



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16630-TDI/1602

PROPAGAÇÃO DE ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NOBLE ABEL E DE VAN DER WAALS

César Alejandro Quispe Gonzáles

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Fernando de Souza Costa, aprovada em 05 de novembro de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2009/11.11.11.46>>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16630-TDI/1602

PROPAGAÇÃO DE ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NOBLE ABEL E DE VAN DER WAALS

César Alejandro Quispe Gonzáles

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Fernando de Souza Costa, aprovada em 05 de novembro de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2009/11.11.11.46>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Quispe-Gonzáles, César Alejandro.
Q47p Propagação de ondas de combustão em gases de Noble Abel e de van der Waals / César Alejandro Quispe Gonzáles. – São José dos Campos : INPE, 2009.
179 p. ; (INPE-16630-TDI/1602)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientador : Dr. Fernando de Souza Costa.

1. Ondas de combustão. 2. Detonação. 3. Deflagração. 4. Noble-Abel. 5. van der Waals. I.Título.

CDU 621.43.013


Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em**

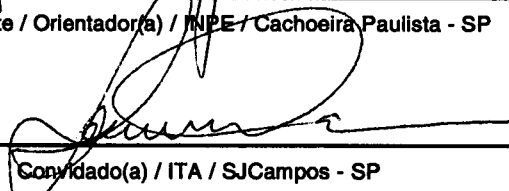
**Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão**

Dr. Fernando de Souza Costa



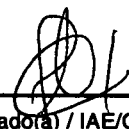
Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Pedro Teixeira Lacava



Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP

Dr. Marcio Teixeira de Mendonça



Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Aluno (a): Cesar Alejandro Quispe Gonzales

São José dos Campos, 05 de novembro de 2009

“Nada é bastante para quem considere pouco o que é suficiente”.

Epicuro

“Todo o mundo quer saber, mas ninguém quer pagar o preço”.

Juvenal

À minha esposa Meysy e a meus filhos, Ana Lucia e Alejandro, ao privá-los das minhas atenções, o tempo que levou para fazer meus estudos de pós-graduação, além do incentivo e estímulo em todos os momentos e circunstâncias.

A meus pais, irmãos, parentes e colegas da Universidade Nacional Mayor de San Marcos, os que me incentivaram a continuar a minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao Governo Federal do Brasil e ao INPE por terem me dado a oportunidade de prosseguir os meus estudos de pós-graduação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando de Souza Costa por sua dedicação, paciência, sensibilidade e apoio ao longo desta jornada.

Aos meus grandes amigos que sempre me incentivaram e me proporcionaram momentos de lazer, imprescindíveis ao bom andamento deste estudo.

Aos funcionários e docentes do LCP/INPE que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento e me deram apoio.

Aos meus amigos de mestrado pelo companheirismo, apoio e por todos os momentos felizes que passamos juntos.

À Banca pelas valiosas sugestões e trabalho dedicado à avaliação do presente estudo.

E a todos aqueles que, de alguma forma, estiveram comigo neste caminho de busca de conhecimento, um grande abraço.

O meu muito obrigado !!!

RESUMO

A teoria clássica de Chapman-Jouguet (CJ) considera a propagação de ondas de combustão sem levar em conta os efeitos da cinética química e da estrutura da onda. O modelo CJ adota as hipóteses de escoamento unidimensional, regime permanente, gases ideais e condições sônicas nos produtos. Uma vez que podem ser alcançadas temperaturas e pressões extremamente altas durante a propagação de ondas de combustão, os efeitos de gases reais podem vir a se tornar significativos. Este trabalho estende a aplicação do modelo CJ clássico para os gases reais, particularmente para os gases de Noble-Abel e de van der Waals. São apresentadas expressões analíticas para as propriedades antes e depois da onda, incluindo razões de pressões, temperaturas, volumes específicos, velocidades de propagação, números de Mach e condições de estagnação. São também verificados os efeitos do covolume, forças intermoleculares e calores específicos sobre as curvas de Hugoniot e sobre as propriedades termodinâmicas através da onda de combustão.

PROPAGATION OF COMBUSTION WAVES IN NOBLE-ABEL AND VAN DER WAALS GASES

ABSTRACT

The classical Chapman-Jouguet (CJ) theory considers the propagation of combustion waves disregarding the effects of chemical kinetics and wave structure. The CJ model assumes one-dimensional steady flow, ideal gas and sonic conditions at the products. Since extremely high temperatures and pressures can be attained during the combustion wave propagation, real gas effects can become significant. This work extends the application of the CJ classical model for real gases, especially for the Noble-Abel and van der Waals gases. Analytical expressions are presented for the properties before and after the waves, including ratios of pressures, temperatures, specific volumes, velocities, Mach numbers and stagnation conditions. The effects of covolume, intermolecular forces and specific heats are verified on the Hugoniot curves and on the thermodynamic properties across the combustion waves.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Propagação das ondas de combustão.....	27
1.2 Descrição do problema.....	28
1.3 Objetivos.....	29
1.4 Metodologia de trabalho.....	29
1.5 Estrutura do trabalho.....	30
2 ASPECTOS GERAIS DAS ONDAS DE COMBUSTÃO	33
2.1 Explosões, Deflagrações e Detonações	33
2.2 Revisão Bibliográfica.....	38
2.2.1 Descoberta do Fenômeno de Detonação.....	38
2.2.2 Teoria de Chapman-Jouguet (CJ)	39
2.2.3 Estrutura da Onda de Detonação	42
2.2.4 Dinâmica dos Produtos de Combustão	45
2.2.5 Estabilidade da Onda de Detonação.....	46
2.2.6 Influência das Condições de Fronteira	49
2.3 Validade da Teoria de Chapman-Jouguet	51
3 TEORIA CLÁSSICA PARA AS ONDAS DE COMBUSTÃO	54
3.1 Equação de Estado e Propriedades Termodinâmicas.....	54
3.1.1 Equação de Estado de Gases Ideais	54
3.1.2 Fator de Compressibilidade Z	55
3.1.3 Equação de Estado de Van Der Waals (VDW).....	57
3.1.4 Equação de Estado de Noble-Abel (NA)	60
3.1.5 Equação de Estado de Beattie-Bridgeman	61
3.1.6 Equação de Estado de Benedict-Webb-Rubin	62
3.1.7 Equação de Estado de Redlich-Kwong.....	63
3.1.8 Equação de Estado do Virial.....	63

3.1.9	Equação de Estado de Becker-Kistiakowsky-Wilson	64
3.2	Relações de Propriedades Termodinâmicas	64
3.2.1	Relações de Maxwell	66
3.2.2	Calor Específico a Volume Constante	67
3.2.3	Calor Específico a Pressão Constante	68
3.2.4	Variação de Entropia	69
3.2.5	Variação de Entalpia	71
3.2.6	Diferença entre Calores Específicos	71
3.2.7	Razão de Calores Específicos	72
3.2.8	Velocidade do Som	73
3.3	Teoria Clássica para Ondas de CJ	74
3.3.1	Equações Fundamentais para o Estudo das Ondas de CJ	75
3.3.2	Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot	77
3.3.3	Forma Adimensional	80
3.3.4	Propriedades das Ondas de CJ	83
4	ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NOBLE-ABEL	87
4.1	Propriedades Termodinâmicas dos Gases de NA	87
4.1.1	Calores Específicos para Gases de NA	87
4.1.2	Razão de Calores Específicos	88
4.1.3	Relações de Entropia para o Gás de NA	88
4.1.4	Processo Isentrópico para Gases de NA	89
4.1.5	Variação de Entalpia em Gases de NA	89
4.1.6	Velocidade do Som em Gases de NA	90
4.2	Considerações e Equações Básicas	91
4.3	Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot em Gases de NA	91
4.4	Propriedades das Ondas de CJ em Gases de NA	94
4.5	Propriedades de Estagnação para Gases de NA	97
5	ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE VAN DER WAALS	100
5.1	Propriedades Termodinâmicas dos Gases de VDW	100
5.1.1	Calores Específicos para Gases de VDW	100
5.1.2	Razão de Calores Específicos	105
5.1.3	Relações de Entropia para o Gás de VDW	106

5.1.4	Processo Isentrópico para Gases de VDW	106
5.1.5	Variação de Entalpia em Gases de VDW	108
5.1.6	Velocidade do Som em Gases de VDW	110
5.2	Considerações e Equações Básicas	111
5.3	Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot em Gases de VDW	113
5.4	Propriedades nas Ondas de CJ Para Gases de VDW	116
5.5	Propriedades de Estagnação para Gases de VDW.....	119
6	ANÁLISE E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	125
6.1	Influência da variações na razão de calores específico γ	125
6.2	Influência de variações no covolume b	127
6.2.1	Caso $b_1 = b_2 = 0$ e $\gamma = \text{const.}$	127
6.2.2	Caso $b_1 = b_2 = \text{const}$ e diferente de zero e $\gamma = \text{const}$	127
6.2.3	Caso $b_2 < b_1$ e diferente de zero e $\gamma = \text{const}$	130
6.2.4	Caso $b_2 > b_1$ e diferente de zero e $\gamma = \text{const}$	132
6.2.5	Caso $b_1 < b_2$ e diferente de zero, γ e R diferentes.....	134
6.3	Influência do coeficiente de forças intermoleculares α	136
6.4	Influência do calor liberado α	138
6.5	Exemplo de cálculo de ondas de combustãopara n-octano e ar.....	139
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	APÊNDICE A – ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NA.....	151
	APÊNDICE B – ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE VDW	159
	APÊNDICE C – EXEMPLO DE CALCULO DE ONDAS DE COMBUSTÃO..	170

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 – Variação das propriedades físicas através de uma onda de detonação ZND.	36
Figura 2.2 – Estrutura da onda de detonação segundo a teoria ZND e a variação das propriedades através da onda	45
Figura 2.3 – Trajetória espiral da frente de onda (“spinning detonation”).....	46
Figura 2.4 – Impressão sobre a parede de um tubo quadrado coberta de fuligem e o esquema da estrutura, mostrando o desenvolvimento de uma detonação centrífuga (“spinning detonation”)	47
Figura 2.5 – Esquema da propagação de um frente de detonação celular, mostrando a trajetória do ponto triplo	48
Figura 2.6 – Fotos Schlieren e esquema da formação de um frente de detonação auto- sustentada exibindo as estruturas celulares formadas por colisões entre as interseções de ondas de Mach	49
Figura 3.1 – Comparação dos fatores de compressibilidade Z para diversos gases	56
Figura 3.2 – Esquema para determinar o volume excluído.....	58
Figura 3.3 – Esquema de uma onda estacionária de combustão	75
Figura 3.4 – Reta de Rayleigh e curva de Rankine-Hugoniot sob influência do calor q	77
Figura 3.5 – Esquema de identificação das soluções de Rankine-Hugoniot	80
Figura 3.6 – Curva de Hugoniot para diversos valores de γ e α	82
Figura 3.7 – Propriedades da onda de combustão em função de α	84
Figura 4.1 – Curva de Hugoniot para gases de NA para $b^* = const$ e $\gamma=1,2$	93
Figura 4.2 – Curva de Hugoniot para gases de NA para $b^* = const$ e $\gamma= 1,4$	94
Figura 4.3 – Propriedades das ondas de combustão de gases NA para $b = const$ e $\gamma =$ 1,3	96
Figura 4.4 – Propriedades das ondas de combustão de gases NA para $b = const$ e $\gamma =$ 1,4	96
Figura 4.4 – Propriedades de estagnação para gases de NA	99

Figura 5.1 – Curvas de Hugoniot para gases de VDW, com $\gamma^o = 1,3$	115
Figura 5.2 – Curvas de Hugoniot para gases de VDW, com $\gamma^o = 1,4$	115
Figura 5.3 – Propriedades das ondas de combustão para $b = 0,10$; $\varepsilon_i = const$ e $\gamma=1,25$	118
Figura 5.4 – Propriedades das ondas de combustão para $b = 0,10$; $\varepsilon_i = const$ e $\gamma=1,3$	118
Figura 5.5 – Propriedades de estagnação par gases de VDW para $b^* = const$, $\varepsilon_i = const$ e $\gamma = const$	122
Figura 6.1 – Influência da razão de calores específicos γ sobre as curvas de Hugoniot	124
Figura 6.2 – Influência de γ nas propriedades das ondas de combustão	125
Figura 6.3 – Curvas de Hugoniot para o caso $b = const$ e $\gamma = const$	126
Figura 6.4 – Propriedades das ondas de combustão para o caso $\gamma = const$ e $b = const$	127
Figura 6.5 – Curvas de Hugoniot para o caso $b_1 > b_2$ e $\gamma = const$	128
Figura 6.6 – Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_1 > b_2$ e $\gamma = const$...	129
Figura 6.7 – Curvas de Hugoniot para o caso $b_1 < b_2$ e $\gamma = const$	130
Figura 6.8 – Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_1 < b_2$ e $\gamma = const$...	131
Figura 6.9 – Curvas de Hugoniot para o caso $b_1 \neq b_2$ e $\gamma_1 \neq \gamma_2$	132
Figura 6.10 – Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_1 \neq b_2$ e $\gamma_1 \neq \gamma_2$	133
Figura 6.11 – Curvas de Hugoniot para o caso $\varepsilon = const$ e $\gamma = const$	134
Figura 6.12 – Propriedades das ondas de combustão para o caso $\varepsilon = const$ e $\gamma = const$	135
Figura 6.13 – Influência da pressão inicial na velocidade de detonação.	139

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Massa molar, constante R, propriedades no ponto crítico e constantes de van der Waals.	60
Tabela 3.2 – Constante de Beattie-Bridgeman para Alguns Gases	62
Tabela 3.3 – Constantes da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin.....	63
Tabela 6.1 – Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases perfeitos e de NA	138
Tabela 6.2 – Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases de VDW e com o programa CEA-NASA	138
Tabela C.1 - Propriedades para os reagentes e produtos a 300 K.....	171
Tabela C.2 - Coeficientes de VDW a e b para reagentes e produtos.....	171
Tabela C.3 - Coeficientes para determinar o calor específico cP (T=1000-5000K).....	174
Tabela C.4 - Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases perfeitos e de Noble-Abel.....	178
Tabela C.5 - Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases de Van der Waals e com o programa CEA-NASA.....	179

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Função de Helmholtz	kJ/kg
a_i	Coefficiente de força intermolecular	kPa·kg ² /m ⁶
b_i	Covolume do gás i	m ³ /kg
b_i^*	Covolume relativo do gás i	-
c_i	Velocidade do som do gás i	m/s
c_p^0	Calor específico do gás perfeito a pressão constante	kJ/kg·K
c_p	Calor específico a pressão constante do gás real	kJ/kg·K
c_v^0	Calor específico do gás perfeito a volume constante	kJ/kg·K
c_v	Calor específico a volume constante do gás real	kJ/kg·K
d	Diâmetro	m
e	Energia interna específica	kJ/kg
g	Função de Gibbs	kJ/kg
h	Entalpia específica	kJ/kg
h_f^0	Entalpia de formação	kJ/kg
K	Constante da hipérbole	-
M	Massa molar	kg/kmol
\dot{m}	Vazão mássica por unidade de área	kg/s·m ²
n	Número de moles	-
p	Pressão adimensional	-
P_0	Pressão de estagnação	kPa
P_{cr}	Pressão crítica	kPa
P_{ext}	Pressão externa	kPa
P_i	Pressão do gás i	kPa
P_{int}	Pressão interna	kPa

P_R	Pressão reduzida	
M	Número de Mach	-
q	Calor de reação por unidade de massa dos reagentes	kJ/kg
R_0	Constante universal dos gases	kJ/kmol-K
R	Constante específica do gás	kJ/kmol.K
T	Temperatura adimensional	-
T_i	Temperatura do gás i	K
T_0	Temperatura de estagnação	K
T_{cr}	Temperatura crítica	K
T_R	Temperatura reduzida	-
u	Velocidade do escoamento	m/s
V	Volume do gás	m^3
v_0	Volume específico de estagnação	m^3/kg
v	Volume específico adimensional	-
v_i	Volume específico do gás i	m^3/kg
X_i	Fração molar da substância i	-
Z	Fator de compressibilidade	-
ε_i	Coefficiente adimensional de forças intermoleculares	-
γ_i^0	Razão de calores específicos para o gás perfeito	-
α	Fluxo adimensional de calor	-
μ	Fluxo mássico adimensional	-
ρ	Massa específica, densidade	kg/m^3

Subscritos

1	Reagentes
2	Produtos de combustão

+ Detonação

- Deflagração

Abreviaturas

CJ Chapman-Jouguet

NA Noble-Abel

VDW Van der Waals

ZND Zeldovich – Von Neumann - Döring

1 INTRODUÇÃO

1.1 Propagação das Ondas de Combustão

Ondas de combustão são frentes de queima que se propagam em meios sólidos, líquidos, gasosos ou multifásicos com velocidades que dependem da composição da mistura e das condições iniciais e de contorno da propagação. Ondas de combustão com velocidades subsônicas em relação aos reagentes são chamadas de deflagrações e, em geral, apresentam velocidades menores que 1 m/s nas condições padrão ($P = 100$ kPa e $T = 298$ K) e são aproximadamente isobáricas. As ondas de combustão com velocidades supersônicas em relação aos reagentes são chamadas ondas de detonação e, geralmente, apresentam velocidades de cerca de 1000-2000 m/s nas condições padrão, com pressões de detonação variando de 1,5 a 2,5 MPa.

