XZ,YN,LA,999,NC2,2,IT6,RA3,ICH,6)
28300 WRITE(6,3100)(I,COMP(I),I=1,NC)
28400 CALL PLOTAR(XZ,YN,LA,999,NC2,2,IT6,RA3,ICH,6)
28500 WRITE(6,3100)(I,COMP(I),I=1,NC)
28600 3100 FORMAT(" COMPONENTE:",14(I2,A6))
28700 2000 FORMAT("1 ADAPTACAO PARA OS VALORES DE FRISTROM")
28800 *,//," J ",25I5)
28900 2010 FORMAT(" T( ) ",25F5.0)
29000 2020 FORMAT(" Z ",25F5.2,/)
29100 3000 FORMAT(72A1)
29200 2030 FORMAT(22X,"COMPOSICOES MOLARES:")
29300 *,//," PASSO TEMPER.",2X," Z ",14A8)
29400 2040 FORMAT(" PASSO TEMPER. Z ",14A8)
29500 2040 FORMAT(" ",14,F6.0,F6.2,2X,14E8.2)
29600 2050 FORMAT(" COMPONENTE: 1 CH4 2 H2O 3 CO 4 CO2")
29700 RETURN
29800 END
29900 SUBROUTINE PLOTAR(A1,A2,N1,N3,N2,N6,A4,A3,N5,N4)
60000 DIMENSION N7(51,101),A4(144),A3(4),N8(36),A1(1),A2(1),N5(1)
60100 DATA N8/"1","2","3","4","5","6","7","8","9","0","A","B","C","D",
60200 *, "E","F","G","H","I","J","K","L","M","N","O","P","Q","R","S","T",
60300 *, "U","V","W","X","Y","Z"/
60400 DATA N7/5151," "/
60500 IF(N5(1).NE."1")GO TO 1001
60600 DO 1000 I=1,N2
60700 1000 N5(I)=N8(I)
60800 1001 IF(A3(1).NE.A3(2))GO TO 2
60900 A3(1)=A1(1);A3(2)=A1(1)
61000 DO 1 I=1,N1
61100 A3(1)=AMIN1(A3(1),A1(I))
61200 A3(2)=AMAX1(A3(2),A1(I))
61300 1 CONTINUE
61400 2 IF(A3(3).NE.A3(4))GO TO 5
61500 A3(3)=A2(1);A3(4)=A2(1)
61600 DO 3 I=1,N1
61700 DO 3 J=1,N2
61800 A3(3)=AMIN1(A3(3),A2(I+(J-1)*N3))
61900 A3(4)=AMAX1(A3(4),A2(I+(J-1)*N3))
62000 3 CONTINUE
62100 5 IF(A3(1).NE.A3(2))GO TO 6
62200 A3(1)=A3(1)-1.;A3(2)=A3(2)+1.
62300 6 IF(A3(3).NE.A3(4))GO TO 7
62400 A3(3)=A3(3)-1.;A3(4)=A3(4)+1.
62500 7 N=61*20*N6;N9=10*N6;N9=10*N6
62600 DO 60 I=1,51
62700 DO 60 J=1,N
62800 N7(I,J)=" ";A5=FLOAT(N-1)/(A3(2)-A3(1));A6=1-A3(1)*A5
62900 A7=50./(A3(3)-A3(4));A8=1-A3(4)*A7
63000 60 DO 90 I=1,N1
63100 N0=IFIX(A1(I)*A5+A6+0.5)
63200 DO 80 J=1,N2
63300 M1=IFIX(A2(I+(J-1)*N3)*A7+A8+0.5)
63400 IF(N0.LT.1)N0=1
63500 IF(N0.GT.N)N0=N

```

```

63600      IF(M1.LT.1)M1=1
63700      IF(M1.GT.51)M1=51
63800      IF(N7(M1,N0).EQ." ".OR.N7(M1,N0).EQ.N5(J))GO TO 70
63900      N7(M1,N0)="2"
64000      GO TO 80
64100      70  N7(M1,N0)=N5(J)
64200      80  CONTINUE
64300      90  CONTINUE
64400      DO 130 I=1,51,50
64500      DO 120 J=2,N-1
64600      IF(N7(I,J).NE." ")GO TO 120
64700      IF(MOD(J-1,10).NE.0)GO TO 110
64800      N7(I,J)="1"
64900      GO TO 120
65000      110 N7(I,J)="*"
65100      120 CONTINUE
65200      130 CONTINUE
65300      DO 170 J=1,N-N-1
65400      DO 160 I=2,50
65500      IF(N7(I,J).NE." ")GO TO 160
65600      IF(MOD(I-1,5).NE.0)GO TO 150
65700      N7(I,J)="-"
65800      GO TO 160
65900      150 N7(I,J)="*"
66000      160 CONTINUE
66100      170 CONTINUE
66200      IF(N7(1,1).EQ." ")N7(1,1)="*"
66300      IF(N7(1,N).EQ." ")N7(1,N)="*"
66400      IF(N7(51,1).EQ." ")N7(51,1)="*"
66500      IF(N7(51,N).EQ." ")N7(51,N)="*"
66600      IF(A3(1).GT.0.AND.A3(2).LT.0)GO TO 172