A teoria clássica de Chapman-Jouguet (CJ) trata as ondas de combustão como uma descontinuidade com taxa de reação infinita. Com base na teoria de CJ é possível calcular a velocidade e outras propriedades de uma onda de combustão considerando um regime de escoamento permanente e unidimensional de mistura gasosa especificada. Os produtos de combustão atingem o equilíbrio químico a uma pequena distância da onda e os produtos atingem uma velocidade mínima satisfazendo às equações de conservação.

A solução das equações da continuidade e de conservação de quantidade de movimento permite obter a equação da reta de Rayleigh, que relaciona a razão de pressões com a razão de volumes específicos ao longo de uma onda de combustão. A solução das equações da energia, da continuidade, da quantidade de movimento e de estado é conhecida como a relação de Rankine-Hugoniot. No caso de propriedades termodinâmicas constantes, a relação de Rankine-Hugoniot toma a forma de uma hipérbole contendo os estados de equilíbrio dos produtos de combustão, dadas as condições iniciais da mistura reagente e o calor liberado pela reação.

De acordo com CJ, a solução para o problema da propagação das ondas de combustão corresponde ao caso em que a linha de Rayleigh é tangente à curva de Rankine-Hugoniot. São determinados dois pontos conhecidos como ponto superior de CJ e ponto inferior de CJ que são soluções, respectivamente, para as ondas de detonação e deflagração. O que é surpreendente na solução de CJ é que, não se requer o conhecimento da estrutura da onda de combustão, bastando se determinar o estado de equilíbrio termodinâmico dos produtos da combustão.

Durante a Segunda Guerra Mundial, o modelo de CJ foi aperfeiçoado por Zeldovich, Döring e von Neumann que consideraram a taxa de reação química. O modelo por eles desenvolvido (ZND) descreve a onda de detonação como uma onda de choque imediatamente seguida por uma zona de reação, com a espessura desta zona dada pela taxa de reação. A teoria ZND fornece as mesmas velocidades de detonação e pressões que a teoria de CJ, sendo a determinação da espessura da onda a única diferença entre os dois modelos (WINGERDEN et al, 1999; WILLIAMS, 1985; GLASSMAN, 1996).

No caso das detonações a estrutura da onda é comprovadamente tri-dimensional, devido a instabilidades hidrodinâmicas, todavia verifica-se que a solução unidimensional fornece bons resultados para as propriedades médias como, por exemplo, o valor da velocidade de detonação nos pontos CJ (FICKETT e DAVIS, 2005; KUO, 2005).

1.2 Descrição do Problema

A equação de estado dos gases perfeitos pode ser usada com boa precisão em baixas pressões. Em pressões elevadas devem ser considerados os efeitos do volume das moléculas e das forças de atração moleculares. A equação de estado de Van der Waals (VDW) foi uma primeira aproximação semi-empírica utilizada para representar o comportamento de gases reais. Segundo Johnston (2005), em aplicações balísticas, como no caso da combustão em câmaras de armas, a alta temperatura dos gases propelentes torna os efeitos das forças de atração pequenos por causa da elevada energia cinética molecular. Em vista disso, em algumas aplicações, o termo relativo às forças intermoleculares na equação de estado de VDW pode ser removido sem perda

significativa de precisão, obtendo-se assim, a equação de estado de Noble-Abel (NA), em que o volume excluído, ou covolume, corresponde, em geral, a cerca de quatro vezes o volume ocupado pelas moléculas. Dados experimentais mostram que o covolume permanece aproximadamente constante para um amplo intervalo de T e P para um dado gás, segundo Baibuz *et al.* (1986).

Como as pressões e temperaturas atingidas em ondas de combustão podem ser extremamente elevadas é pertinente analisar os efeitos do volume excluído e a influência das forças de atração intermoleculares sobre as características de propagação das ondas de combustão.

1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estender o modelo clássico de CJ de propagação de ondas de combustão para o caso de gases reais, considerando-se as equações de estado de NA e de VDW. Serão estudados os efeitos do volume das moléculas e das forças de atração intermolecular sobre as características de propagação das ondas de combustão. Serão comparados os resultados obtidos para gases de NA e VDW aos resultados para gases perfeitos, verificando-se os efeitos da variação dos diferentes parâmetros termodinâmicos. Um exemplo de aplicação da formulação à queima estequiométrica entre octano e ar e um estudo dos efeitos da pressão inicial sobre a queima de propano em ar diluído são apresentados ao final.

1.4 Metodologia de trabalho

O presente trabalho apresenta uma análise teórica da propagação das ondas de combustão em gases reais, seguindo-se o modelo de CJ o qual considera a propagação unidimensional em regime permanente das ondas de combustão sem levar em conta efeitos da cinética química e da estrutura da onda, isto é, sem determinar os perfis de concentração, temperatura, densidade e de outras propriedades.

Inicialmente serão determinadas expressões para as propriedades termodinâmicas dos gases (entalpia, entropia, calores específicos, velocidade do som, etc.) a partir de resultados derivados das relações de Maxwell. A partir das equações de conservação, serão estudados os escoamentos isentrópicos e determinadas suas propriedades de estagnação. Depois serão determinadas as equações para a reta de Rayleigh, curva de Rankine-Hugoniot, razões de pressão, de temperatura e de volumes específicos antes e depois da onda, os números de Mach e as velocidades de propagação das ondas de CJ, usando-se também as leis de conservação de massa, quantidade de movimento e energia.

As expressões analíticas obtidas permitem verificar a influência do covolume e das forças intermoleculares sobre a propagação das ondas de combustão de CJ e comparar os resultados deduzidos para gases reais com os resultados da teoria clássica para gases perfeitos, considerando também as variações dos parâmetros termodinâmicos entre reagentes e produtos.

1.5 Estrutura do trabalho

O Capítulo 1 apresenta o tema de estudo, a descrição do problema e a metodologia para realizar o trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma introdução a temas relacionados às ondas de combustão, que incluem os aspectos gerais destas ondas, conceitos sobre explosões, detonações e deflagrações, uma revisão bibliográfica envolvendo os fenômenos associados às ondas de combustão desde o descobrimento do fenômeno, a teoria de CJ, a estrutura da onda de detonação, a dinâmica dos produtos de combustão, a estabilidade da onda, a influência das condições de fronteira, a transição da deflagração à detonação e uma discussão breve da validade da teoria de CJ.

O Capítulo 3 apresenta um resumo da teoria clássica CJ para as ondas de combustão, iniciando pela apresentação das equações de conservação e pela definição das propriedades termodinâmicas dos gases com ajuda das relações de Maxwell.

O Capítulo 4 apresenta o estudo da propagação de ondas de combustão em gases de NA, analisando-se a influência do volume excluído (covolume) sobre as propriedades destas ondas.

O Capítulo 5 é dedicado a analisar a influência conjunta das forças intermoleculares e do covolume, utilizando a equação de estado de VDW.

O Capítulo 6 apresenta uma análise e discussões dos resultados obtidos neste trabalho sobre a propagação de ondas de combustão em gases de NA e de VDW; resultados para a queima estequiométrica de octano e ar; estudo do efeito da pressão inicial sobre a queima de propano em ar diluído; e algumas sugestões para pesquisas futuras.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 ASPECTOS GERAIS DAS ONDAS DE COMBUSTÃO

A história mostra que o progresso científico é motivado muitas vezes pelas necessidades do desenvolvimento da humanidade e pela ocorrência de acidentes ou catástrofes inexplicados. O desenvolvimento da economia e do comércio levou à criação de novos meios de transporte e à construção de novas vias de comunicação para interligar as grandes cidades, por vezes enfrentando-se importantes barreiras naturais. O surgimento dos explosivos facilitou as tarefas de desmonte de rochas, mas também levou à necessidade de conhecer melhor as suas qualidades e os fenômenos associados à sua utilização.

De outro lado, a exploração das minas para satisfazer a demanda de metais e de carvão como fonte de energia, foi acompanhada por vários acidentes como ao final do século XIX, quando ocorreram várias explosões catastróficas em minas de carvão. Por este motivo, cientistas ao redor do mundo passaram a analisar os efeitos destes fenômenos, através do estudo da propagação de chamas em câmaras e tubos. As pesquisas em tubos, para analisar as propriedades físicas de propagação das chamas de combustão a altas velocidades, é anterior por quase duas décadas ao desenvolvimento do primeiro trabalho teórico para explicar as leis que governam o fenômeno de detonação (LEE, 2008).

2.1 Explosões, Deflagrações e Detonações

Explosão é um termo geral que corresponde a uma rápida expansão de gases, mas não requer a ocorrência de reações químicas ou a passagem de uma onda de combustão através do meio explosivo. Um gás explosivo ou uma mistura de gás explosiva é aquela que permite uma rápida liberação de energia, em comparação com as reações mais estáveis e de temperatura relativamente baixa. Algumas misturas de combustível e oxidante não permitem produzir uma explosão por estarem fora dos seus limites de flamabilidade, em decorrência de perdas de calor ou da extinção de radicais ou espécies ativas.

Deflagrações são frentes de queima que se propagam com velocidade subsônica em função da difusão de calor e de massa (a camada de reagentes que está em combustão aquece a camada vizinha de reagentes, mais fria, que então sofre uma ignição). Os gradientes abruptos de temperatura e de concentração das espécies químicas através da frente de reação permitem o transporte de calor e de espécies radicais desde a zona de reação para os reagentes progredindo o efeito de ignição. Portanto, uma deflagração é essencialmente uma onda de difusão e, como tal, tem uma velocidade proporcional à raiz quadrada da difusividade e da taxa de reação (as que governam os gradientes). As ondas de deflagração se propagam a velocidades subsônicas relativamente baixas com respeito aos reagentes que estão à frente dela e, em geral, apresentam velocidades menores que 1 m/s e são aproximadamente isobáricas (WILLIAMS, 1985)

A propagação de uma onda de combustão não depende apenas das propriedades e do estado inicial da mistura explosiva, mas também das condições de fronteira, por exemplo, depende se o tubo tem uma extremidade fechada ou aberta. A deflagração é uma onda de expansão em que a pressão cai em toda a frente da reação e os produtos da combustão são acelerados para longe da onda na direção oposta à sua propagação. Dependendo da condição de fronteira a jusante (por exemplo, se ocorre em um tubo fechado a velocidade dos produtos de combustão é zero em relação ao tubo), a expansão dos produtos provoca um deslocamento dos reagentes a montante da frente de reação. Assim, a frente de reação se propaga em direção aos reagentes que também estão se movendo na direção de propagação.

A chama é geralmente definida como uma onda estacionária de deflagração (com respeito a um sistema de coordenadas fixo no laboratório) estabilizada sobre um queimador com os reagentes fluindo na direção dela. O termo chama também é utilizado para denominar a frente de reação na propagação de uma onda de deflagração.

Uma onda de detonação consiste em uma onda de choque precursora ou inicial, seguida pela frente de reação. Ocorre a formação de ondas de compressão (ou ondas de choque) a jusante da zona de reação como resultado do escoamento dos gases. Tomando-se um sistema de referência fixado no laboratório ou no tubo usado no experimento, a

velocidade de detonação é a soma da velocidade do escoamento se movendo mais a velocidade da frente de reação em relação aos reagentes (ou seja, a velocidade de queima).

A onda de detonação é uma onda de combustão supersônica caracterizada por um acoplamento único entre uma onda de choque e uma zona de liberação de energia química e, então, a detonação não é apenas uma onda de choque iniciada pela combustão (SHEPHERD, 2007). A detonação é uma onda de combustão supersônica que influencia todas as propriedades termodinâmicas (pressão, densidade e temperatura) aumentando-as acentuadamente.

Dado que a onda de detonação é supersônica, os reagentes não são perturbados até a chegada da onda de detonação, daí que eles permanecem no seu estado inicial e uma vez que existe uma onda de choque, a densidade aumenta em toda a onda de detonação e a velocidade dos produtos de combustão em relação ao tubo tem a mesma direção que o movimento da onda. As ondas geradas por estes processos se propagam a velocidades supersônicas em relação aos reagentes e, geralmente, têm velocidades de cerca de 1500-2000 m/s, com pressões de detonação variando de 1,5 a 2,5 MPa.

A lei de conservação de massa exige algum mecanismo para sustentar a onda, como é o caso de um pistão ou de uma onda de expansão que acompanha a onda de detonação. Para um pistão que gera e sustenta a detonação (conhecida como uma detonação forte ou *overdriven detonation*), o escoamento pode ser subsônico a jusante da onda de detonação, dado que nenhuma onda de expansão é gerada atrás dela. No entanto, para que uma onda de detonação se propague livremente (sem um pistão que ajude a sustentar a detonação), as ondas de expansão que são geradas a jusante da onda de detonação reduzem a pressão e a velocidade dos produtos para corresponder às condições de fronteira. Uma vez que o escoamento é subsônico a jusante de uma detonação forte, qualquer onda de expansão logrará penetrar na zona de reação e atenuar a detonação. Assim, a onda de detonação que se propaga livremente pode ter uma condição de propagação sônica ou supersônica a jusante dela. As ondas de detonação com condição sônica atrás delas são chamadas detonações de Chapman-Jouguet (CJ) e

aquelas detonações com condições supersônicas são chamadas detonações fracas. As detonações fracas requerem propriedades especiais na curva de Hugoniot (ou seja, a curva que representa o lugar exato dos estados de equilíbrio dos produtos de detonação para diferentes velocidades de detonação) e que não são comumente realizadas. Portanto, as detonações que se propagam livremente são geralmente detonações de CJ e têm condições sônicas a jusante delas (NETTLETON,1987).

Em detonações, a ignição dos reagentes é efetuada pela compressão adiabática da onda de choque inicial que precede a zona de reação e, habitualmente, uma zona de indução segue a onda de choque inicial, onde os reagentes se dissociam e ocorre a geração de radicais livres. A Figura 2.1 mostra variação das propriedades físicas através de uma onda de detonação. Pode-se verificar na Fig. 2.1 que a variação das propriedades termodinâmicas na zona de indução é pequena, mas após a zona de indução ocorrem reações rápidas de recombinação, acompanhadas de um aumento da temperatura devido às reações exotérmicas; a pressão e a densidade sofrem uma queda através da zona de reação.

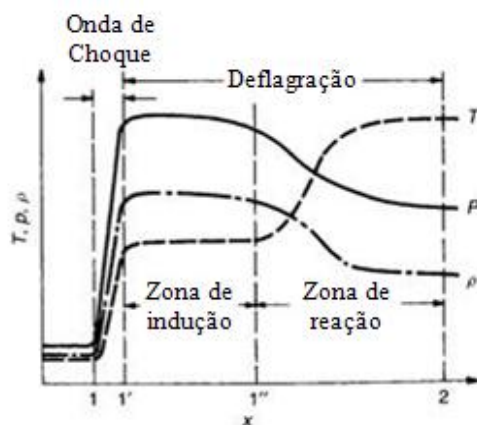


Figura 2.1 Variação das propriedades físicas através de uma onda de detonação.

Fonte: Adaptado de Kuo (2005).

Assim, a zona de reação em uma onda de detonação é semelhante à de uma onda de deflagração, e a onda de detonação é considerada muitas vezes estreitamente ligada com uma onda de choque associada a uma deflagração complexa, com a ignição produzida

pelo aquecimento adiabático causado pela onda de choque precedente. A queda rápida da pressão na zona de reação, juntamente com uma maior diminuição da pressão nas ondas de expansão que se seguem à propagação de uma detonação livre, fornece o impulso que sustenta a frente de choque inicial. Segundo Lee (2008) o mecanismo clássico de propagação da uma onda de detonação não sustentada é a autoignição provocada pela onda de choque precursora, que por sua vez é movida pelo impulso gerado pela expansão dos produtos a jusante dela.

As deflagrações autopropagadas são intrinsecamente instáveis, e existem muitos mecanismos de instabilidade que convertem a frente de reação em uma frente turbulenta, aumentando assim a sua velocidade de propagação. Assim, as deflagrações autopropagadas se aceleram, e quando as condições de contorno o permitem, elas sofrem uma abrupta transição para a detonação. Antes da transição para a detonação, as deflagrações turbulentas podem atingir altas velocidades supersônicas (relativas a um determinado sistema de coordenadas). Quando a detonação se propaga em tubos de paredes muito rugosas, a sua velocidade de propagação pode ser substancialmente inferior à velocidade normal de CJ. Esta baixa velocidade de detonação é referida como “deflagração quase-detonação”, por isso, os espectros de velocidades de deflagrações de alta velocidade e de deflagrações quase-detonação se superpõem. A complexa estrutura turbulenta destas ondas é semelhante, sugerindo que os mecanismos de propagação podem ser também semelhantes. Assim, é difícil estabelecer uma nítida distinção entre elas (LEE, 2008).

Os limites de flamabilidade e de detonação estão associados, respectivamente, a deflagrações e a detonações.

2.2 Revisão Bibliográfica

A evolução histórica das pesquisas das detonações tem um início comum, e na medida em que os conhecimentos e novos fenômenos foram descobertos, vários temas chamaram a atenção dos pesquisadores. A investigação das detonações se iniciou no final dos anos 1800, mas só nos anos 1950 uma extensa bibliografia destes trabalhos foi documentada (BAUER et al., 1991; MANSON e DABORA, 1993). As pesquisas atuais no campo de detonações envolvem muitas linhas, cada uma definida pelo estudo de um fenômeno em particular (NETTLETON, 2002; KUO, 2005; LEE, 2008, ZIEGLER, 2008).

2.2.1 Descoberta do Fenômeno de Detonação

Sabe-se desde o século XV que certos compostos químicos sofrem uma decomposição química extraordinariamente violenta quando são submetidos a impacto ou a choque mecânico. No entanto não se pode dizer que o fenômeno de detonação tenha sido descoberto antes do desenvolvimento de ferramentas de diagnóstico que permitiram que o fenômeno de combustão rápida pudesse ser observado e poder ser medida a velocidade de propagação das ondas de combustão. Segundo Lee (2008), Abel foi talvez o primeiro a medir a velocidade de detonação de cargas explosivas da pólvora negra (*black powder, guncotton*) pelos anos 1869. Uma medição sistemática da velocidade de detonação de vários combustíveis gasosos misturados com vários oxidantes e diluídos com diferentes quantidades de nitrogênio inerte confirmou a existência da detonação em misturas explosivas gasosas foram feitas por Berthelot em 1881, Berthelot e Vieille em 1883. Eles observaram que chamas em misturas gasosas reativas poderiam adquirir bruscamente velocidades muito altas, acompanhadas por um aumento dramático da temperatura e da pressão, perto da frente de chama. Descobriu-se, assim, a onda de detonação, uma onda de choque extremamente forte seguida de uma reação exotérmica, capaz de fornecer energia suficiente para sustentar a propagação da onda.

2.2.2 Teoria de Chapman-Jouguet (CJ)

Em 1883, Mallard e Le Chatelier observaram a transição de deflagração à detonação, demonstrando a possibilidade de dois modos de combustão numa mesma mistura gasosa, sugerindo que as reações químicas em uma onda de detonação são iniciadas pela compressão adiabática por meio de uma onda de choque. No final dos anos 1800s, ficou completamente demonstrado que as ondas de detonação (ondas rápidas) em misturas explosivas gasosas são totalmente diferentes das ondas de deflagração (ondas lentas). Os primeiros pesquisadores, Berthelot e Vieille em 1893 e Dixon (1903), reconheceram o papel desempenhado pela onda de choque de compressão no início das reações químicas em uma onda de detonação. Logo após ser descoberto o fenômeno das detonações Chapman (1889) e Jouguet (1905, 1906) propuseram uma teoria para calcular a velocidade da onda de detonação de uma mistura explosiva, baseada na teoria de Rankine (1870) e Hugoniot (1887, 1889), que analisaram as equações de conservação para uma onda de choque. A teoria propõe que em uma onda de detonação os reagentes se transformam em produtos de combustão com a consequente liberação de energia química e que dado um estado de equilíbrio a jusante da onda, é possível determinar a composição química dos produtos e a energia química liberada em toda a detonação. Ao invés de uma onda de choque não reativa, existem duas soluções possíveis para a velocidade de uma onda de detonação, que correspondem às soluções de detonações fortes e fracas, onde a pressão que corresponde à solução das detonações fortes é superior à obtida nas soluções das detonações fracas. O escoamento a jusante de uma onda de detonação forte é subsônico (relativo à onda) enquanto que para uma detonação fraca, é supersônico, sendo que as duas soluções convergem quando a velocidade de detonação atinge um valor mínimo, não existindo uma solução para ondas de detonação com velocidades inferiores a este valor mínimo. A teoria fornece um critério para a escolha apropriada da velocidade de detonação da mistura com determinadas condições iniciais.

O critério fornecido por Chapman era simples, as experiências feitas indicaram que para uma determinada mistura só era observada uma única velocidade de detonação, portanto, a velocidade mínima deve ser a solução correta. Jouguet, por outro lado,

investigou a posição que satisfaz a estas condições e as propriedades termodinâmicas para diferentes velocidades de detonação (ou seja, a curva de Hugoniot); e ao estudar a variação da entropia ao longo da curva de Hugoniot descobriu um mínimo. Ele ainda assinalou que a solução de entropia mínima corresponde a uma condição sônica a jusante da onda de detonação, postulando que a solução de entropia mínima (o solução sônica) é a adequada para uma escolha. Mais tarde, mostrou-se que a solução da velocidade mínima corresponde à solução de entropia mínima e também fornece um escoamento sônico a jusante da onda (CRUSSARD, 1907). Assim, tanto Chapman e Jouguet forneceram um critério (de velocidade mínima ou de mínima entropia) para a escolha apropriada da velocidade da onda de detonação em uma determinada mistura explosiva o que atualmente é conhecido como a teoria de CJ. Nem Chapman nem Jouguet fornecem uma justificação física ou matemática para os seus postulados. (LEE, 2008).

É interessante notar que em 1890, Mikelson na Rússia também havia desenvolvido uma teoria semelhante para a detonação baseado na análise das equações de conservação na onda de detonação e constatou a existência de duas possíveis soluções estáveis que convergem para uma única solução quando a velocidade de detonação atinge o valor mínimo, porém a sua tese de doutorado, que relata suas análises, não foi conhecida fora da Rússia. Embora estes três investigadores tenham formulado independentemente uma teoria gás-dinâmica da detonação, aproximadamente ao mesmo tempo, só os nomes de Chapman e Jouguet estão associados à teoria.

Deve-se notar que a teoria de CJ era incompleta até que argumentos matemáticos ou físicos mais rigorosos foram apresentados para justificar o critério para a seleção da solução. Alguns pesquisadores posteriores haviam baseado sua argumentação sobre a entropia (BECKER, 1917, 1922a, 1922b; SCORAH, 1935), mas Zeldovich (1940/1950) havia desmentido qualquer argumento termodinâmico, apontando que só o incremento de entropia em toda a onda de choque não implica que a onda de choque vai existir. Requer-se um mecanismo para gerar a onda de choque (por exemplo, o movimento do pistão a montante dela). A justificação para o critério de CJ utilizado pelos primeiros pesquisadores foi baseada nas propriedades obtidas como solução das equações de

Rankine-Hugoniot em toda a onda de detonação (velocidade mínima, mínima entropia, ou condições sônicas). G.I. Taylor (1950) estudou a dinâmica dos produtos da detonação a jusante da onda de detonação e foi o primeiro a apontar que as condições de fronteira para onda de detonação devem conduzir fisicamente a uma solução aceitável para a expansão não permanente dos produtos de combustão a jusante da onda. Uma detonação bidimensional é compatível com as condições sônicas das ondas de CJ, no entanto, para detonações esféricas, uma singularidade, sob a forma de um gradiente infinito de expansão infinita é obtida quando é imposta a condição de CJ. Isto levou a uma controvérsia sobre a existência de uma detonação esférica permanente de CJ (COURANT, FRIEDRICHS, 1948; JOUGUET, 1917; ZELDOVICH, KOMPANEETS, 1960).

A solução de uma detonação forte pode ser eliminada para a propagação de detonações livres, já que a lei de conservação da massa exige que uma onda de expansão deve seguir a detonação para reduzir a densidade e, dado que o escoamento é subsônico a jusante das detonações fortes, a onda de expansão vai penetrar a zona de reação e atenuar a detonação. No entanto, a solução de uma detonação fraca é mais difícil de eliminar. Foi von Neumann (1942) que ofereceu um argumento interessante para rejeitar a solução das detonações fracas através da análise da estrutura da onda de detonação, já que foi o primeiro que admitiu que se podem construir curvas de Hugoniot intermédias com base em um determinado grau de complemento das reações químicas. Em seguida, mostrou que se as curvas de Hugoniot intermediárias não cruzam entre si, então a solução para a detonação fraca não pode ser atingida. No entanto, se as reações químicas são tais que fazem com que as curvas de Hugoniot intermédias se cruzem, ele mostrou que as detonações fracas são possíveis. Tais detonações são referidas como detonações patológicas (*pathological detonations*) e que existem para certos explosivos com uma elevada temperatura. Pode-se concluir que uma teoria gás-dinâmica baseada apenas nas relações de Rankine-Hugoniot em toda a onda de detonação não pode justificar o critério de CJ. Tanto a solução para o escoamento não permanente dos produtos de combustão e a natureza da reação química dentro da estrutura da onda devem ser consideradas na escolha adequada da solução das equações de Rankine-Hugoniot.

2.2.3 Estrutura da Onda de Detonação

A teoria de CJ não considera os detalhes da estrutura da detonação (os processos de transição de reagentes para produtos). Sem uma descrição da estrutura da onda, o mecanismo de propagação não pode ser conhecido pelo que é essencial uma consideração das possíveis soluções das equações de conservação unidimensional não permanente que ligue os estados de equilíbrio de reagentes e produtos de combustão que estão à montante e à jusante da onda, respectivamente. Embora a ignição através de uma onda de choque de compressão fosse conhecida pelos primeiros pioneiros que descobriram o fenômeno, foram Zeldovich (1940), von Neumann (1942) e Döring (1943) quem explicitamente descreveram o modelo de estrutura da detonação que compreende uma onda de choque seguido por uma zona de reação química, nascendo assim a teoria de Zeldovich-Neumann-Döring (ZND) para a onda de detonação.

Durante a Segunda Guerra Mundial (1940-1945) pode-se supor que estes três pesquisadores não sabiam da existência dos trabalhos dos outros. Em seu artigo original, Zeldovich incluiu as perdas de calor e de quantidade de movimento dentro da estrutura para investigar seus efeitos sobre a propagação das ondas de detonação. Uma consequência importante dos termos de perdas é que a curva integral encontra uma singularidade sônica antes do ponto de equilíbrio químico. A busca de uma solução regular através da singularidade sônica exige um valor único para a velocidade de detonação, e assim, o termo *eigenvalue detonation* é frequentemente utilizado na literatura. Considerando as perdas de calor e de quantidade de movimento, a velocidade de detonação é inferior à velocidade nas ondas de CJ. Em alguns valores críticos para os termos de perdas, podem ser obtidas soluções não permanentes que podem ser interpretadas como limites de detonabilidade observados experimentalmente. As perdas de calor e de quantidade de movimento nas paredes são efeitos bi-dimensionais, assim um modelo unidimensional dá uma descrição incorreta de seus efeitos físicos sobre a estrutura de detonação. Segundo Lee (2008), a análise de Zeldovich levou a um importante critério matemático para a determinação da solução para a velocidade de detonação, chamado de singularidade sônica.

A análise detalhada de von Neumann sobre a transição dos processos na estrutura da detonação é uma tentativa de justificativa mais rigorosa do critério de CJ, em particular para a eliminação da solução para detonações fracas. Ele introduziu o parâmetro n para identificar o progresso da reação química entre a onda de choque inicial e os produtos finais, com $0 \leq n \leq 1$. Para cada valor de n admitiu que pudessem ser definidos estados de equilíbrio $P(n)$ e $v(n)$, permitindo que fosse construída uma curva de Hugoniot intermediária (uma curva definida pelos estados que satisfazem às equações de conservação de um determinado valor de n). A partir das curvas de Hugoniot intermediárias, ele demonstrou que as detonações fracas, em geral, não são possíveis se as curvas intermediárias não se intersectarem. No entanto, para certas reações, em que as curvas Hugoniot se cruzam, a velocidade de detonação obtida foi superior ao valor das ondas de CJ, notando que quando $n = 1$, a solução recai no ramo das detonações fracas para a curva de Hugoniot em equilíbrio. Conforme mencionado anteriormente, a importância da análise de von Neumann é a demonstração das detonações patológicas (*pathological detonations*), que têm velocidades superiores ao valor das ondas de CJ em equilíbrio. Estas detonações patológicas são observadas experimentalmente quando existe uma temperatura elevada devido à reação química durante o processo até o estado de equilíbrio.

Werner Döring estudou com Richard Becker que realizou importantes trabalhos fundamentais sobre ondas de choque e de detonação nas décadas de 1920 e 1930. Becker tinha concebido a idéia de que a estrutura da detonação é, em essência, uma onda de choque seguida de reações químicas, onde a condução de calor e os efeitos de viscosidade poderiam ser importantes. Com uma análise semelhante à de von Neumann, ele definiu uma variável para o progresso da reação (em termos de concentrações dos reagentes) na direção da reação de equilíbrio. Integrando as equações de conservação em toda a zona de reação ele obteve os perfis das propriedades termodinâmicas dentro da zona de detonação (MANSON E DABORA, 1993).

O modelo ZND estabeleceu que o mecanismo responsável para a propagação da onda de detonação e a compressão adiabática efetuada pela onda de choque inicial, e que

posteriormente é mantida pelo impulso gerado devido à expansão dos gases na zona de reação e nos produtos, mantendo diferença com o critério de CJ que seleciona a solução de velocidade mínima e não consequência da aplicação das leis de conservação em toda a onda de detonação. A solução de velocidade mínima implica que a linha de Rayleigh é tangente a curva de Hugoniot para o estado de equilíbrio e, portanto, a condição sônica baseia-se no equilíbrio da velocidade do som. No método ZND, as equações são integradas em toda a estrutura da onda, obtendo-se uma condição regular na singularidade sônica. A condição sônica é agora baseada na velocidade do som dos produtos congelados. Embora a solução ainda reside na curva de Hugoniot para os produtos em equilíbrio, já não é a solução de velocidade mínima (ou ponto de tangência) e agora está no ramo das detonações fracas da curva de Hugoniot, não há razão de esperar que as duas soluções sejam as mesmas dado que o método e o critério utilizado para obtê-las são diferentes. A velocidade de detonação pode ser encontrada a partir de cálculos computacionais aplicados a misturas reativas com propriedades termodinâmicas em equilíbrio. De outro lado, a integração das equações de conservação através de toda a estrutura ZND requer um conhecimento detalhado da cinética das reações químicas envolvidas. No entanto, agora podem ser obtidas soluções para as detonações patológicas. É difícil determinar qual solução corresponde à realidade dado que as duas velocidades de detonação diferem ligeiramente por apenas uma pequena percentagem. Além disso, a estrutura real da onda tem um caráter tridimensional e, provavelmente, a influência das condições de fronteira na propagação das ondas de detonação tem maior efeito sobre a velocidade de propagação da onda de detonação. Dada sua relativa facilidade de cálculo em equilíbrio termodinâmico, que seleciona a solução de velocidade mínima baseada na tangência da linha Rayleigh com a curva de Hugoniot dos produtos em equilíbrio, o critério de CJ é geralmente usado para localizar a velocidade de detonação de uma determinada mistura explosiva.

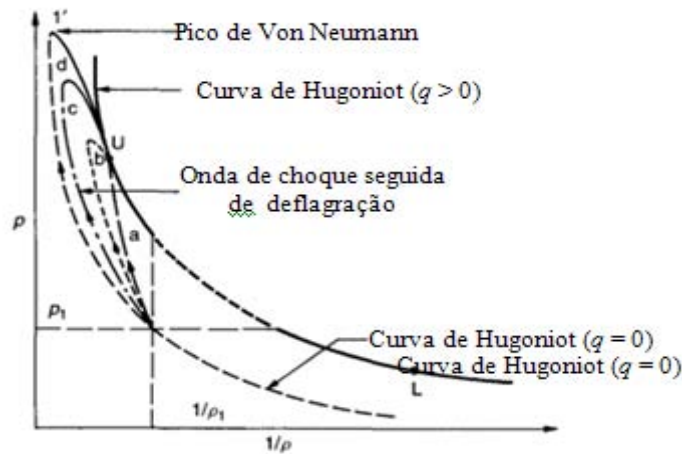


Figura 2.2 Estrutura de uma onda de detonação segundo a teoria ZND.
 Fonte: Adaptado de Kuo, (2005).

2.2.4 Dinâmica dos Produtos de Combustão

A análise do escoamento não permanente dos produtos de combustão é tão importante quanto o estudo das equações de conservação ao longo da onda de detonação. Soluções para escoamentos bidimensionais e esféricos depois da onda de detonação foram primeiramente obtidos por G.I. Taylor (1940/1950) e, independentemente, por Zeldovich (1942). Taylor assinalou a importância do fato de que uma detonação em regime permanente só é possível se puder ser encontrada uma solução para o escoamento não permanente dos produtos de combustão, permitindo satisfazer uma condição de contorno para o estado permanente da onda CJ. Assim, detonações de CJ em regime permanente e bidimensional são possíveis, porém, para detonações cilíndricas divergentes e detonações esféricas, observa-se uma singularidade sob a forma de uma gradiente de expansão infinita após a onda de detonação se a condição sônica da onda de CJ for imposta. Essa singularidade não existe para detonações fracas ou fortes, no entanto, as detonações fortes ou fracas podem ser afastadas pelas outras razões já explicadas. A singularidade por expansão infinita obtida depois da onda de detonação levanta uma questão quanto à existência das detonações cilíndricas e esféricas permanentes. Uma vez que a espessura da zona de reação é finita, ondas permanentes de detonação divergentes de CJ não podem existir. Isto é devido à influência da curvatura sobre o escoamento na zona de reação, o que leva a uma velocidade de detonação inferior à velocidade das ondas de CJ em estado de equilíbrio.

Como a curvatura varia com o raio, a velocidade de detonação irá mudar à medida que a detonação se expande e só vai chegar a atingir o valor das ondas de CJ assintoticamente. Para ondas esféricas, a iniciação direta das detonações exige uma quantidade substancial de energia que deve ser fornecida por uma fonte de ignição, gerando uma forte onda de explosão em um raio pequeno (LAFFITTE, 1923; FERIE e MANSON, 1952; ZELDOVICH et al., 1957). Assim, tanto a consideração de espessura finita da zona de reação e a inclusão da energia de iniciação levam à conclusão de que detonações esféricas permanentes de CJ não são possíveis, além disso, a instabilidade da onda de detonação conduz a uma estrutura celular tridimensional em regime transiente, que difere da estrutura unidimensional admitida na análise de Taylor e Zeldovich.