66700      NO=IFIX(A6+.5)
66800      DO 171 I=2,50
66900      IF(N7(I,N0).EQ." ")N7(I,N0)="*"
67000      171 CONTINUE
67100      172 IF(A3(3).GT.0.AND.A3(4).LT.0)GO TO 174
67200      M1=IFIX(A8+.5)
67300      DO 173 I=2,N-1
67400      IF(N7(M1,I).EQ." ")N7(M1,I)="*"
67500      173 CONTINUE
67600      174 WRITE(N4,20)8*N5,(A4(I),I=1,72)
67700      DO 181 I=1,51
67800      WRITE(N4,22)N,(N7(I,J),J=1,N)
67900      IF(I.GE.7.AND.I.LT.43)WRITE(N4,24)(A4(102+I))
68000      IF(MOD(I-1,5).EQ.0)WRITE(N4,25)(FLOAT(I-1)/A7+A3(4))
68100      181 CONTINUE
68200      WRITE(N4,26)A3(1)
68300      L=9
68400      DO 190 I=21,N,20
68500      L=L+20
68600      190 WRITE(N4,27)(L,FLOAT(I-1)/A5+A3(1))
68700      WRITE(N4,28)26*N9,(A4(I),I=73,108)
68800      20  FORMAT(1H1,/,*,X,72A1,/)
68900      22  FORMAT(14X,*,A1)
69000      24  FORMAT(1H+,1A1)
69100      25  FORMAT(1H+,4X,E8.2)
69200      26  FORMAT(10X,E8.2)
69300      27  FORMAT(1H+,*,X,E8.2)
69400      28  FORMAT(*X,3E41)
69500      RETURN

```

```

69600      LNC
69700      SUBROUTINE MINV(A,N,D,L,P,NA)
69800      IMPLICIT REAL*8(A,B,D,F)
69900      DIMENSION A(NN),L(N),M(N)
70000      D=1.
70100      NK=-N
70200      DO 20 K=1,N
70300      NK=NK+N
70400      L(K)=K
70500      M(K)=K
70600      KK=NK+K
70700      B1=A(KK)
70800      DO 20 J=K,N
70900      IZ=N*(J-1)
71000      DO 20 I=K,N
71100      IJ=IZ+I
71200      10 IF(DABS(B1)-DABS(A(IJ)))15,20,20
71300      15 B1=A(IJ)
71400      L(K)=I
71500      M(K)=J
71600      20 CONTINUE
71700      J=L(K)
71800      IK(J-K)35,35,25
71900      25 KI=N-V
72000      DO 30 I=1,N
72100      KI=KI+N
72200      H1=-A(KI)
72300      JI=KI-K+J
72400      A(KI)=A(JI)
72500      30 A(JI)=H1
72600      35 I=M(K)
72700      IF(I-K)45,45,38
72800      38 JP=N*(I-1)
72900      DO 40 J=1,N
73000      JK=NK+J
73100      JI=JP+J
73200      H1=-A(JK)
73300      A(JK)=A(JI)
73400      40 A(JI)=H1
73500      45 IF(B1)48,46,48
73600      46 D=C.
73700      RETURN
73800      48 DO 55 I=1,N
73900      IF(I-K)50,55,50
74000      50 IK=NK+I
74100      A(IK)=A(IK)/(C-B1)
74200      55 CONTINUE
74300      DO 65 I=1,N
74400      IK=NK+I
74500      H1=A(IK)
74600      IJ=I-N
74700      DO 65 J=1,N
74800      IJ=IJ+N
74900      IF(I-K)60,65,60
75000      60 IF(J-K)62,65,62
75100      62 KJ=IJ-I+K
75200      A(IJ)=H1*A(KJ)+A(IJ)
75300      65 CONTINUE
75400      KJ=N-V
75500      DO 75 J=1,N

```

```

5600      KJ=KJ+N
5700      I6(J-K)70,75,70
5800      70 A(KJ)=A(KJ)/B1
5900      75 CONTINUE
6000      D=D*B1
6100      A(KK)=1./B1
6200      80 CONTINUE
6300      K=N
6400      100 K=K-1
6500      IF(K)150,150,105
6600      105 I=1(K)
6700      IF(I-K)120,120,108
6800      108 JQ=N*(K-1)
6900      JR=N*(I-1)
7000      DO 110 J=1,N
7100      JK=JQ+J
7200      H1=A(JK)
7300      JI=JR+J
7400      A(JK)=-A(JI)
7500      110 A(JI)=H1
7600      120 J=N(K)