2.2.5 Estabilidade da Onda de Detonação

Para quase todas as misturas explosivas, as ondas de detonação são instáveis e possuem uma estrutura tridimensional transiente, embora elas mantenham uma velocidade média de propagação notavelmente próxima à velocidade ideal das ondas de CJ unidimensionais, mesmo perto dos limites de detonabilidade, o que foi revelado com ajuda de câmeras de alta velocidade nos anos 1920 e 1930. Perto dos limites de detonabilidade, a frequência das flutuações é baixa e a amplitude é grande, observando-se detonações rotativas (*spinning detonation*) onde ocorrem reações químicas intensas perto da parede do tubo (CAMPBELL e WOODHEAD, 1927; CAMPBELL e FINCH, 1928) e que se apresentam nas Figuras 2.3 e 2.4.

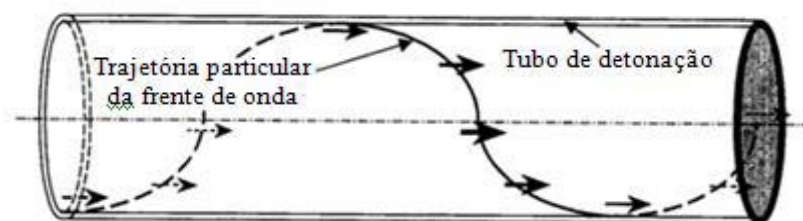


Figura 2.3 Trajetória rotativa da frente de onda (“*spinning detonation*”).

Fonte: Adaptado de Kuo, (2005).

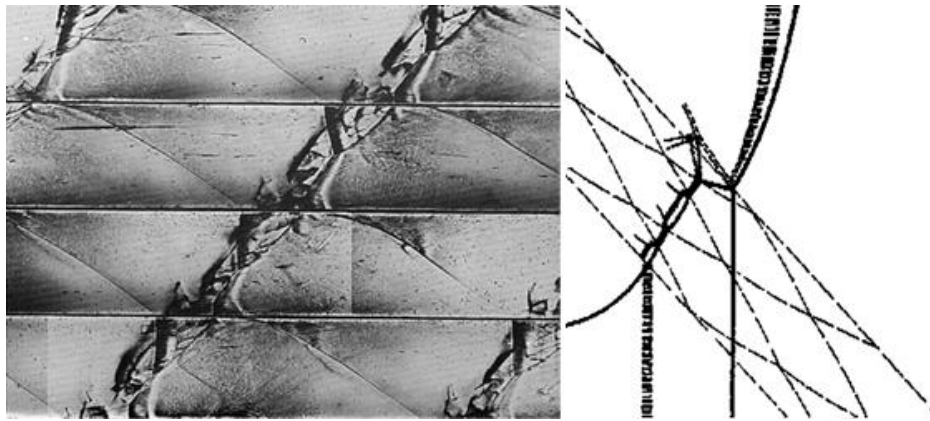


Fig. 2.4 Impressão sobre a parede de um tubo quadrado coberta de fuligem e esquema da estrutura da onda, mostrando o desenvolvimento de uma detonação rotativa.

Fonte: Adaptado de Oppenheim A.K. (2008).

À medida que a detonação se propaga, a reação junto da parede gira circularmente, traçando uma trajetória helicoidal onde também podem ser observadas faixas luminosas brilhantes que se estendem para trás dentro dos produtos da onda. Estudos posteriores efetuados com câmeras de alta velocidade revelaram mais detalhes destas ondas permitindo medições mais precisas de grandes frequências de giro fora dos limites conhecidos de rotação (BONE e FRASER, 1929, 1932; BONE et al., 1936).

Shchelkin (1944, 1945) propôs um modelo de configuração com intersecção tripla de ondas de Mach explicando que a intensa zona de reação localizada está associada a uma quebra da onda de choque produzindo uma intersecção de três ondas (Figura 2.4). Zeldovich (1946) seguiu esta proposta com uma análise detalhada da intersecção tripla de ondas de choque.

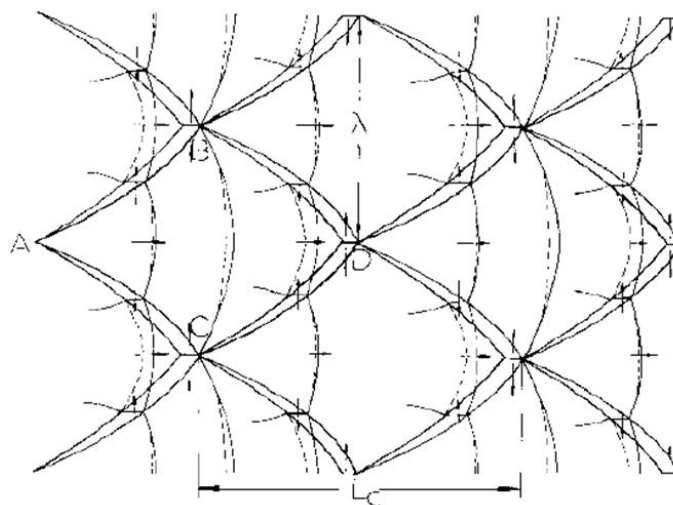


Figura 2.5 Esquema da propagação de um frente de detonação celular, mostrando a trajetória do ponto triplo.

Fonte: Adaptado de Lee, J. H. S., (1984).

No final dos anos 1950 e início dos anos 1960 Voitsekhovskii et al. (1957-1958) na União Soviética e Duff (1961) e Schott (1965) nos Estados Unidos realizaram experiências que revelaram em detalhe, a estrutura da instabilidade das ondas de detonação. Longe dos limites de detonação, a frequência de giro aumenta e pode-se considerar que modos acústicos maiores transversais são excitados. Se forem considerados dois conjuntos de ondas transversais, uma rotação no sentido horário e outra no sentido anti-horário, então os caminhos helicoidais destes dois conjuntos de ondas transversais se cruzam para produzir um “diamante”, ou um padrão de “escama de peixe” (Figuras 2.4 e 2.5). De fato, esse padrão pode ser gravado sobre uma placa revestida de fuligem sobre a parede de um tubo de detonação, sendo esta técnica aplicada pela primeira vez para o estudo da instabilidade das ondas de detonação por Denisov e Troshin (1959) e agora é o método padrão utilizado para medir o tamanho da célula das ondas de detonação instáveis. Os comprimentos característicos das células estão relacionados às escalas das reações químicas e às dimensões do tubo, podendo existir células menores dentro de células maiores.

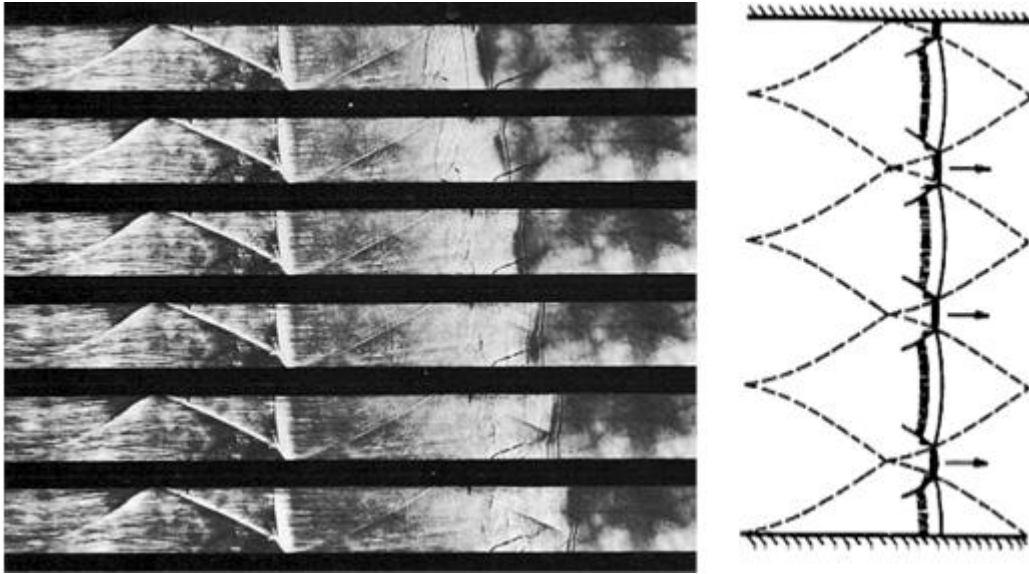


Figura 2.6 Fotos Schlieren e esquema da formação de um frente de detonação auto-sustentada exibindo as estruturas celulares formadas por colisões entre as interseções de ondas de Mach.

Fonte: Adaptado de Oppenheim (2008).

2.2.6 Influência das Condições de Fronteira

A teoria unidimensional das ondas de detonação de CJ e o modelo ZND da estrutura da detonação não consideram os efeitos das condições de fronteira sobre a propagação da onda de detonação. Na realidade, a maioria das detonações são confinadas e estão sujeitas a influências das paredes dos tubos ou tanques. Mesmo para o caso de uma detonação esférica, pode-se dizer que seja auto-confinada e a geometria esférica introduz o parâmetro de curvatura. O efeito do diâmetro do tubo sobre a velocidade de detonação havia sido observado pelos primeiros pesquisadores, logo que foram desenvolvidas técnicas de medição com suficiente precisão. Também foi observado que as perdas de calor e atrito nas paredes podem alterar os limites de detonabilidade.

Alguns estudos iniciais consideraram a influência das condições limites sobre a propagação das ondas de detonação incluindo as perdas de calor e de quantidade de movimento (ZELDOVICH, 1940), obtendo-se uma velocidade de detonação muito maior que a velocidade da onda de CJ obtida pela teoria de equilíbrio. Existem múltiplas soluções para a estrutura da detonação quando se considera um valor dado de

perda de impulso nas equações de conservação para um escoamento unidimensional e permanente, porém só pode haver uma solução quando se realiza um cálculo transiente com condições iniciais dadas. As perdas devidas à presença das paredes do tubo são bidimensionais e a inclusão destas perdas na parede em um modelo unidimensional, introduz alguns efeitos irreais ao se distribuir o efeito da parede por toda a seção transversal do tubo.

O desenvolvimento de um modelo correto para considerar o efeito da camada limite na parede do tubo, esclareceu o efeito de deslocamento negativo da camada limite (com respeito a um sistema de coordenadas fixado na onda) e o efeito de divergência sobre o escoamento dentro da camada limite e, portanto, sobre a curvatura da onda (FAY, 1959), permitindo corrigir o modelo do efeito bidimensional da parede para um contexto de modelo unidimensional. O modelo de Fay foi utilizado posteriormente para descrever a velocidade menor de detonação num tubo com paredes lisas (DABORA et al., 1965 e Murray e Lee, 1986). Com a inclusão da curvatura nas equações de conservação para a onda de detonação, novamente são obtidas múltiplas soluções para uma determinada curvatura, no entanto, se foram utilizadas as equações não permanentes então só será obtida uma solução assintótica para o regime permanente. Deve-se notar que a solução assintótica pode ser instável.

Talvez o efeito mais importante da parede sobre a propagação da onda de detonação seja o amortecimento das ondas transversais da estrutura da detonação. A utilização de paredes porosas no tubo amortece as ondas transversais, destrói a instabilidade da estrutura celular e elimina a propagação auto-sustentada da onda de detonação (DUPRÉ et al., 1988; TEODROZICK e LEE, 1995), o que demonstra o papel essencial desempenhado pelas instabilidades sobre a propagação de uma onda de detonação auto-sustentada.

Para ondas inicialmente desenvolvidas em tubos, existe um valor de diâmetro crítico e as mudanças bruscas nas condições de fronteira podem causar perturbações significativas no mecanismo de propagação. O diâmetro crítico do tubo corresponde a cerca de treze vezes a amplitude da célula de detonação (MITROFANOV e

SOLOUKHIN, 1964). Quando uma detonação bidimensional em um tubo com diâmetro menor que o crítico, sai repentinamente para um espaço não confinado, a expansão das ondas a partir da seção de saída penetra no tubo e enfraquece a onda. Quando o diâmetro do tubo excede o valor crítico, a curvatura da onda global de detonação não é excessiva e quando a expansão atinge o tubo, gera novas células e a detonação evolui para uma onda esférica.

Os experimentos também indicam que paredes do tubo suficientemente rugosas podem ter uma forte influência sobre a propagação da detonação (SHCHELKIN, 1945b; GUENOCHÉ, 1949). As medidas experimentais da velocidade de propagação de ondas de detonação atingem 30% da velocidade normal das ondas de detonação de CJ quando se usam tubos com um fio de bobina espiral inserida, que gera turbulência assim como ondas de choque transversais que se propagam para a zona de reação. Os obstáculos também geram pontos quentes devido a ondas de choque refletidas e todos estes efeitos tendem a promover uma combustão rápida para manter a propagação de uma quase-detonação. Neste tipo de onda os mecanismos da combustão já não são distintos (por difusão ou com ignição por choque), de modo que é difícil estabelecer uma distinção clara entre uma deflagração turbulenta e uma detonação.

Ao contrário das teorias ideais de CJ e ZND em uma determinada mistura, as condições de fronteira não só podem influenciar a propagação das ondas de detonação, mas também podem dominar os mecanismos da combustão, dando um espectro contínuo de possíveis velocidades de ondas de combustão, compatíveis com as condições de fronteira dadas e, quando as condições de fronteira exercem uma forte influência, já não é possível obter uma distinção clara entre os modos de deflagração e detonação em ondas de combustão.

2.3 Validade da Teoria de Chapman-Jouguet

A teoria clássica de CJ trata as ondas de detonação como uma descontinuidade com taxa de reação infinita, que permite calcular a velocidade e outras propriedades da onda de

detonação, conhecendo as propriedades da mistura gasosa, e baseia-se em quatro hipóteses:

- a) A onda de combustão é considerada como um regime permanente;
- b) O escoamento é laminar e unidimensional (a onda de combustão é uma superfície plana);
- c) Os produtos de combustão atingem o estado de equilíbrio químico a alguma distância a jusante da onda de combustão;
- d) A velocidade da onda de combustão (velocidade efetiva) é tal que seja mínima e coerente com as condições de conservação.

Posteriormente se descobriu que a onda tem um caráter comprovadamente tridimensional e que os fenômenos de formação e propagação das ondas de detonação estão ligados a mecanismos complexos, além do que as condições de fronteira desempenham um papel importante. Outro ponto que se deve ter em conta é que a teoria de CJ utiliza a mesma equação de estado para os reagentes e para os produtos de combustão, o que para alguns casos, pode ser errôneo devido à natureza do material explosivo.

A teoria de CJ afirma que a reta de Rayleigh cruza qualquer linha isentrópica (que representa os estados em equilíbrio dos produtos de detonação) no máximo duas vezes, de modo que não existem valores além do valor mínimo de velocidade (CHERET, 1990).

Experiências usando misturas de nitro-metano e outros líquidos ou usando TNT tanto em fase líquida como sólida, foram obtidos resultados que mostram que a teoria de CJ é violada, dado que as pressões calculadas são entre 15 e 20% menores que as pressões medidas (DAVIS et al., 1965). Foram relatadas muitas pesquisas de fenômenos observados em detonações de explosivos sólidos e condensados onde as medidas obtidas experimentalmente não concordam com os valores calculados pela teoria de CJ (TAYLOR, 1952; DREMIN, 1999; FICKETT e DAVIS, 2000).

A teoria de detonação de CJ também não responde às questões dos limites de detonabilidade, iniciação da detonação por choque, instabilidade cinética e mecanismos de propagação (diâmetro crítico).

3 TEORIA CLÁSSICA PARA AS ONDAS DE COMBUSTÃO

A teoria clássica das ondas de combustão envolve uma série de conhecimentos termodinâmicos e da mecânica dos fluidos, tais como a equação de estado, propriedades termodinâmicas e as leis de conservação. Neste contexto, é necessário fazer as definições prévias sobre estes conceitos, antes de apresentar a teoria clássica das ondas de combustão.

3.1 Equação de Estado e Propriedades Termodinâmicas

Em termodinâmica, se chama equação de estado a qualquer expressão que relacione as variáveis de estado de um sistema termodinâmico (pressão P , temperatura T e volume específico ν). Relações envolvendo outras propriedades de uma substância em estados de equilíbrio também são chamadas equações de estado, existindo várias equações, algumas simples e outras bastante complexas, algumas das quais são apresentadas a seguir.

3.1.1 Equação de Estado de Gases Ideais

A equação de estado para fase gasosa mais simples é a equação de estado do gás ideal, também chamado gás perfeito, que prevê o comportamento de um gás com boa precisão dentro de uma determinada região e relaciona as variáveis de estado mediante a expressão:

$$P\nu = RT \quad (3.1)$$

onde R é a constante do gás, P é a pressão absoluta, T é a temperatura absoluta e ν é o volume específico. A constante R pode ser determinada a partir de:

$$R = R_0/M \quad (3.2)$$

onde R_0 é a constante universal dos gases igual a $8314,4 \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$ e M é a massa molar (antigamente chamada de peso molecular). A equação dos gases ideais é uma boa aproximação para descrever o comportamento dos gases reais em baixas densidades (baixa pressão e alta temperatura) (ÇENGEL e BOLES, 2007). Para cálculos práticos de engenharia em densidades não muito altas, muitos gases como os que compõem o ar e até mesmo gases mais pesados, como o dióxido de carbono, podem ser tratados como gases perfeitos com um erro desprezível (menores de 1%), incluindo também nesta categoria gases densos, como vapor d'água e vapor de refrigerantes.

3.1.2 Fator de Compressibilidade Z

A equação dos gases ideais funciona bem em baixas pressões e em temperaturas muito acima das temperaturas de condensação, já que nessas condições a massa específica é baixa, reduzindo as possibilidades de colisões entre as moléculas. Os gases reais se desviam significativamente do comportamento de gás ideal em estados próximos à região de saturação e ao ponto crítico. O conceito de fator de compressibilidade (Z) permite calcular o desvio de comportamento de gás ideal a uma determinada temperatura e pressão, mediante a relação:

$$Z = Pv/RT \quad (3.3)$$

O fator de compressibilidade pode ser definido como sendo a relação entre o volume que uma dada massa de gás ocupa em certas condições de pressão e temperatura e o volume que essa massa ocuparia nas mesmas condições de temperatura e pressão se fosse um gás ideal. Portanto, funciona como uma espécie de fator de correção entre o comportamento de gás ideal e o comportamento de gás real, isto é $Z = v_{ideal}/v_{real}$, onde $v_{ideal} = RT/P$. Obviamente $Z = 1$ para gases ideais, enquanto para gases reais, Z pode ser maior ou menor que a unidade, variando com a composição do gás, com a temperatura e com a pressão. Quanto mais distante Z for da unidade, mais o gás se desviará do comportamento de gás ideal.

Entretanto, os gases reais se comportam de modo parecido quando as temperaturas e as pressões são normalizadas em relação às temperaturas e pressões críticas, sendo a normalização feita da forma:

$$P_R = P/P_{cr} \quad \text{e} \quad T_R = T/T_{cr} \quad (3.4)$$

onde P_R é chamada pressão reduzida e T_R é a temperatura reduzida. Neste caso, o fator Z é aproximadamente igual para todos os gases nas mesmas pressão e temperatura reduzidas. A esse fato dá-se o nome de princípio dos estados correspondentes. Na Figura 3.1 se mostram os valores de Z determinados experimentalmente para vários gases, em função de P_R e T_R . A concordância dos gases reais com o princípio dos estados correspondentes é razoavelmente boa e ajustando a curva de todos os dados, pode-se obter o diagrama geral de compressibilidade, mostrado na Figura 3.1.

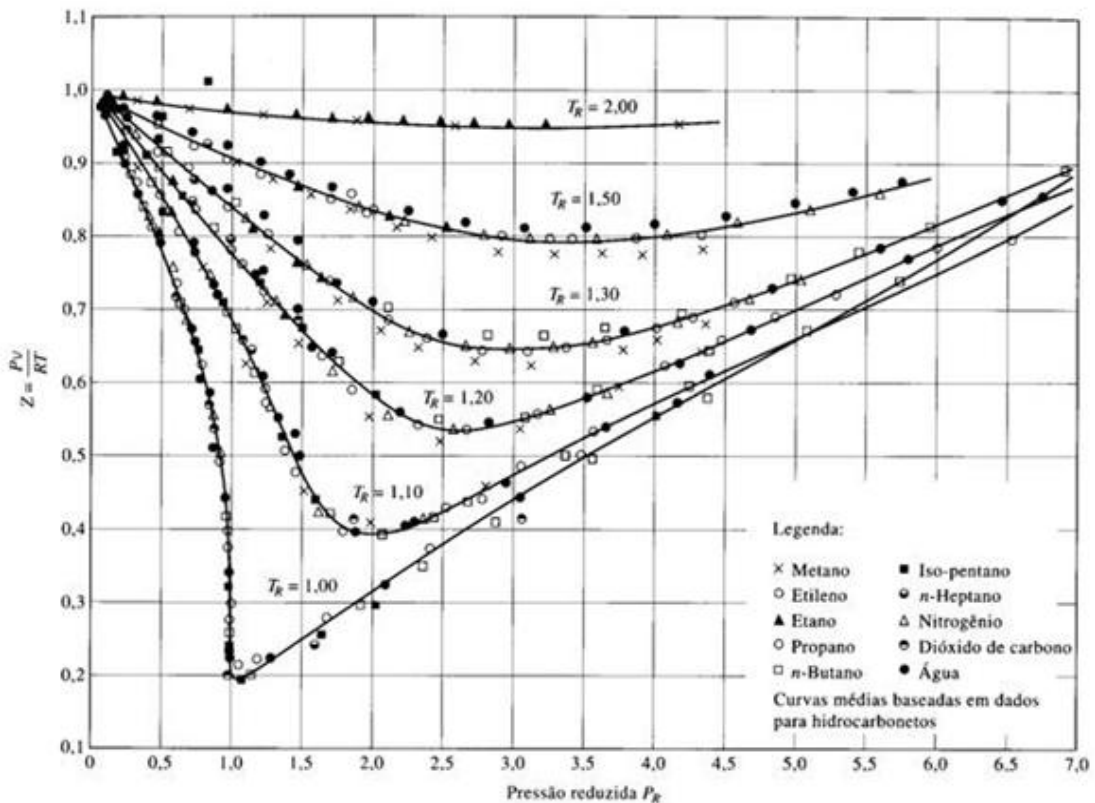


Figura 3.1 Comparação dos fatores de compressibilidade Z para diversos gases.

Fonte: Çengel e Boles (2006).

Este diagrama de compressibilidade permite fazer as seguintes observações:

- a) Em pressões muito baixas ($P_R \ll 1$) os gases se comportam como gases ideais independentemente da temperatura.
- b) Em altas temperaturas ($T_R > 2$) o comportamento de gás ideal pode ser admitido com boa exatidão independentemente da pressão (exceto quando $P_R \gg 1$)

O desvio de comportamento de gás ideal é maior na vizinhança do ponto crítico.

3.1.3 Equação de Estado de van der Waals (VDW)

Em 1873, van der Waals ao observar que os gases se desviam do comportamento de gás ideal em estados próximos à região de saturação e ao ponto crítico, apresentou uma equação de estado obtida de forma semi-teórica para corrigir as imperfeições da equação de gases ideais. Ele considerou duas correções para a lei dos gases perfeitos:

- a) As moléculas têm um volume não nulo e incompressível (volume excluído)
- b) Existem forças de atração entre as moléculas.

Para explicar o efeito do covolume, van der Waals fez o seguinte raciocínio: n moléculas, postas em um recipiente de volume V , podem se deslocar no volume total V somente se o volume ocupado pelas moléculas for nulo. Em realidade, as moléculas têm volume não nulo no recipiente, mais existe certo volume excluído para o deslocamento das moléculas. Para moléculas supostamente esféricas de diâmetro d , o volume excluído para o par de moléculas (ou volume inacessível para cada um dos dois centros de gravidade) é uma esfera de raio d . Na Figura 3.2 se apresenta o esquema e o cálculo do volume excluído, onde se observa que o volume excluído representa 4 vezes o volume ocupado pelas moléculas, de modo que o volume realmente disponível no recipiente de volume V contendo n moles de gás é:

$$V_{\text{excluído}} = V_{\text{recipiente}} - nb$$

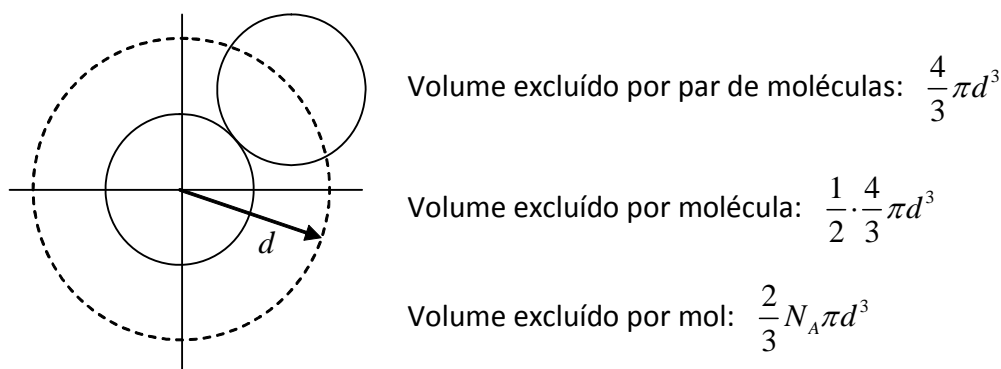


Figura 3.2 – Esquema para determinar o volume excluído.

O efeito das forças intermoleculares de atração pode ser explicado da seguinte forma: a pressão P que intervém na equação de estado é, de forma rigorosa, a pressão que obriga as moléculas a ficar no recipiente de volume V . Na ausência de interações, esta pressão é idêntica à pressão externa aplicada pelo recipiente P_{ext} . As forças de atração entre as moléculas são equivalentes a uma pressão “interna” P_{int} , que reduz a pressão externa necessária para manter o gás no volume V . Então, a pressão recebida pelo gás é $P = P_{ext} + P_{int}$. Para expressar quantitativamente P_{int} , escolhem-se dois pequenos elementos de volume v_1 e v_2 ao acaso dentro do gás e contendo uma molécula cada um. Seja f a força de atração entre V_1 e V_2 , juntando uma segunda molécula em V_1 , a força de atração se torna $2f$, juntando uma terceira será $3f$, etc. O efeito é o mesmo juntando as moléculas em V_2 pelo que a força de atração entre V_1 e V_2 é proporcional a c_1 , a concentração de moléculas em V_1 , e a c_2 , a concentração de moléculas em V_2 . Em média, a concentração de moléculas no gás é c e igual em todo o volume. Em consequência, a força entre os dois elementos de volume V_1 e V_2 é proporcional a c^2 . Da mesma forma, P_{int} é proporcional a c^2 . Logo, pode-se dizer que $P_{int} = a n^2 / V^2$, onde a é um coeficiente de proporcionalidade que depende da molécula do gás.

A equação de VDW é obtida a partir da equação dos gases perfeitos, considerando o volume excluído, $V_{recipiente} - nb$, e o efeito das forças intermoleculares de atração, com a substituição de P por $P_{ext} + P_{int}$:

$$(P_{ext} + an^2/V^2)(V_{recipiente} - nb) = nRT$$

Na prática, escreve-se P no lugar de P_{ext} , lembrando-se que P representa a pressão externa imposta ao gás, tal que pode ser medida; e V no lugar de $V_{recipiente}$ para representar o volume total do recipiente, e usando condições específicas, obtém-se:

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT \quad (3.5)$$

As constantes a e b são calculadas a partir do comportamento geral dos gases, observando-se que a isotérmica crítica passa por um ponto de inflexão no ponto crítico e que a inclinação nesse ponto é nula. As derivadas ao longo de uma isotérmica são:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} + \frac{6a}{v^4}$$

Estas derivadas são iguais a zero no ponto crítico e se pode escrever:

$$-\frac{RT_{cr}}{(v_{cr}-b)^2} + \frac{2a}{v_{cr}^3} = 0, \quad \frac{2RT_{cr}}{(v_{cr}-b)^3} + \frac{6a}{v_{cr}^4} = 0, \quad P_{cr} = \frac{RT_{cr}}{(v_{cr}-b)} - \frac{a}{v_{cr}^2}$$

Resolvendo estas três equações acha-se:

$$v_{cr} = 3b, \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{cr}^2}{P_{cr}}, \quad b = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}} \quad (3.6)$$

As constantes a e b podem ser determinadas para qualquer substância a partir dos dados no ponto crítico. A Tabela 3.1 apresenta valores de a e b para diferentes gases.

Tabela 3.1 – Massa molar, constante R , propriedades no ponto crítico e constantes teóricas de van der Waals.

Substância	Fórmula	M kg/kmol	R J/kg-K	T_{cr} K	P_{cr} MPa	v_{cr} m ³ /kg	a kPa·m ⁶ /kg ²	b m ³ /kg
Ar	-	28,97	287,003	132,50	3,77	0,003048	0,1618	0,001261
Amonia	NH ₃	17,03	488,225	405,50	11,28	0,004251	1,4659	0,002194
Argônio	Ar	39,95	208,132	151,00	4,86	0,001875	0,0857	0,000808
Benzeno	C ₆ H ₆	78,12	106,439	562,00	4,92	0,003332	0,3068	0,001520
Bromo	Br ₂	159,81	52,028	584,00	10,34	0,000848	0,0377	0,000367
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	143,047	425,20	3,80	0,004382	0,4107	0,002001
Dióxido de carbono	CO ₂	44,01	188,922	304,20	7,39	0,002143	0,1885	0,000972
Monóxido de carbono	CO	28,01	296,829	133,00	3,50	0,003320	0,1879	0,001410
Tetracloro de carbono	CCl ₄	153,82	54,053	556,40	4,56	0,001794	0,0837	0,000824
Cloro	Cl ₂	70,91	117,260	417,00	7,71	0,001752	0,1308	0,000793
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	69,647	536,60	5,47	0,240300	0,1077	0,000854
Diclorodifluorometano (R-12)	CCl ₂ F ₂	120,91	68,766	384,70	4,01	0,001802	0,0736	0,000825
Diclorofluorometano (R-21)	CHCl ₂ F	102,92	80,786	451,70	5,17	0,001917	0,1087	0,000882
Etano	C ₂ H ₆	30,07	276,504	305,50	4,48	0,004922	0,6719	0,002357
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	46,07	180,475	516,00	6,38	0,003631	0,5734	0,001825
Etileno	C ₂ H ₄	28,05	296,374	282,40	5,12	0,004427	0,5772	0,002043
Hélio	He	4,00	2077,060	5,30	0,23	0,014439	0,2223	0,005983
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	96,479	507,90	3,03	0,004267	0,3343	0,002022
Hidrogênio (normal)	H ₂	2,02	4124,241	33,30	1,30	0,032192	6,1209	0,013206
Kriptônio	Kr	83,80	99,218	209,40	5,50	0,001103	0,0331	0,000472
Metano	CH ₄	16,04	518,262	191,10	4,64	0,006190	0,8918	0,002668
Álcool metílico	CH ₃ OH	32,04	259,487	513,20	7,95	0,003683	0,9411	0,002094
Clorometano	CH ₃ Cl	50,49	164,682	416,30	6,68	0,002832	0,2968	0,001283
Neônio	Ne	20,18	411,954	44,50	2,73	0,002066	0,0519	0,000839
Nitrogênio	N ₂	28,01	296,808	126,20	3,39	0,003209	0,1746	0,001381
Óxido nitroso	N ₂ O	44,01	188,909	309,70	7,27	0,002183	0,1986	0,001006
Oxigênio	O ₂	32,00	259,835	154,80	5,08	0,002438	0,1344	0,000990
Propano	C ₃ H ₈	44,10	188,550	370,00	4,26	0,004531	0,4820	0,002047
Propileno	C ₃ H ₆	42,08	197,583	365,00	4,62	0,004301	0,4749	0,001951
Dióxido de enxofre	SO ₂	64,06	129,786	430,70	7,88	0,001900	0,1673	0,000887
Tetrafluorometano (R-134a)	CF ₃ CH ₂ F	102,03	81,490	374,20	4,06	0,001953	0,0966	0,000939
Triclorofluorometano (R-11)	CCl ₃ F	137,37	60,526	471,20	4,38	0,001804	0,0783	0,000814
Água	H ₂ O	18,02	461,530	647,10	22,06	0,003109	1,7058	0,001692
Xenônio	Xe	131,30	63,324	289,80	5,88	0,000903	0,0242	0,000390

Fonte: Adaptado de Çengel e Boles, (2007)

3.1.4 Equação de Estado de Noble-Abel (NA)

Em pressões elevadas devem ser considerados os efeitos do volume das moléculas e das forças de atração moleculares, porém em alguns casos, como em aplicações balísticas, a alta temperatura dos gases propelentes torna os efeitos das forças de atração reduzidos em função da elevada energia cinética molecular (JOHNSTON, 2005). Em vista disso,

nestas aplicações, o termo relativo às forças intermoleculares na equação de estado de Van der Waals pode ser removido sem perda significativa de precisão, obtendo-se assim a equação de estado de Noble-Abel:

$$P(v - b) = RT \quad (3.7)$$

Dados experimentais mostram que o covolume b permanece aproximadamente constante para um amplo intervalo de T e P para um dado gás (BAIBUZ et al., 1986).

3.1.5 Equação de Estado de Beattie-Bridgeman

Várias tentativas têm sido feitas para representar com mais precisão o comportamento P - v - T dos gases o que resultou no desenvolvimento de um grande número de equações de estado. A maioria das equações de estado é empírica e apenas algumas delas são utilizadas na prática. A equação de estado de Beattie-Bridgeman é uma das melhores equações de estado empíricas para gases até uma pressão de 25 MPa (RAO, 1997). Esta equação é dada por:

$$P\bar{v}^2 = R_0T \left(1 - \frac{c}{\bar{v}T^3} \right) \left(\bar{v} + B_0 - \frac{bB_0}{\bar{v}} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad (3.8)$$

onde \bar{v} é o volume molar e A_0 , B_0 , a , b e c são constantes. As constantes de Beattie-Bridgeman para alguns gases selecionados são apresentadas na Tabela 3.2

Tabela 3.2 – Constante de Beattie-Bridgeman para alguns gases.