7700      IF(J-K)100,100,125
7800      125 KI=K-N
7900      DO 130 I=1,N
8000      KI=KI+N
8100      H1=A(KI)
8200      JI=KI-K+J
8300      A(KI)=-A(JI)
8400      130 A(JI)=H1
8500      GO TO 100
8600      150 RETURN
8700      END
8800      SUBROUTINE EQUICD(CTR,CCMP,T,QNZ,NI,NG,APST,AC,NTR,SF,QNQ)
8900      IMPLICIT REAL*8(Q)
9000      DIMENSION CCMP(15),APL(15),QNZ(15),NI(15),NG(14,15)
9100      DIMENSION T(60),RPT(15,60),CCR(15),AST(15),APST(15,60)
9200      DIMENSION Q10(15),QN(15),QAO(15),QF(15),L(15),QN2(15)
9300      DIMENSION M(15),QFD(15,15),CF(225),QAMST(15),QNQ(15)
9400      C*****P/ CONVERGE P/ NAO EQUILIBRIO LER VETOR AO(N)*****
9500      AO=C.
9600      NC1=AC+1
9700      WRITE(6,/) "O EQUILIBRIO QUIMICO CALCULADO POR CONVERGENCIA:"
9800      QSC=SF
9900      QN(NC1)=0.0
0000      DO 24 I=1,NC
0100      QN(I)=QNZ(I)
0200      24 QN(NC1)=QN(NC1)+QN(I)
0300      DO 30 N=1,NTR
0400      Q10(N)=0.0
0500      QCR(N)=QSC+.999
0600      30 QSC=QSC-.001
0700      JA=IFIX(CTR/100.)-1
0800      TCR=(TR-T(JJ))/(T(JA+1)-T(JJ))
0900      NINT=-1
1000      DO 20 N=1,NTR
1100      APL(N)=TCR*(APST(N,JA+1)-APST(N,JA))+APST(N,JA)
1200      20 QAO(N)=APL(N)-AO
1300      NINT=NINT+1
1400      IF(NINT-80)131,131,1611
1500      1611 WRITE(6,/) "NAO CONVERTEU EM",NINT,"INTERACOES"

```

```

01600      GO TO 1820
01700      131 CONTINUE
01800          QN(NC1)=0.0
01900          DO 340 I=1,NC
02000          DC 50 N=1,NTR
02100              50 QN(I)=QN(I)+QCR(N)*NG(I,N)
02200                  QN2(I)=QN(I)
02300                      340 QN(NC1)=QN(NC1)+QN(I)
02400      441 FORMAT(* INTER=*,I4,2X,15D8.2)
02500      220 FORMAT(* KSI REACAO =*,15D8.2)
02600          DO 60 A=1,NTR
02700          QIO(N)=QIO(A)+GCR(N)
02800          GP1=1.
02900          DO 70 I=1,NC
03000              70 GP1=GP1*(QN(I)/QN(NC1))*NG(I,N)
03100                  IF(GP1)71,71,72
03200      71 PRINT *,GP1,NINT,I,N
03300          NINT=NINT+1000
03400          GO TO 130
03500      72 CONTINUE
03600          QAMST(N)=-1.986E*DLGG(GP1)
03700          AST(N)=QAMST(N)+APL(N)
03800              60 QH(N)=QAMST(N)+CAMO(N)
03900      221 FORMAT(* AST REACOES=*,15F8.2)
04000          DO 80 K=1,NTR
04100          DO 80 N=1,NTR
04200              QS2=C.
04300              DO 90 I=1,NC
04400                  90 QS2=QS2+(NG(I,N)/QN(I)-NI(N)/QN(NC1))*NG(I,K)
04500                      QFD(K,N)=-1.986E*QS2
04600                      KN=N+NTR*(K-1)
04700                          80 QFV(KN)=QFD(K,N)
04800                              NN=NTR*NTR
04900                                  CALL MINV(QFV,NTR,GCL,M,NN)
05000                                  DO 100 N=1,NTR
05100                                      QS3=C.
05200                                      DO 110 K=1,NTR
05300                                          NK=N+NTR*(K-1)
05400                                              110 QS3=QS3+QFV(NK)*GF(K)
05500                                                  100 QCR(N)=-1.*QS3
05600                                                  DO 820 N=1,NTR
05700                                                      QABSCR=DABS(QF(N))
05800                                                      IF(QABSCR=.1)821,821,822
05900      822 DO 824 N=1,NTR
06000              QKP=-1.
06100              QKR=1.
06200              DO 78 I=1,NC
06300                  IF(NG(I,N))82,78,781
06400              781 QPB=-QN2(I)/NG(I,N)
06500                  IF(QPB-QKP)78,78,831
06600              831 QKF=QPB
06700                  GO TO 78
06800              82 QRA=-QN2(I)/NG(I,N)
06900                  IF(QRA-QKR)83,78,78
07000              83 QKF=QRA
07100              78 CONTINUE
07200                  IF(QCR(N)-QKR)826,825,825
07300      825 QCR(N)=QKR*.9999999999999999999999
07400          GO TO 829
07500      828 IF(QCR(N)-QFP)828,828,829

```

```

87600      828  QCR(N)=QKP*.999999999999999999999999
87700      829  DO 79 I=1,NC
87800          IE(NE(I,N).EQ.0)GO TO 79
87900          QN2(I)=QN2(I)+NE(I,N)*QCR(N)
88000      79   CONTINUE
88100      824  CONTINUE
88200          GO TO 130
88300      821  CONTINUE
88400      820  CONTINUE
88500      1820 CONTINUE
88600          DO 26 I=1,NC
88700      26   QNG(I)=QN(I)/QN(NC1)
88800          WRITE(6,220)(QIC(N),N=1,NTR)
88900          WRITE(6,221)(AST(N),N=1,NTR)
89000          WRITE(6,441)NINT,(QN(I),I=1,NC1)
89100      C     WRITE(6,1445)(GCR(N),N=1,NTR)
89200      1445  FORMAT(' GCR          :',15D8.2)
89300          RETURN
89400          END

```

Apendice AII

Exemplos de arquivos ANTUNHA/JOB/x/y

x...nome correspondente à reação química
global

y...nome correspondente ao mecanismo em
estudo

Pograma em linguagem WFL

ANTUNHA/JOB/C/02 CN CCE003 (05/30/83)

```
1100 ?BEGIN JOB 3/02/ISOTIE/ANTUNHA/CLASS=2;CHARGE=ANTUNHA;
1200 ?COMPILE ANTUNHA/EXEC/AVANCO FORTRAN LIBRARY;
1300 ?COMPILE FILE CARD (KIND=DISK,TITLE=ANTUNHA/FONTE/AVANCO,FILETYPE=7);
1400 ?RUN ANTUNHA/EXEC/AVANCO;
1500 ?FILE FILE22(KIND=DISK,TITLE=ANTUNHA/DATA/JANAF,FILETYPE=7);
1600 ?FILE FILE25(KIND=DISK,TITLE=ANTUNHA/DATA/TITULOS,FILETYPE=7);
1700 ?DATA = 700. E-CO
1800 TEMP = 5. E-C3
1850 AVANCO = 1. E-CO
1900 PEF = 2
2000 NTR = 599
2050 L59 = 5
2100 NC = 5
2200 ?FRANSF = ISOTERRICA ;N5= 0 ;N6= 7;DELI= 200. ;
2300 N10 = 0 ;NAC FRISIRDA
2400 YCIN = -21 E-CO ;EIXO Y CCNCTRACAC
2500 ACSIF = -5 E-CO ;KSI FINAL
2600 ICXAVE = 3 ;COMPONENTE CHAVE
2700 O2 = 0 1.0000E+00 -1 -1
2800 N2 = 0 3.762CE-00
2900 CO = 0 0.000CE-00 2 -2
3000 CO2 = 0 0.000CE-00 0 2
3100 C = 0 1.0000E+00 -2 0
3200 ?RUN SYSTEM/DUMPALC(=1 ANTUNHA/JOE/C/02*)
3300 ?END JOB
3400
```

ANTJNHA/JOB/344/03

```
1 28E+14 133 244/03/ADIAB/AVJNHA;CLASS=2;LARGE=ANTJNHA;
2 2CD4*1-E AVJNHA/EXEC/AVANCO FORTRAN LIBRARY;
3 2CD4*1-E FILE CARD (KIND=DISK,TITLE=ANTJNHA/FONTE/AVANCO,FILETYPE=7);
4 2RUM AVJNHA/EXEC/AVANCO;
5 2FI-E FILE22(KIND=DISK,TITLE=ANTJNHA/DATA/JANAFU,FILETYPE=7);
6 2FI-E FILE25(KIND=DISK,TITLE=ANTJNHA/DATA/TITULOS,FILETYPE=7);
7 2DATA
8 2E+14 = 350. E=00
9 2AVANCO = .5 E=02
10 2PERI = -.1 E=00
11 2NFI = 3
12 2L9 = 579
13 2N:
14 2FAGS=ADIABATICA JNS= 1 JNS= 1;DELT= 0.;
15 2NDJ = 1 JNAD FRISTROM
16 2V:14 = -.16 E=00 2EIXJ Y CONCEVTRACAO
17 2A25IF = -.5 E=00 2KSI FIVAL
18 2LCAVE = 3;COMPONENTE CHAVE
19 202 = 3 1.1647E+01- 2- 1- 1
20 2N2 = 3 0.0540E+00
21 2CG = 3 0.0000E+00 0 2- 2
22 2C32 = 3 0.0230E+00 0 0 2
23 2H23 = 3 0.0764E+01 2 2 0
24 2CH4 = 3 1.0000E+00- 2 0 0
25 2CH20 = 3 0.0000E+00 2- 2 0
26 2RUM 2YSIEM/DUMPALL(C=L ANTJNHA/JOB/CH4/03")
27 2END J13
```

Apendice AIII

Arquivo ANTUNHA/DATA/JANAF

É composto de dados de calores específicos, massas moleculares, calores de reação e afinidades próprias standards para 27 constituintes.

São 28 vetores intercalados por linhas em que aparecem :

- o nome do constituinte

- o seu estado

- a sua massa molecular

- o calor de reação

- a afinidade própria standard

O primeiro vetor de 49 elementos representa as temperaturas (K) em que serão fornecidos os valores de calores específicos de cada constituinte nos outros vetores.

Todos os dados foram obtidos do Janaf

ARQUIVO ANTUNHA/DATA/JANATL

49 27
 298., 300., 400., 500., 600., 700., 800., 900., 1000., 1100., 1200., 1300., 1400.,
 1500., 1600., 1700., 1800., 1900., 2000., 2100., 2200., 2300., 2400., 2500., 2600.,
 2700., 2800., 2900., 3000., 3100., 3200., 3300., 3400., 3500., 3600., 3700., 3800.,
 3900., 4000., 4100., 4200., 4300., 4400., 4500., 4600., 4700., 4800., 4900., 5000.