Gás	A_0 Pa.m ³ /mol ²	$B_0 \times 10^6$ m ³ /mol	$a \times 10^6$ m ³ /mol	$b \times 10^6$ m ³ /mol	c m ³ .K ³ /mol
Ar	0,1318	46,11	19,31	-11,010	43,40
Amonia	0,2425	34,15	170,31	19,112	4768,70
n-Butano	1,8030	246,20	121,61	94,230	3500,00
Dioxido de Carbono	0,5073	104,76	71,32	72,350	660,00
Etano	0,5958	94,00	58,61	19,150	900,00
Etileno	0,6234	121,56	49,64	35,970	226,80
Hélio	0,0022	14,00	59,84	0,000	0,04
Hidrogênio	0,0200	20,96	-5,06	-43,590	5,04
Metano	0,2307	55,87	18,55	-158,700	128,30
Neônio	0,0215	20,60	21,96	0,000	1,01
Nitrogênio	0,1362	50,46	26,17	-6,910	42,00
Oxigênio	0,1511	46,24	25,62	4,208	48,00
n-Pentano	2,8634	394,00	150,99	139,600	4000,00
Propano	1,2078	181,00	73,21	42,930	1200,00

Fonte: Hirshfelder, J.O; Curtis, C.F.; and Bird, R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Willey, NY, 1964

3.1.6 Equação de Estado de Benedict-Webb-Rubin

A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR) contém oito parâmetros e é uma boa aproximação para descrever o comportamento dos dados P - v - T de hidrocarbonetos.

A equação de estado BWR por mol de substância é dada por:

$$P = \frac{R_0 T}{v} + \frac{1}{v^2} \left\{ R_0 T \left(B_0 + \frac{b}{v} \right) - \left(A_0 + \frac{a}{v} - \frac{a\alpha}{v^4} \right) - \frac{1}{T^2} \left[C_0 - \frac{c}{v} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \right] \right\} \quad (3.9)$$

onde A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α e γ são constantes. Na Tabela 3.3 se apresentam os valores destas constantes para alguns gases.

Tabela 3.3 – Constantes da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin
(para P em kPa , v em $m^3/kmol$, T em K e $R_0 = 8,314 kJ/kmol-K$)

Gás	a	A_0	b	B_0	c	C_0	α	γ
n-Butano, C_4H_{10}	190,68	1021,60	0,04000	0,12436	$3,205 \times 10^7$	$1,006 \times 10^8$	$1,101 \times 10^{-3}$	0,03400
Dióxido de carbono, CO_2	13,86	277,30	0,00721	0,04991	$1,511 \times 10^6$	$1,404 \times 10^7$	$8,470 \times 10^{-5}$	0,00539
Monóxido de carbono, CO	3,71	135,87	0,00263	0,05454	$1,054 \times 10^5$	$8,673 \times 10^5$	$1,350 \times 10^{-4}$	0,00600
Metano, CH_4	5,00	187,91	0,00338	0,04260	$2,578 \times 10^5$	$2,286 \times 10^6$	$1,244 \times 10^{-4}$	0,00600
Nitrogênio, N_2	2,54	106,73	0,00233	0,04074	$7,379 \times 10^4$	$8,164 \times 10^5$	$1,272 \times 10^{-4}$	0,00530

Fonte: Kenneth Wark, *Termodinamics*, 4ª Ed (Nova York; McGraw-Hill, 1983), pag. 815, Tabela A-21M. Publicado originalmente em H. W. Cooper e J. C. Goldfrank, *Hydrocarbon Processing* 46, N° 12 (1967), pag. 141

3.1.7 Equação de Estado de Redlich-Kwong

A equação de estado Redlich-Kwong (RK) é consideravelmente mais precisa que a de van der Waals, é a mais representativa das equações de estado cúbicas comumente utilizadas, mostrando-se muito bem sucedida não só em cálculos para substâncias puras, mas também para misturas em equilíbrio. A equação original de Redlich-Kwong é dada como:

$$P = \frac{R_0 T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T^{1/2}} \quad (3.10)$$

$$\text{onde } a = \frac{0,42748 R_0^2 T_{cr}^{2,5}}{P_{cr}} \text{ e } b = \frac{0,08664 R_0 T_{cr}}{P_{cr}}.$$

A fim de fazer mais precisa a equação a densidades moderadas, os valores numéricos foram determinados empiricamente. Pela sua simplicidade não se pode esperar suficiente precisão a ponto de usá-la na obtenção de tabelas de propriedades termodinâmicas precisas. Nos anos recentes foram feitas numerosas versões simplificadas desta equação.

3.1.8 Equação de Estado do Virial

A equação do virial pode-se expressar como uma série na forma:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots \quad (3.11)$$

Essa e outras equações similares são chamadas de equações de estado do virial e os coeficientes $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ e assim por diante, que são funções apenas da temperatura, são chamados coeficientes do virial. Esses coeficientes podem ser determinados experimentalmente ou teoricamente, a partir da mecânica estatística. À medida que a pressão se aproxima a zero, todos os coeficientes do virial desaparecem e a equação se reduz à equação de estado do gás ideal. O comportamento P - v - T de uma substância pode ser representado com exatidão por meio da equação de estado do virial ao longo de um intervalo maior com a inclusão de um número suficiente de termos.

3.1.9 Equação de Estado de Becker-Kistiakowsky-Wilson

A equação de estado de Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) é uma equação usada para descrever o comportamento dos gases produzidos por explosivos e propelentes condensados (líquidos ou sólidos). Está baseada em um exponencial repulsivo adicionado a uma equação do virial truncada que leva em conta os covolumes ou “zonas de exclusão” das moléculas. A Equação BKW é dada por:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + xe^{\beta x}, \quad x = k \frac{\sum X_i b_i}{VT^{0,5}} \quad (3.12)$$

onde X_i e b_i são as frações molares e os covolumes dos produtos de detonação, e k e b são constantes da equação de estado. Em um estudo dos parâmetros da equação de estado BKW, se pode ajustar o valor de k com o valor experimental da velocidade de um explosivo com massa específica conhecida. A inclinação da curva de velocidade de detonação versus massa específica pode ser modificada trocando-se o valor de β . Com sucessivas iterações sobre k e β é possível reproduzir a velocidade de detonação experimental com duas massas específicas de um explosivo. (MADER, 1998).

3.2 Relações de Propriedades Termodinâmicas

Das propriedades termodinâmicas conhecidas, existem quatro que podem ser medidas diretamente: pressão, temperatura, volume e massa. Para determinar os valores daquelas

propriedades termodinâmicas que não podem ser medidas diretamente (como energia interna, entalpia, entropia, calores específicos e outras) se desenvolveram certas relações gerais entre as diversas propriedades termodinâmicas.

Estas relações termodinâmicas estão baseadas em conceitos de derivadas parciais, de modo que é necessário lembrar duas relações matemáticas importantes.

Seja z uma função contínua de duas variáveis x e y , $z = f(x, y)$. A diferencial desta função é

$$dz = Mdx + Ndy \quad (3.13)$$

onde $M = (\partial z / \partial x)_y$ e $N = (\partial z / \partial y)_x$. Se x , y e z forem funções de ponto (isto é, quantidades que somente dependem do estado e independem do caminho), as diferenciais são exatas. Se este for o caso, ao derivar:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

pode-se estabelecer a relação:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (3.14)$$

Outra relação matemática importante, cuja demonstração pode-se encontrar em livros de cálculo, é:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (3.15)$$

3.2.1 Relações de Maxwell

Chamam-se relações de Maxwell às equações que relacionam as derivadas parciais das propriedades P , v , T e s de um sistema compressível (ÇENGEL e BOLES, 2005; VAN WYLEN e SONNTAG, 1984).

Da primeira e segunda lei da termodinâmica obtêm-se:

$$Tds = de + Pdv \Rightarrow de = Tds - Pdv \quad (3.16)$$

$$Tds = dh - vdP \Rightarrow dh = Tds + vdP \quad (3.17)$$

Outras duas relações importantes são as relações de Helmholtz e Gibbs. A função de Helmholtz relaciona-se com a “energia interna disponível no sistema para realizar trabalho” e tem por definição:

$$a = e - Ts \Rightarrow da = de - Tds - sdT$$

A substituição da Eq. (3.16) nesta última expressão permite obter:

$$da = -Pdv - sdT \quad (3.18)$$

Analogamente, a função de Gibbs relaciona-se com “a entalpia disponível no sistema para realizar trabalho” e tem por definição:

$$g = h - Ts \Rightarrow dg = dh - Tds - sdT$$

Substituindo nesta equação o valor obtido na Eq. (3.17) pode-se obter:

$$dg = vdP - sdT \quad (3.19)$$

Como as Eqs. (3.16), (3.17), (3.18) e (3.19) são relações que envolvem propriedades que só dependem da condição de estado, as suas diferenciais são exatas e pode-se aplicar o princípio da Eq. (3.14) que permite obter as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (3.22)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \quad (3.23)$$

Uma das principais utilizações dessas relações é obter o comportamento de certas propriedades em termos das propriedades de estado P , v ou T . Usualmente, um gás é descrito pela equação de estado que relaciona estas três variáveis, porém uma manipulação apropriada das relações de Maxwell permite deduzir o comportamento de outras propriedades.

Existem outras relações muito úteis derivadas das Eqs. (3.16) – (3.19):

$$\left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_v = T \quad \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_s = -P \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s \quad (3.27)$$

3.2.2 Calor Específico a Volume Constante

O calor específico a volume constante é dado pela relação:

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v \quad (3.28)$$

Transformando esta expressão e levando em conta a Eq. (3.24) onde $(\partial e / \partial s)_v = T$, a equação fica:

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial e}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (3.29)$$

Se o calor específico a volume constante for uma função do tipo $c_v = f(v, T)$, pode-se escrever $dc_v = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_v dT$. Para achar o primeiro termo da parte direita, substitui-se nesta equação o valor obtido na Eq. (3.29), obtendo-se:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v$$

E lembrando a relação de Maxwell dada pela Eq. (3.22), a equação anterior fica:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right]_v \Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad (3.30)$$

Para baixas pressões os gases se comportam como gases ideais e seus calores específicos dependem apenas da temperatura. O calor específico a volume constante do gás ideal é representado como c_v^0 e é relativamente fácil de ser determinado. O calor específico de um gás real, c_v , pode então ser achado integrando-se a Eq. (3.30):

$$\int_{c_v^0}^{c_v} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T dv = T \int_0^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv \Rightarrow c_v - c_v^0 = T \int_0^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv \quad (3.31)$$

3.2.3 Calor Específico a Pressão Constante

O calor específico a pressão constante se define como:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (3.32)$$

Esta expressão pode-se transformar com ajuda das Eq. (3.25) fornecendo:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (3.33)$$

A variação do calor específico a pressão constante com relação à pressão, mantendo a temperatura constante, pode ser achada ao diferenciar a expressão anterior com respeito a P :

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right]_p$$

Ao considerar a Eq. (3.23), permite achar:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p \Rightarrow \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (3.34)$$

De forma similar ao calor específico a volume constante, o calor específico a pressão constante depende apenas da temperatura e, em baixas pressões, é chamado calor específico do gás ideal a pressão constante c_p^0 . A integração da expressão anterior permite achar:

$$\int_{c_p^0}^{c_p} \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T dP = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dP \Rightarrow c_p - c_p^0 = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dP \quad (3.35)$$

3.2.4 Variação de Entropia

A entropia pode-se representar como uma função do volume específico e temperatura, $s = f(v, T)$, e é válido escrever:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \frac{(\partial e / \partial T)_v}{(\partial e / \partial s)_v} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Levando em conta a Eq. (3.28) e as relações de Maxwell dadas pelas Eqs. (3.24) e (3.22), a equação anterior fica:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (3.36)$$

o que se conhece também como primeira relação Tds . Em forma análoga, descrevendo a entropia como uma função $s = f(P, T)$, ela fornece:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP = \frac{(\partial h / \partial T)_P}{(\partial h / \partial s)_P} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

Levando em conta a Eq. (3.32) e as relações de Maxwell, dadas pelas Eqs. (3.25) e (3.23), pode-se obter a segunda relação Tds , que é:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (3.37)$$

Se a entropia for considerada uma função $s = f(P, v)$ pode-se escrever:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P dv$$

Transformando as Eqs. (3.29) e (3.33) pode-se obter:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$$

Levando estas expressões para a equação de entropia, aparece a terceira relação Tds :

$$ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv \quad (3.38)$$

3.2.5 Variação de Entalpia

De modo igual a outras funções, a entalpia pode-se expressar como uma função $h = f(T, P)$ que, em forma diferencial e com ajuda da Eq. (3.32), é:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.39)$$

Da Eq. (3.17) tem-se que $dh = Tds + vdP$. Substituindo nesta equação a Eq. (3.37) que expressa a segunda relação Tds , dá:

$$dh = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + vdP$$

E ao igualar com a Eq. (3.39) permite obter:

$$c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + vdP = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Substituindo este valor na Eq. (3.39) fornece finalmente:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.40)$$

3.2.6 Diferença entre Calores Específicos

Uma relação interessante, envolvendo a diferença entre c_p e c_v , pode ser obtida ao comparar as duas primeiras relações Tds expressas pelas Eqs. (3.36) e (3.37), que fornece:

$$c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

o que permite obter:

$$dT = \frac{T(\partial P/\partial T)_v}{(c_p - c_v)} dv + \frac{T(\partial v/\partial T)_P}{(c_p - c_v)} dP \quad (3.41)$$

De outro lado, considerando que $T = f(v, P)$, se pode escrever a expressão diferencial como $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP$ e ao comparar com a expressão anterior permite estabelecer:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{T(\partial P/\partial T)_v}{(c_p - c_v)}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{T(\partial v/\partial T)_P}{(c_p - c_v)}$$

Tirando o valor de $c_p - c_v$ dessas equações, obtém-se:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (3.42)$$

Uma alternativa para esta equação é obtida ao utilizar a Eq. (3.15), que permite achar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

Levando esta expressão para a Eq. (3.42) dá:

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (3.43)$$

3.2.7 Razão de Calores Específicos

A razão de calores específicos é definida como:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_v} = \frac{(\partial h / \partial T)_P}{(\partial e / \partial T)_v} = \frac{(\partial h / \partial s)_P (\partial s / \partial T)_P}{(\partial e / \partial s)_v (\partial s / \partial T)_v} \quad (3.44)$$

3.2.8 Velocidade do Som

A velocidade do som para um gás simples é definida como $c = (\partial p / \partial \rho)_s^{1/2}$. Transformando a Eq. (3.44), considerando as Eqs. (3.24) e (3.24) e que $(\partial s / \partial T)_v \equiv (\partial s / \partial T)_\rho$ (OATES, 1984), é obtida a seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{(\partial h / \partial s)_P (\partial s / \partial T)_P}{(\partial e / \partial s)_v (\partial s / \partial T)_v} = \frac{\mathcal{T}' (\partial s / \partial T)_P}{\mathcal{T}' (\partial s / \partial T)_v} = \frac{(\partial s / \partial T)_P}{(\partial s / \partial T)_\rho}$$

Utilizando a regra da cadeia expressa pela Eq. (3.15) permite encontrar:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_s \left(\frac{\partial \rho}{\partial s} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho = - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T$$

Ao levar estes valores na equação anterior, ela fica:

$$\gamma = \frac{(\partial s / \partial T)_P}{(\partial s / \partial T)_\rho} = \frac{- (\partial P / \partial T)_s (\partial s / \partial P)_T}{- (\partial \rho / \partial T)_s (\partial s / \partial \rho)_T} = \frac{(\partial P / \partial \rho)_s}{(\partial P / \partial \rho)_T}$$

equação que permite obter finalmente:

$$c = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s^{1/2} = \left[\gamma \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right]^{1/2} \quad (3.45)$$

ou em termos de volume específico, considerando $v = 1/\rho$, permite achar:

$$c = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s^{1/2} = \left[\gamma \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T \right]^{1/2} = \left[-\gamma v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{1/2} \quad (3.46)$$

3.3 Teoria Clássica para Ondas de CJ

A teoria clássica de CJ trata as ondas de combustão como uma descontinuidade com taxa de reação infinita. Com base na teoria de CJ é possível calcular a velocidade e outras propriedades da onda de combustão considerando uma mistura gasosa especificada. Esta teoria baseia-se em quatro hipóteses:

- a) A onda de combustão é considerada em regime permanente;
- a) O escoamento é laminar e unidimensional (a onda de combustão é uma superfície plana);
- b) Os produtos de combustão atingem o estado de equilíbrio químico a alguma distância depois da onda de combustão;
- c) A velocidade da onda de combustão é determinada pela hipótese de CJ, o que indica que a velocidade efetiva é tal que seja mínima e coerente com as condições de conservação.

A solução das equações de conservação de massa (continuidade) e quantidade de movimento permite obter a relação da linha de Rayleigh. A solução das equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia juntamente com a equação de estado de gases ideais é conhecida como a relação de Rankine-Hugoniot. A forma desta relação para gases perfeitos (com propriedades constantes) é uma hipérbole que determina os estados de equilíbrio dos produtos de combustão, para uma condição inicial dada de pressão, volume específico e liberação de calor de reação.

Como resultado das pesquisas no campo das detonações, sabe-se que a estrutura da onda é tri-dimensional, devido a instabilidades hidrodinâmicas. Verifica-se, porém, que a

solução unidimensional fornece muitas vezes bons resultados para as propriedades médias das ondas de detonação (FICKETT e DAVIS, 2005; KUO, 2005). O que é surpreendente na solução de CJ é que, ao contrário do problema de deflagração, não se requer o conhecimento da estrutura da onda de detonação e cálculos de equilíbrio termodinâmico para satisfazer as propriedades nos pontos de CJ.