H2 G 2.016
 6.892, 6.894, 6.979, 6.993, 7.009, 7.036, 7.067, 7.148, 7.219, 7.300, 7.390, 7.490
 7.600, 7.720, 7.823, 7.921, 8.016, 8.108, 8.195, 8.279, 8.358, 8.434, 8.506, 8.575
 8.635, 8.700, 8.767, 8.816, 8.855, 8.911, 8.962, 9.012, 9.061, 9.110, 9.156, 9.205
 9.252, 9.297, 9.342, 9.386, 9.429, 9.472, 9.514, 9.555, 9.598, 9.634, 9.673
 9.711, 9.748

O G 16.000 59.559 - 55.395
 5.237, 5.235, 5.135, 5.081, 5.049, 5.029, 5.015, 5.006, 4.959, 4.994, 4.990
 4.987, 4.984, 4.982, 4.981, 4.979, 4.979, 4.978, 4.978, 4.978, 4.979, 4.980
 4.981, 4.984, 4.986, 4.990, 4.994, 4.999, 5.004, 5.010, 5.017, 5.025, 5.033
 5.041, 5.050, 5.060, 5.070, 5.081, 5.091, 5.103, 5.114, 5.126, 5.136, 5.150
 5.162, 5.174, 5.186, 5.198, 5.210

O2 E 31.999
 7.020, 7.023, 7.196, 7.431, 7.670, 7.883, 8.063, 8.212, 8.336, 8.439, 8.527, 8.604
 8.674, 8.738, 8.800, 8.858, 8.916, 8.973, 9.029, 9.084, 9.139, 9.194, 9.258, 9.301
 9.354, 9.405, 9.455, 9.503, 9.551, 9.596, 9.640, 9.682, 9.723, 9.762, 9.799, 9.835
 9.869, 9.901, 9.932, 9.961, 9.988, 10.015, 10.039, 10.062, 10.084, 10.104, 10.121
 10.140, 10.156

N2 G 28.013
 6.961, 6.981, 6.990, 7.069, 7.196, 7.350, 7.512, 7.670, 7.815, 7.945, 8.061, 8.161
 8.252, 8.330, 8.398, 8.458, 8.512, 8.559, 8.601, 8.638, 8.672, 8.703, 8.731, 8.751
 8.779, 8.800, 8.820, 8.838, 8.855, 8.871, 8.886, 8.900, 8.914, 8.927, 8.939, 8.951
 8.962, 8.972, 8.983, 8.993, 9.002, 9.012, 9.021, 9.030, 9.035, 9.048, 9.057
 9.066, 9.074

CO G 28.011 - 26.417 32.783
 6.965, 6.985, 7.013, 7.121, 7.276, 7.450, 7.624, 7.786, 7.931, 8.057, 8.168, 8.26
 8.346, 8.417, 8.480, 8.535, 8.583, 8.626, 8.664, 8.698, 8.728, 8.756, 8.781, 8.80
 8.825, 8.844, 8.863, 8.879, 8.895, 8.910, 8.924, 8.937, 8.949, 8.961, 8.973, 8.98
 8.994, 9.004, 9.014, 9.024, 9.033, 9.042, 9.051, 9.059, 9.068, 9.076, 9.084
 9.092, 9.100

CO2 G 44.010 - 94.054 94.265
 8.874, 8.896, 9.877, 10.666, 11.310, 11.846, 12.293, 12.667, 12.980, 13.243
 13.466, 13.656, 13.815, 13.953, 14.074, 14.177, 14.269, 14.352, 14.424, 14.489
 14.547, 14.600, 14.645, 14.692, 14.734, 14.771, 14.807, 14.841, 14.873, 14.902
 14.930, 14.956, 14.982, 15.006, 15.030, 15.053, 15.075, 15.097, 15.119, 15.139
 15.159, 15.179, 15.197, 15.216, 15.234, 15.254, 15.272, 15.290, 15.306

H20 G 18.016 - 57.798 54.636
 8.025, 8.027, 8.186, 8.415, 8.676, 8.958, 9.246, 9.547, 9.851, 10.152, 10.444
 10.723, 10.987, 11.233, 11.462, 11.674, 11.869, 12.048, 12.213, 12.366, 12.505
 12.634, 12.753, 12.863, 12.965, 13.059, 13.146, 13.228, 13.304, 13.374, 13.441
 13.503, 13.562, 13.617, 13.669, 13.716, 13.764, 13.808, 13.850, 13.890, 13.927
 13.963, 13.997, 14.030, 14.061, 14.091, 14.120, 14.148, 14.174

CH4 G 16.043 - 17.895 12.145
 8.518, 8.535, 9.680, 11.076, 12.483, 13.813, 15.041, 16.157, 17.160, 18.052
 18.842, 19.538, 20.150, 20.688, 21.161, 21.579, 21.947, 22.273, 22.562, 22.820
 23.050, 23.256, 23.441, 23.608, 23.758, 23.894, 24.018, 24.131, 24.233, 24.327
 24.413, 24.493, 24.565, 24.633, 24.695, 24.752, 24.806, 24.855, 24.901, 24.944
 24.984, 25.022, 25.057, 25.090, 25.121, 25.150, 25.177, 25.203, 25.227

NH3 G 17.031 - 10.970 3.915
 8.515, 8.526, 9.241, 10.036, 10.808, 11.538, 12.225, 12.868, 13.467, 14.030
 14.550, 15.030, 15.460, 15.850, 16.205, 16.520, 16.762, 16.995, 17.220, 17.429
 17.630, 17.825, 18.014, 18.195, 18.370, 18.537, 18.698, 18.853, 19.000, 19.115

00 19.228,19.341,19.452,19.563,19.672,19.781,19.888,19.994,20.100,20.205
00 20.308,20.411,20.512,20.613,20.712,20.811,20.908,21.005,21.100
00 C G 12.011 170.886 - 160.033
00 4.981,4.981,4.975,4.973,4.971,4.970,4.970,4.970,4.969,4.969,4.970,4.971
00 4.972,4.973,4.978,4.984,4.990,4.998,5.008,5.019,5.032,5.046,5.061,5.072
00 5.094,5.112,5.130,5.149,5.168,5.187,5.206,5.224,5.243,5.261,5.279,5.290
00 5.313,5.329,5.345,5.360,5.375,5.388,5.402,5.414,5.426,5.437,5.448,5.459
00 5.468
00 C S 12.011
00 2.038,2.054,2.051,3.496,4.038,4.440,4.740,4.970,5.149,5.304,5.430,5.522
00 5.605,5.669,5.721,5.765,5.803,5.836,5.865,5.891,5.914,5.936,5.956,5.970
00 5.992,6.009,6.026,6.042,6.057,6.073,6.088,6.103,6.119,6.134,6.150,6.165
00 6.181,6.197,6.213,6.230,6.247,6.264,6.281,6.299,6.317,6.335,6.354
00 6.373,6.392
00 HCC G 25.015 - 2.900 6.543
00 8.264,8.271,8.703,9.384,9.660,10.108,10.518,10.888,11.216,11.505,11.750
00 11.979,12.172,12.341,12.489,12.618,12.732,12.832,12.921,13.000,13.071
00 13.133,13.190,13.240,13.286,13.327,13.365,13.399,13.430,13.454,13.484
00 13.508,13.530,13.550,13.569,13.586,13.602,13.617,13.631,13.644,13.656
00 13.667,13.676,13.689,13.697,13.704,13.714,13.722,13.729
00 H02 G 31.008 5.000 - 8.049
00 8.338,8.347,8.907,9.479,9.980,10.405,10.769,11.087,11.365,11.612,11.8
00 12.025,12.197,12.350,12.485,12.606,12.714,12.810,12.895,12.972,13.041
00 13.104,13.160,13.210,13.256,13.298
00 13.336,13.371,13.403,13.432,13.459,13.484,13.507,13.528,13.547,13.565
00 13.582,13.598,13.612,13.626,13.638,13.650,13.662,13.672,13.682,13.691
00 13.700,13.708,13.716
00 CH20 G 30.027 - 27.700 26.266
00 8.461,8.475,9.385,10.460,11.524,12.505,13.380,14.149,14.817,15.395,15.
00 16.322,16.693,17.013,17.291,17.534,17.746,17.932,18.095,18.240,18.396
00 18.483,18.585,18.677,18.760,18.834
00 18.902,18.963,19.019,19.070,19.116,19.159,19.198,19.235,19.268,19.299
00 19.327,19.354,19.379,19.401,19.423,19.443,19.462,19.479,19.496,19.511
00 19.526,19.539,19.552
00 CH3 G 15.035 34.820 - 35.354
00 9.248,9.262,10.048,10.815,11.541,12.231,12.888,13.510,14.090,14.624
00 15.109,15.547,15.939,16.289,16.602,16.880,17.125,17.350,17.548,17.726
00 17.885,18.028,18.157,18.274,18.380,18.476,18.563,18.643,18.716
00 18.783,18.884,18.901,18.953,19.001,19.045,19.087,19.123,19.161,19.194
00 19.225,19.254,19.261,19.304,19.330,19.352,19.374,19.393,19.412,19.430
00 H2C2 G 34.016 - 32.530 25.208
00 10.305,10.330,11.580,12.560,13.310,13.860,14.390,14.696,15.050,15.330
00 15.610,15.870,16.110,16.330,16.340,16.350,16.360,16.370,16.380,16.390
00 16.400,16.410,16.420,16.430,16.440,16.450,16.460,16.470,16.480,16.490
00 16.500,16.510,16.520,16.530,16.540,16.550,16.560,16.570,16.580,16.590
00 16.600,16.610,16.620,16.630,16.640,16.650,16.660,16.670,16.680
00 OH G 17.007 9.432 - 8.307
00 7.167,7.165,7.087,7.055,7.057,7.090,7.150,7.233,7.332,7.439,7.549,7.65
00 7.766,7.867,7.963,8.053,8.137,8.214,8.286,8.353,8.415,8.472,8.526,8.57
00 8.622,8.665,8.706,8.744,8.780,8.814,8.846,8.876,8.905,8.933,8.959,8.98
00 9.008,9.031,9.053,9.074,9.095,9.115,9.134,9.153,9.171,9.189,9.206
00 9.223,9.239
00 H G 1.008 52.100 - 48.585
00 4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.96
00 4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.96
00 4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.96
00 4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968,4.968
00 4.968,4.968
00 CL2 G 70.906
00 8.111,8.119,8.437,8.624,8.741,8.821,8.878,8.922,8.956,8.985,9.010,9.03

9.051,9.069,9.086,9.102,9.117,9.133,9.149,9.166,9.184,9.203,9.223,9.245
9.268,9.293,9.315,9.346,9.374,9.403,9.432,9.461,9.490,9.518,9.546,9.573
9.598,9.622,9.645,9.666,9.685,9.702,9.718,9.732,9.743,9.754,9.762,9.768
9.774
HCL E 30.465 - 22.063 22.778
6.964,6.984,6.997,7.004,7.069,7.167,7.289,7.423,7.559,7.693,7.819,7.936
8.043,8.141,8.229,8.310,8.382,8.449,8.509,8.564,8.614,8.660,8.703,8.742
8.778,8.812,8.844,8.874,8.902,8.928,8.953,8.976,8.999,9.020,9.041,9.061
9.079,9.098,9.115,9.132,9.148,9.164,9.180,9.195,9.210,9.224,9.238,9.252
9.265
CH3CL G 50.492 - 20.660 15.046