Nesta parte do trabalho é apresentada uma revisão do modelo clássico (teoria de CJ) para a propagação unidimensional de ondas de combustão de gases ideais em regime permanente (WILLIAMS, 1985; GLASSMAN, 1996) cujos resultados serão depois comparados aos resultados utilizando as equações de estado de NA e de VDW.

3.3.1 Equações Fundamentais para o Estudo das Ondas de CJ

Um esquema de uma onda de combustão em regime permanente unidimensional é mostrado na Figura 3.3, para um sistema de referência fixo sobre a onda. Na Figura 3.3 o subscrito 1 designa propriedades dos reagentes, o subscrito 2 designa propriedades dos produtos, ρ é a massa específica, P é a pressão, T é a temperatura e u é a velocidade.

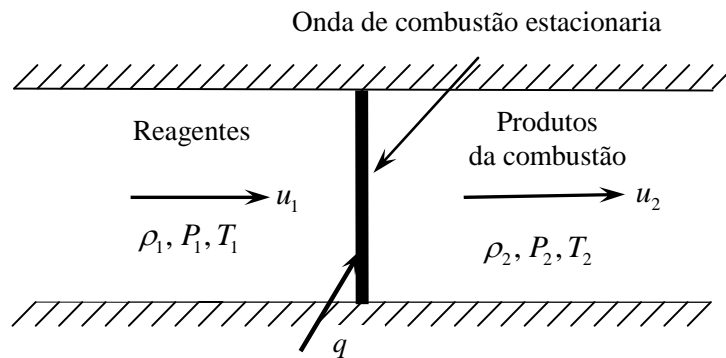


Figura 3.3 – Esquema de uma onda de combustão estacionária com sistema de referência sobre a onda.

Na formulação apresentada nesta seção não são consideradas variações dos parâmetros γ , c_P e R entre reagentes e produtos. As relações fundamentais para o estudo das ondas de CJ estão baseadas nas equações de conservação, na equação de estado e nas

propriedades termodinâmicas aplicadas aos reagentes e produtos de combustão na onda.

As equações de conservação utilizadas são:

Conservação de massa:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \dot{m} \quad (3.47)$$

Conservação da quantidade de movimento:

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (3.48)$$

Conservação da energia:

$$c_p T_1 + u_1^2/2 + q = c_p T_2 + u_2^2/2 \quad (3.49)$$

A Equação (3.49) é obtida a partir de $h_1 + u_1^2/2 = h_2 + u_2^2/2$, com $h_1 = h_{f,1} + c_p(T_1 - T_0)$ e $h_2 = h_{f,2} + c_p(T_2 - T_0)$ e $q = h_{f,2} - h_{f,1}$.

Nestas equações h é a entalpia específica, h_f é a entalpia de formação, c_p é o calor específico a pressão constante, \dot{m} é a vazão mássica e q é o calor liberado por unidade de massa dos reagentes.

As equações completam-se com a equação de estado para os gases ideais para reagentes e produtos de combustão:

$$P_1 v_1 = RT_1 \quad P_2 v_2 = RT_2 \quad (3.50)$$

onde R é a constante do gás, a mesma para reagentes e produtos (admite-se que ambos tenham mesma massa molar).

Os calores específicos podem ser expressos em função da razão de calores específicos

$$\gamma = c_p/c_v :$$

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \quad c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (3.51)$$

3.3.2 Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot

Ao utilizar as equações de conservação de massa e de quantidade de movimento, sabendo que $v = 1/\rho$, da Eq. (3.47) podem ser obtidas as seguintes expressões:

$$\rho_1 u_1 \Rightarrow u_1 = m/\rho_1 = m v_1, \quad \rho_2 u_2 \Rightarrow u_2 = m/\rho_2 = m v_2$$

A substituição destas expressões na Eq. (3.48) permite escrever:

$$P_2 - P_1 = \rho_1 u_1^2 - \rho_2 u_2^2 \Rightarrow P_2 - P_1 = (1/v_1) m^2 v_1^2 - (1/v_2) m^2 v_2^2$$

o que finalmente resulta:

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -m^2 \quad (3.52)$$

Esta expressão descreve uma reta conhecida como Reta de Rayleigh e relaciona as variações de pressão com as variações de volumes específicos antes e depois da onda de combustão, conforme mostra a Figura 3.4.

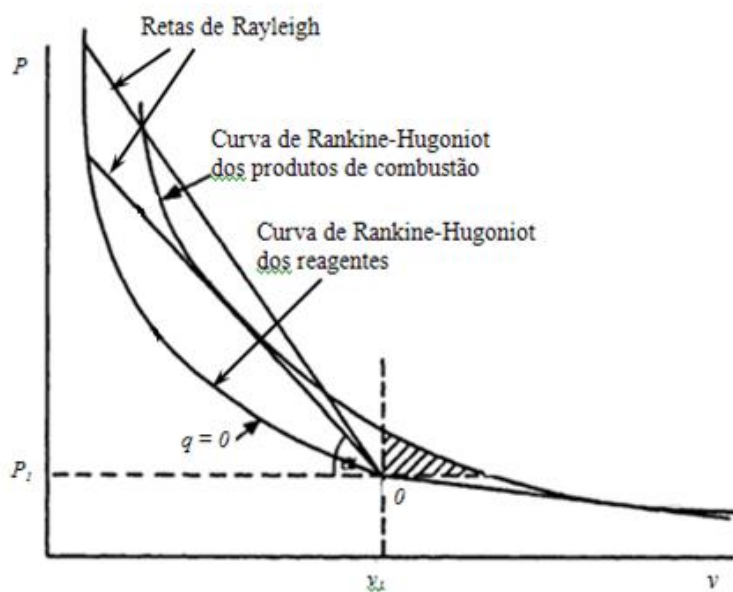


Figura 3.4 – Reta de Rayleigh e curva de Rankine-Hugoniot sob influência do calor q .
 Fonte: Adaptada do Nettleton M. A. “Gaseous Detonation” (1987).

A curva de Hugoniot é obtida a partir da equação de conservação de energia (3.49):

$$c_p T_1 + u_1^2/2 + q = c_p T_2 + u_2^2/2$$

Substituindo as Equações (3.50) e (3.51), pode-se obter:

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} R T_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = \frac{\gamma}{\gamma-1} R T_2 + \frac{u_2^2}{2} \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1} (P_2 v_2 - P_1 v_1) - \frac{1}{2} (u_1^2 - u_2^2) = q$$

Da Eq. (3.47) pode-se obter $\rho_1 u_1 \Rightarrow u_1 = \frac{m}{\rho_1} = \frac{m}{\rho_1} v_1$ e ao substituir na equação anterior permite obter:

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} (P_2 v_2 - P_1 v_1) - \frac{1}{2} m^2 (v_1^2 - v_2^2) = q \quad (3.53)$$

Esta é a equação de uma hipérbole em que v_2 e P_2 são as variáveis desconhecidas e é chamada de Hipérbole ou Curva de Hugoniot (Ver Fig. 3.2). Se na Eq. (3.53) se substitui o valor obtido na Eq. (3.52) fornece:

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} (P_2 v_2 - P_1 v_1) - \frac{1}{2} \left(\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \right) (v_2 - v_1) (v_2 + v_1) = q$$

Rearranjando esta expressão e fazendo algumas manipulações algébricas, dá:

$$P_2 v_2 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) P_2 v_1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) P_1 v_2 = 2 \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) q + P_1 v_1 \quad (3.54)$$

A Eq. (3.54) pode ser colocada na forma $(P - P_0)(v - v_0) = K^2$. Se os parâmetros da equação forem constantes, ela representa a forma canônica de uma hipérbole equilátera com centro no ponto (v_0, P_0) e com assíntotas vertical e horizontal de coordenadas v_0 e

P_0 , respectivamente. A equação pode ser reescrita como $Pv - Pv_0 - P_0v + P_0v_0 = K^2$.

Comparando esta expressão com a Eq. (3.54) permite encontrar:

$$v_0 = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)v_1, \quad P_0 = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)P_1, \quad P_0v_0 = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^2 P_1v_1,$$

A Eq. (3.53) então pode ser reescrita como:

$$\left[P_2 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)P_1 \right] \left[v_2 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)v_1 \right] = 2\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)q + \left[1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^2 \right] P_1v_1 \quad (3.55)$$

que é chamada de curva de Hugoniot e depende do calor liberado pela reação q , da razão de calores específicos, γ , e das condições iniciais, P_1 e v_1 .

A Figura 3.5 mostra que a curva de Hugoniot pode ser dividida em cinco regiões:

- A região I que corresponde às detonações fortes.
- A região II que corresponde às detonações fracas.
- A região III que é uma zona fisicamente impossível.
- A região IV que corresponde às deflagrações fracas.
- A região V que corresponde às deflagrações fortes.

Os pontos J e D são os pontos superior e inferior de CJ e correspondem a uma detonação e a uma deflagração, respectivamente.

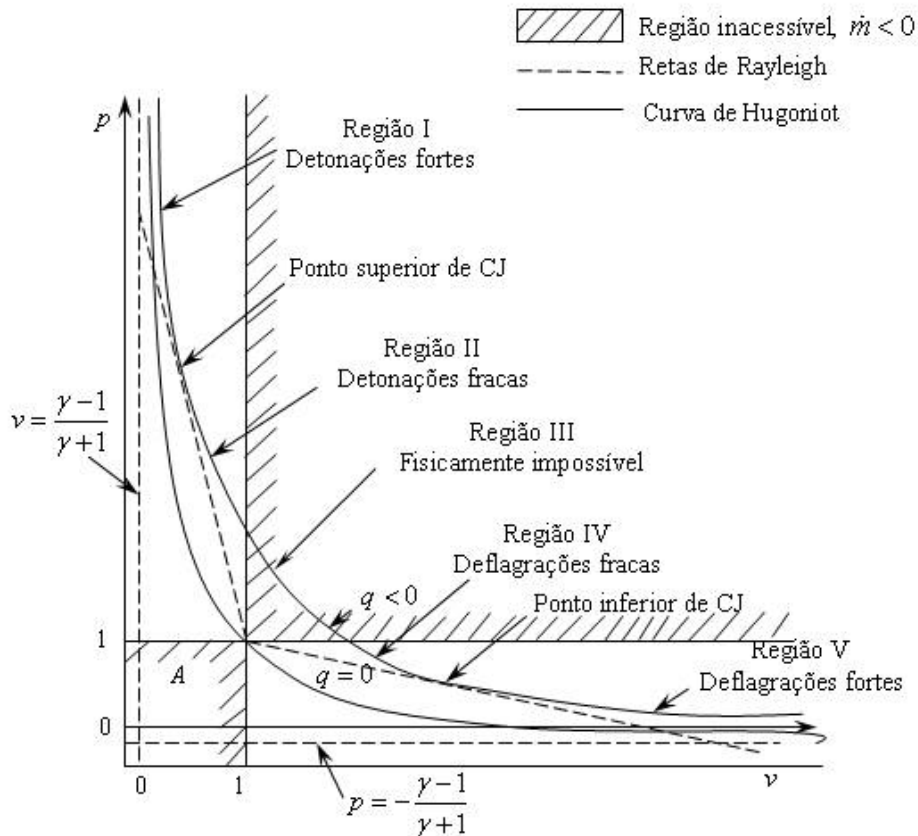


Figura 3.5 – Esquema de identificação das soluções de Rankine-Hugoniot.
 Fonte: Adaptação de Law (2006).

3.3.3 Forma Adimensional

A natureza dos resultados torna-se mais transparente se são introduzidas variáveis adimensionais. Estas variáveis são:

Razão de pressões:
$$p = P_2/P_1 \tag{3.55}$$

Razão de volumes específicos:
$$v = v_2/v_1 \tag{3.57}$$

Vazão mássica adimensional:
$$\mu = \dot{m} v_1 / P_1 \tag{3.58}$$

Calor de reação adimensional:
$$\alpha = q / (P_1 v_1) \tag{3.59}$$

Considerando estas variáveis adimensionais a Eq. (3.52) que expressa a reta de Rayleigh fica:

$$\frac{p-1}{v-1} = -\mu \quad (3.60)$$

A Reta de Rayleigh tem inclinação negativa $-\mu$. Se for conhecido o estado inicial (v_1, P_1) então, ao aumentar a vazão mássica, a inclinação da reta aumenta, girando em relação a este ponto conhecido. A vazão mássica pode variar na faixa $0 \leq m\dot{x} < \infty$ e quando $m\dot{x} = 0$, a reta de Rayleigh é horizontal e no limite, quando a vazão é infinita, é uma linha vertical. No sistema de coordenada v - P tem setores onde a inclinação da reta é positiva e a reta não é inacessível fisicamente (Ver Fig. 3.5).

Deve-se notar que a equação da reta de Rayleigh foi derivada sem envolver nenhuma equação de estado.

A curva de Hugoniot dada pela Eq. (3.55), em termos de variáveis adimensionais, fica:

$$\left(p + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) \left(v - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) = 2 \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) \alpha + \left[1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right)^2 \right] \quad (3.61)$$

Na Figura 3.5 a curva de Hugoniot com $q=0$ corresponde aos possíveis estados adiabáticos dos reagentes, enquanto a curva adiabática com $q>0$, corresponde aos possíveis estados adiabáticos dos produtos da combustão, após adição de calor devido à reação química.

Somente a linha de Rayleigh tangente à hipérbole de Rankine-Hugoniot satisfaz à quarta condição da teoria de CJ, porque satisfaz a condição de valor mínimo, determinando-se dois pontos de CJ, superior e inferior, onde a velocidade dos produtos de combustão, relativa à onda, é sônica. Qualquer outra linha intersecta a curva de Hugoniot em dois pontos e viola a condição de valor mínimo.

O número de Mach de um escoamento é definido como $M = u/c$ onde u é a velocidade do escoamento e c é a velocidade do som que no caso de um gás perfeito é dada por $c = (\gamma P v)^{1/2}$.

Uma vez que $\mu = \frac{u^2 v_1}{P_1} = \frac{u_1^2}{P_1 v_1}$, tem-se que $\mu = \gamma M_1^2$ e pode-se determinar o número de Mach dos reagentes a partir das razões de pressões e volumes específicos: $M_1^2 = (1/\gamma)(p-1)/(1-v)$ e a velocidade da detonação é dada por $u_1 = M_1 c_1$.

No ponto CJ superior observa-se na curva de Hugoniot (ver Fig 3.5) que $p \gg 1$ e $v < 1$ resultando que $M_1 > 1$. No ponto CJ inferior observa-se que $p < 1$ e $v \gg 1$ resultando que $M_1 < 1$. Para cada valor de γ e α corresponde uma curva de Hugoniot no sistema v - P . (Ver Fig. 3.6).

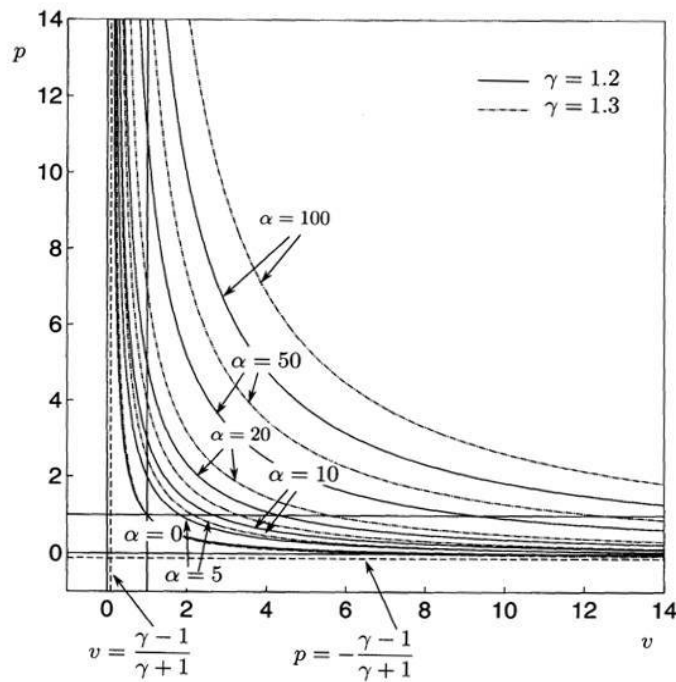


Figura 3.6 – Curva de Hugoniot para diversos valores de γ e α .

3.3.4 Propriedades das Ondas de CJ

Para encontrar as propriedades das ondas de CJ, deve-se cumprir a condição de que a reta de Rayleigh tem de ser tangente à curva de Hugoniot.

Ao derivar a Eq. (3.61) obtém-se $\frac{dp}{dv} = -\frac{(\gamma+1)p+(\gamma-1)}{(\gamma+1)v-(\gamma-1)}$, que ao igualar com a

inclinação da reta de Rayleigh, fornece:

$$-\frac{(\gamma+1)p+(\gamma-1)}{(\gamma+1)v-(\gamma-1)} = \frac{p-1}{v-1} \quad (3.62)$$

Resolvendo para p e v resulta $p = \frac{v}{(\gamma+1)v-\gamma}$ e $v = \frac{\gamma p}{(\gamma+1)p-1}$.