9.726,9.756,11.496,13.167,14.639,15.917,17.031,18.005,18.857,19.603
20.253,20.822,21.318,21.752,22.123,22.467,22.761,23.021,23.251,23.456
23.638,23.802,23.948,24.080,24.199,24.307,24.404,24.493,24.574,24.648
24.716,24.779,24.836,24.889,24.936,24.983,25.025,25.064,25.101,25.134
25.166,25.196,25.223,25.249,25.273,25.296,25.318,25.338,25.357
CH2CL2 G 84.933 - 22.830 16.485
12.164,12.204,14.237,15.933,17.296,18.403,19.321,20.095,20.755,21.322
21.809,22.231,22.596,22.913,23.190,23.431,23.644,23.831,23.996,24.143
24.274,24.391,24.495,24.589,24.674,24.751,24.820,24.883,24.941,24.994
25.042,25.086,25.127,25.165,25.199,25.231,25.261,25.289,25.315,25.338
25.361,25.382,25.401,25.420,25.437,25.453,25.468,25.482,25.496
CHCL3 G 115.378 - 24.660 16.828
15.627,15.671,17.747,19.266,20.378,21.217,21.672,22.398,22.831,23.191
23.494,23.751,23.971,24.160,24.323,24.465,24.589,24.697,24.792,24.877
24.952,25.019,25.079,25.133,25.181,25.224,25.264,25.300,25.332,25.362
25.389,25.414,25.437,25.458,25.478,25.496,25.513,25.528,25.543,25.556
25.569,25.581,25.592,25.602,25.611,25.621,25.629,25.637,25.645
CCl4 G 151.823 - 22.940 12.827
19.933,19.979,21.918,23.088,23.823,24.306,24.638,24.874,25.047,25.178
25.279,25.359,25.423,25.474,25.517,25.552,25.582,25.608,25.629,25.648
25.664,25.679,25.691,25.702,25.712,25.721,25.729,25.736,25.742,25.748
25.753,25.758,25.762,25.766,25.770,25.773,25.776,25.779,25.782,25.784
25.787,25.789,25.791,25.792,25.794,25.796,25.797,25.799,25.800
BR G 75.916 26.740 - 19.700
4.568,4.568,4.568,4.571,4.579,4.597,5.026,5.063,5.107,5.153,5.199,5.24
5.284,5.320,5.351,5.377,5.398,5.415,5.428,5.437,5.443,5.446,5.447
5.445,5.442,5.438,5.432,5.425,5.418,5.410,5.402,5.393,5.384,5.37
5.366,5.357,5.348,5.339,5.330,5.321,5.312,5.304,5.295,5.287
5.279,5.271,5.264,5.256,5.249
BR2 G 159.832
16.09,18.077,8.775,8.857,8.908,8.944,8.97,8.992,9.011,9.027,9.042,9.05
9.069,9.082,9.094,9.106,9.118,9.128,9.141,9.152,9.163,9.174,9.185,9.19
9.206,9.217,9.228,9.238,9.249,9.260,9.270,9.281,9.291,9.302,9.312,9.32
9.333,9.344,9.354,9.365,9.373,9.386,9.396,5.406,9.417,9.427,9.438,9.44
9.458
HBF G 80.917 - 8.710 12.785
6.565,6.965,6.984,7.040,7.139,7.272,7.423,7.576,7.725,7.863,7.989,8.10
8.205,8.296,8.378,8.451,8.517,8.577,8.630,8.679,8.724,8.765,8.803,8.83
8.870,8.900,8.929,8.955,8.980,9.004,9.027,9.048,9.069,9.088,9.107,9.12
9.143,9.160,9.176,9.192,9.208,9.223,9.238,9.252,9.266,9.280,9.294,9.30
9.320
.NONE.....G PES.MOL + RPI.STD - AFP.SIC

Apendice AIV

ANTUNHA/DATA/TITULOS

100	COMPOSICOES MOLARES DOS COMPONENTES
200	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
300	TEMPERATURA DO SISTEMA CONSIDERADO HOMOGENEO
400	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
500	TEMPERATURA EM GRAUS KELVIN
600	AVANCO DE CADA REACAO QUIMICA
700	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
800	AVANCO EM DEGONDER
900	EXPONTANIEDADE QUIMICA DE CADA REACAO QUIMICA
1000	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
1100	EXPONTANIEDADE EM CAL/G.KEL-/DEG
1200	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
1300	COMPOSICAO MOLAR DO COMPONENTE* (TRANSFORMACOES ISOTERMICAS)
1400	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
1500	COMPOSICAO MOLAR DO COMP*
1600	KSI EQUIVALENTE (DEGONDER)
	COMPOSICAO MOLAR DO ARTIGO DE FRISTRON
	COMPOSICOES MOLARES PARA A FORMA DO ARTIGO DE FRISTRON
	20 CM)
	COMPOSICOES MOLARES
	PERFIL DE TEMPERATURA (FRISTRON) USADO PARA ADEPTACAO DE VALORES
	20 CM)
	TEMPERATURA EM GRAUS KELVIN
	COMPOSICOES MOLARES DOS COMPONENTES LIDOS DO ARTIGO DE FRISTRON
	20 CM)
	COMPOSICOES MOLARES

VII - BIBLIOGRAFIA

- (1) BICHOWSKI, F.R., e ROSSINI, F.D., "The Thermochemistry of Chemical Substances", Reinhold, N.Y., 1936.
- (2) ROSSINI, F.D., e SKINNER, H.A., "Experimental Thermochemistry", Interscience, N.Y., 1956.
- (3) HABER, F., "The Thermodynamics of Technical Gas Reactions", Longmans, Green, London, 1905, (trad. 1908).
- (4) GIBBS, W.J., "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs", Vol. I, Dover, N.Y., 1961 (republicação 1906).
- (5) MASSIEU, M., "Comptes Rendus de L'Academie de Sciences de Paris", 69, 858, 1899.
- (6) POINCARÉ, H., "Thermodynamique", Gauthier-Villars, Paris, 1912.
- (7) PLANCK, M., "Leçons de Thermodynamique", Lib. Scient. J. Herman, Paris, (tradução 1913).
- (8) HOUGHEN, O.A., WATSON, K.M., RAGATZ, R.A., "Princípios dos Processos Químicos", Lopes da Silva, Lisboa, 1912.
- (9) DENBIGH, F.R.S.K., "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge Press, 1955.
- (10) LEWIS, G.N., RANDALL, M., "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances", McGraw-Hill, 1923.
- (11) GLASTONE, S., "Thermodynamics for Chemists", D. Van Nostrand, Co. Inc., N.Y., 1946.
- (12) SANDLER, S.I., "Chemical and Engineering Thermodynamics", J. Wiley, N.Y., 1977.

- (13) CASTELAN, G.W., "Physical Chemistry", Addison-Wesley, 1971.
- (14) DE DONDER, Th., "L'Afinité", Part I (1927), Part II (1931)
Part III (1934), Gauthier-Villars, Paris.
- (15) VAN LER BERGUE, G., "Calcul des Affinités Physico-Chimiques",
Gauthier-Villars, Paris, 1931.
- (16) DE DONDER, Th., e VAN RYSSELBERGHE, P., "Thermodynamics
Theory of Affinity", Stanford Univ. Press, 1936.
- (17) DEFAY, R., "Étude Thermodynamique de la Tension Superficielle",
Gauthier-Villars, Paris, 1934.
- (18) PRIGOGINE, I., e DEFAY, R., "Thermodynamique Chimique", Ed.
Désœr, Liège, 1950.
- (19) GROOT, S.R. de., e MAZUR, P., "Non-Equilibrium Thermodynamics",
North-Holland, Amsterdam, 1962.
- (20) MAZUR, P., e GROOT, S.R. de., Phisica, 19, 1953, 961.
- (21) PRIGOGINE, I., "Étude Thermodynamique des Processus Irre-
versibles", Desoer, Liège, 1947.
- (22) DENBIGH, K.G., "The Thermodynamics of the Steady State" ,
Methuem, London, 1951
- (23) LUIKOV, A.V., MIKHAILOV, Y.A., "Theory of Energy and Mass
Transfer", Pergamon Press, London, 1965.
- (24) MUNSTER, A., "Thermodynamique des Processus Irreversibles",
Presses Universitaires de France, 1966.
- (25) SALES LUIS, A.C. de., "Notas de aula da disciplina EQ-012-
Termodinâmica dos Processos Irreversíveis", UNICAMP, 2º
semestre 1979.
- (26) KATCHALSKY, A., CURRAN, P.F., "Non equilibrium Thermodynamics
in Biophysics", Harvard University Press, Cambridge ,
1965.

- (27) PRIGOGINE, I., "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" , J.Wiley, N.York, 1961.
- (28) ZELEZNIK, F.J., GORDON, S., "Calculation of Complex Chemical Equilibria" , Ind. Eng. Chem, 60, 57, 1968.
- (29) POLANYI, M.Z., Elektrochem, 26, 50, 1920.
- (30) ARIS, R., "Elementary Chemical Reactor Analysis", Prentice-Hall, Inc. Englewood, CLIFFS, N.J., 1969.
- (31) OLSON, D.B., e GARDINER, W.C. Jr., J. Phys. Chem, 81 , 2514 , 1977.
- (32) SCHUBERT, E., e HOFMANN, H., Intern. Chem. Eng., 16, 132 , 1976.
- (33) RICHTER, E., e HOFFMANN, H., Intern. Chem. Eng., 16, 137 , 1976.
- (34) HOFFMANN, V., e HOFFMANN, H., Intern. Chem. Eng, 16, 143 , 1976.
- (35) PRISTROM, R.M., GRUNFELDER, C., e FAVIN, S., J. Physics Chem, 64, 1386, 1960.
- (36) SALES LUIS, A.C., "Afinidade Química", 4º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, UFMG, 1980.
- (37) SALES LUIS, A.C., e ANTUNHA, A.G., "O Equilíbrio CO-CO₂ e a Teoria da Afinidade Química de De Donder", 4º C.B. E.Q., UFMG , 1980.
- (38) SALES LUIS, A.C., "Seminário: Conservação de Energia", CE LACADE (S.P.) 1979.
- (39) KESTIN, J., (EDITOR), "The Second Law of Thermodynamics", D.H. & R. 1976.

- (40) CALEN, H.B., "Thermodynamics", Wiley, 1960.
- (41) STULL, D.R., e PROPHET, H., "JANAF Thermochemical Tables" ,
NSRDS - NBS 37, 1971.
- (42) WEI, J., Ind & Eng. Chem., Vol.58 , 55, 1966.
- (43) SALES LUIS, A.C., (Comunicação Pessoal).