Substituindo consecutivamente estes valores na Eq. (3.61) fornece uma equação quadrática para p e outra para v , cuja solução (WILLIAMS, 2005) é:

$$p_{\pm} = 1 + \alpha(\gamma-1) \left\{ 1 \pm \left[1 + \frac{2\gamma}{\alpha(\gamma^2-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.63)$$

$$v_{\pm} = 1 + \alpha \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \left\{ 1 \pm \left[1 + \frac{2\gamma}{\alpha(\gamma^2-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.64)$$

E considerando que $M_1^2 = (1/\gamma)(p-1)/(1-v)$, obtém-se:

$$M_{1\pm} = \left[1 + \frac{\alpha(\gamma^2-1)}{2\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} \pm \left[\frac{\alpha(\gamma^2-1)}{2\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.65)$$

Conhecidos p e v , considerando R constante, a temperatura adimensional (razão de temperaturas $T = T_2/T_1$) é:

$$T_{\pm} = \frac{T_{2\pm}}{T_{1\pm}} = \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} \Rightarrow T_{\pm} = p_{\pm} v_{\pm} \quad (3.66)$$

Nestas expressões, o subscrito “+” corresponde às detonações e o subscrito “-” às deflagrações. A Figura 3.7 mostra as propriedades das ondas de combustão de CJ para gases ideais em função de α e γ .

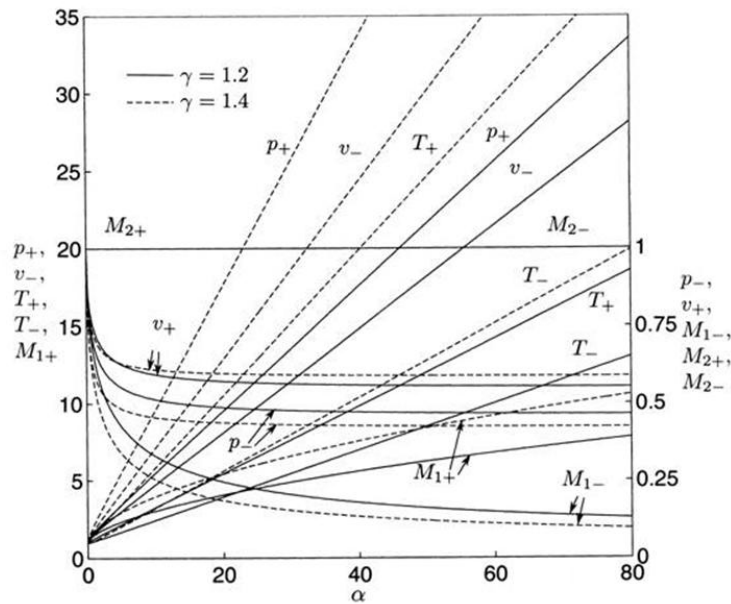


Figura 3.7 – Propriedades da onda de combustão em função de α .

Também se pode demonstrar que a velocidade dos produtos de combustão é igual à velocidade do som. Ao desenvolver a Eq. (3.62) tem-se:

$$\frac{\gamma_2 p + p + \gamma_2 - 1}{\gamma_2 v + v - \gamma_2 + 1} = -\frac{p-1}{v-1} \Rightarrow \frac{\gamma_2(p-1) + (p-1) + 2\gamma_2}{\gamma_2(v-1) + (v-1) + 2} = -\frac{p-1}{v-1}$$

Separando as variáveis p a um lado da equação e v ao outro, fica:

$$\frac{(\gamma_2 + 1)(p-1) + 2\gamma_2}{p-1} = -\frac{(\gamma_2 + 1)(v-1) + 2}{v-1}$$

$$(\gamma_2 + 1) + \frac{2\gamma_2}{p-1} = -(\gamma_2 + 1) - \frac{2}{v-1} \Rightarrow \cancel{\gamma_2}(\gamma_2 + 1) + \frac{\cancel{\gamma_2}\gamma_2}{p-1} = -\frac{\cancel{\gamma_2}}{v-1}$$

Rearranjando esta expressão:

$$(\gamma_2 + 1) + \frac{\gamma_2}{p-1} = -\frac{1}{v-1} \Rightarrow (\gamma_2 + 1)(p-1) + \gamma_2 = -\frac{p-1}{v-1}$$

Multiplicando por P_1/v_1 e lembrando a Eq. (3.52) se pode obter:

$$\frac{(\gamma_2 + 1)(P_2 - P_1) + \gamma_2 P_1}{v_1} = -\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \Rightarrow \frac{\gamma_2 P_2 + (P_2 - P_1)}{v_1} = -\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = m^2 \quad (3.67)$$

Para achar a diferença de pressões $P_2 - P_1$, utiliza-se a Eq. (3.48):

$$P_1 + \frac{u_1^2}{v_1} = P_2 + \frac{u_2^2}{v_2} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{u_1^2}{v_1} - \frac{u_2^2}{v_2} \quad (3.68)$$

De outro lado, da Eq. (3.47) considerando que $\rho = 1/v$, é obtido: $\frac{u_1}{v_1} = \frac{u_2}{v_2} \Rightarrow \frac{u_1^2}{v_1^2} = \frac{u_2^2}{v_2^2}$

O que ao ser substituído na Eq. (3.63) permite obter:

$$P_2 - P_1 = v_1 \frac{u_1^2}{v_1^2} - \frac{u_2^2}{v_2} = v_1 \frac{u_2^2}{v_2^2} - v_2 \frac{u_2^2}{v_2^2} = \frac{u_2^2}{v_2^2} (v_1 - v_2)$$

Levando esta expressão na Eq. (3.62) e lembrando que da Eq. (3.47) $m^2 = u_2^2/v_2^2$, dá:

$$\frac{\gamma_2 P_2 v_2^2 + u_2^2 (v_1 - v_2)}{\cancel{\gamma_2} v_1} = \frac{u_2^2}{\cancel{\gamma_2}} \Rightarrow \gamma_2 P_2 v_2^2 + \cancel{u_2^2} v_1 - v_2 u_2^2 = \cancel{u_2^2} v_1$$

$$\gamma_2 P_2 v_2^2 = u_2^2 v_2 \Rightarrow u_2^2 = \frac{\gamma_2 P_2 v_2^2}{v_2} = c_2^2 \Rightarrow M_2 = 1 \quad (3.69)$$

O que prova que em ondas de combustão para gases perfeitos os produtos de combustão se movem com a velocidade do som e, conseqüentemente, o número de Mach M_2 é um.

As propriedades de estagnação dos reagentes e produtos podem ser calculadas usando

as relações $\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2$ e $\frac{P_0}{P} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$.

No caso de reagentes, fica-se com $\frac{T_{0,1}}{T_1} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2$ e $\frac{P_{0,1}}{P_1} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ e no

caso dos produtos $\frac{T_{0,2}}{T_2} = \frac{\gamma+1}{2}$ e $\frac{P_{0,2}}{P_2} = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$.

Pode-se então obter: $\frac{T_{0,2}}{T_{0,1}} = \frac{T_2}{T_1} \frac{(\gamma+1)}{(2+(\gamma-1)M_1^2)}$ e $\frac{P_{0,2}}{P_{0,1}} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{2+(\gamma-1)M_1^2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$, ou

seja,

$$T_{0,\pm} = T_{\pm} \left(\frac{\gamma+1}{2+(\gamma-1)M_1^2}\right) \text{ e } p_{0,\pm} = p_{\pm} \left(\frac{\gamma+1}{2+(\gamma-1)M_1^2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

4 ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NOBLE-ABEL

Nesta parte do trabalho efetua-se uma análise da propagação das ondas de combustão usando-se o modelo CJ, usando-se uma abordagem baseada na formulação apresentada por Williams (2005), porém adotando a equação de estado de NA expressa pela relação:

$$P(v-b) = RT \quad (4.1)$$

onde b é o covolume ou volume excluído pelas moléculas.

4.1 Propriedades Termodinâmicas dos Gases de NA

As propriedades termodinâmicas para gases de NA serão derivadas a partir das relações gerais desenvolvidas no Capítulo 3.

4.1.1 Calores Específicos para Gases de NA

O calor específico a volume constante para gases de NA pode ser obtido da Eq. (3.31):

$$c_v - c_v^0 = T \int_0^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv$$

Da Eq. (4.1) $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{RT}{v-b} \right) = 0$ e ao substituir na equação anterior dá:

$$c_v = c_v^0 \quad (4.2)$$

De forma similar, da Eq. (3.35) pode-se achar o calor específico a pressão constante:

$$c_p - c_p^0 = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP$$

Derivando a Eq. (4.1) encontra-se que $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{RT}{P} + b \right) = 0$, pelo que a equação anterior dará:

$$c_p = c_p^0 \quad (4.3)$$

Isto indica que os calores específicos para gases de NA são similares aos calores específicos para gases ideais. Por comodidade, serão designados neste capítulo como c_v e c_p .

4.1.2 Razão de Calores Específicos

Como os calores específicos não variaram em relação aos gases perfeitos, então a diferença de calores específicos $c_p - c_v$ para gases de NA é a mesma que para gases ideais, o que pode ser conferido se substituir as derivadas requeridas na Eq. (3.42):

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{R}{P} \right) \left(\frac{R}{v-b} \right) = \frac{R^2 T}{R T} \Rightarrow c_p - c_v = R \quad (4.4)$$

A razão de calores específicos conserva sua definição e não varia:

$$\gamma = c_p / c_v \quad (4.5)$$

Combinando as Eqs. (4.4) e (4.5) pode-se achar:

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R, \quad c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (4.6)$$

4.1.3 Relações de Entropia para o Gás de NA

Da equação de estado de NA, Eq. (4.1), se obtém: $(\partial P / \partial T)_v = R / (v - b)$. Substituindo esta expressão na Eq. (3.36), fornece:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{d(v-b)}{(v-b)}$$

Ao integrar entre dois estados, considerando c_v e b constantes, pode-se achar:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{(v_2 - b)}{(v_1 - b)} \quad (4.7)$$

De modo similar, da Eq. (3.37), obtém-se:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

o que ao integrar, admitindo c_p constante, fornece:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.8)$$

4.1.4 Processo Isentrópico para Gases de NA

O processo isentrópico é dado pela condição $ds = 0$. Da relação descrita pela Eq. (4.7) pode-se obter:

$$c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{(v_2 - b)}{(v_1 - b)} = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right)^{\frac{R}{c_v}} \quad (4.9)$$

De outro lado, da Eq. (4.8), obtém-se:

$$c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{c_p}} \quad (4.10)$$

Considerando-se as relações expressas nas Eqs. (4.6), (4.9) e (4.10) pode-se estabelecer a seguinte correlação para um processo isentrópico em gases de NA:

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right)^{\gamma-1} \quad (4.11)$$

4.1.5 Variação de Entalpia em Gases de NA

A variação de entalpia em gases de NA pode ser obtida a partir de Eq. (3.40) substituindo a derivada obtida da Eq. (4.1), o que fornece:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{R}{P} \right) \right] dP$$

Considerando a equação de estado de NA, admitindo c_p e b constantes, e integrando, pode-se escrever:

$$dh = c_p dT + \left[v - \frac{P(v-b)}{P} \right] dP \Rightarrow h = c_p T + bP + const \quad (4.12)$$

E para um processo entre dois estados é válido:

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1) \quad (4.13)$$

Para obter maior precisão podem ser usados valores médios de c_p e b nos intervalos de pressão e temperatura considerados.

4.1.6 Velocidade do Som em Gases de NA

A velocidade do som pode ser obtida a partir da Eq. (3.46), dada por:

$$c = \left[-\gamma v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{1/2} = \left\{ -\gamma v^2 \left[-\frac{RT}{(v-b)^2} \right] \right\}^{1/2} \Rightarrow c = \frac{v}{v-b} \sqrt{\gamma RT} \quad (4.14)$$

Outra forma de expressar a velocidade do som é:

$$c = \frac{v}{v-b} \sqrt{\gamma P (v-b)} \Rightarrow c = \sqrt{\gamma \frac{P v^2}{v-b}} \quad (4.15)$$

Portanto, a velocidade do som em um gás de NA é maior que a velocidade do som em um gás perfeito: $c_{NA} = [v/(v-b)]^{1/2} (\gamma P v)^{1/2} = [v/(v-b)]^{1/2} c_{GP}$ nas mesmas condições de P e v , e desprezando-se variações em γ .

O número de Mach para um gás de NA é $M = u/c = [(v-b)/v]^{1/2} [u/(\gamma Pv)^{1/2}]$. Conseqüentemente, $M_{NA} = [(v-b)/v]^{1/2} M_{GP}$ e o número de Mach de um gás de NA é menor que o número de Mach de um gás perfeito nas mesmas condições de P e v , e desprezando-se variações em γ .

4.2 Considerações e Equações Básicas

As considerações básicas para o estudo das ondas de combustão em gases de NA são as mesmas que na teoria clássica para gases ideais, ou seja, escoamento unidimensional e permanente, com um sistema de referência fixado sobre a onda de combustão. Considera-se que as propriedades dos reagentes P_1, v_1, b_1, R_1 e γ_1 e dos produtos b_2, R_2 e γ_2^0 sejam conhecidas, assim como o calor q liberado pela reação química. As equações fundamentais utilizadas são:

$$\text{Equação da continuidade:} \quad \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \dot{m} \quad (4.16)$$

$$\text{Equação da quantidade de movimento:} \quad P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (4.17)$$

$$\text{Equação da energia:} \quad c_{p1} T_1 + b_1 P_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{p2} T_2 + b_2 P_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (4.18)$$

$$\text{Equação de estado:} \quad P_1 (v_1 - b_1) = R_1 T_1, \quad P_2 (v_2 - b_2) = R_2 T_2 \quad (4.19)$$

$$\text{Relação entre massa específica e volume específico:} \quad \rho_1 = 1/v_1, \quad \rho_2 = 1/v_2 \quad (4.20)$$

4.3 Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot em Gases de NA

A reta de Rayleigh, deduzida anteriormente, conserva sua validade já que foi obtida sem considerar equação de estado alguma:

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -\mu \quad (4.21)$$

E em forma adimensional fica:

$$\frac{p-1}{v-1} = -\mu \quad (4.22)$$

Uma vez que $\mu = \frac{u_2^2 - u_1^2}{P_2 - P_1} = \frac{u_1^2}{P_1 v_1}$ e $c_1^2 = \left[\frac{v_1}{v_1 - b_1} \right] \gamma_1 P_1 v_1$ então resulta que para um

$$\text{gás de NA, } \mu = \gamma_1 \frac{v_1}{(v_1 - b_1)} M_1^2 \text{ e } M_1^2 = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{v_1 - b_1}{v_1} \right) \left(\frac{p-1}{1-v} \right).$$

A curva de Hugoniot pode-se obter a partir da equação de energia para gases de NA:

$$c_{P1} T_1 + b_1 P_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{P2} T_2 + b_2 P_2 + \frac{u_2^2}{2}$$

Transformando esta equação com ajuda das Eqs. (4.6), (4.16), (4.19), (4.21) e os parâmetros adimensionais de razão de pressões $p = P_2/P_1$, razão de volumes específicos $v = v_2/v_1$, covolumes adimensionais $b_i^* = b_i/v_1$ (Ver Apêndice A.1), pode-se obter:

$$\begin{aligned} \left[p + \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right] \left[v - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \right] = \\ = \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[2\alpha + \left(\frac{\gamma_1 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1 - 1} \right) - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.23)$$

As assíntotas desta curva de Hugoniot em coordenadas adimensionais são:

$$v_0 = \frac{\gamma_2 + 2(b_2/v_1) - 1}{\gamma_2 + 1} \quad p_0 = -\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \quad (4.24)$$

A forma desta equação é semelhante à obtida para a equação dos gases perfeitos, já que quando $b_i = 0$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, obtém-se uma expressão similar a Eq. (3.61):

$$\left[p + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right] \left[v - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) \right] = 2 \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right) \alpha + \left[1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right)^2 \right]$$

Na Figs. 4.1 e 4.2 se apresentam as curvas de Hugoniot para valores de $\gamma = 1,3$ e $\gamma = 1,4$ em função do calor liberado pela reação química α e para três diferentes valores de b_i/v_i .

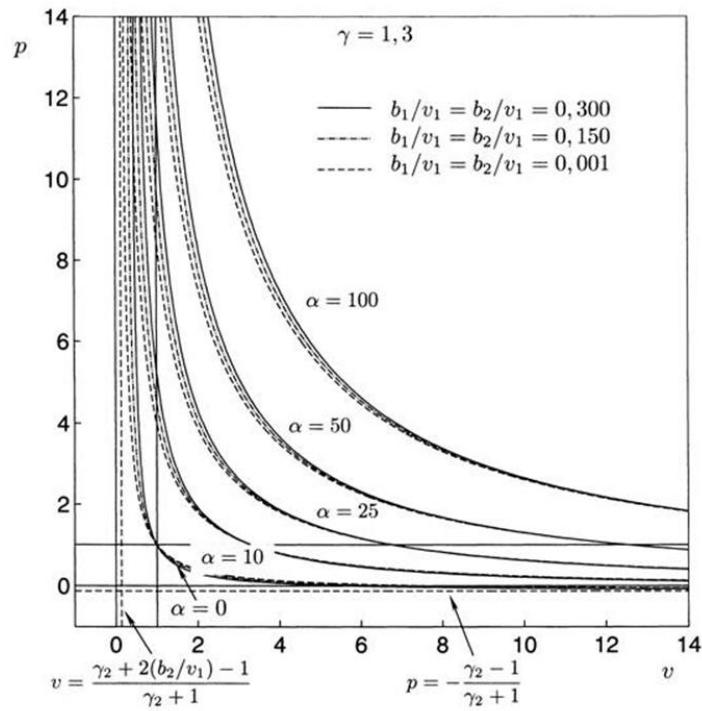


Figura 4.1 Curva de Hugoniot para gases de NA para $b^* = const$ e $\gamma = 1,2$.

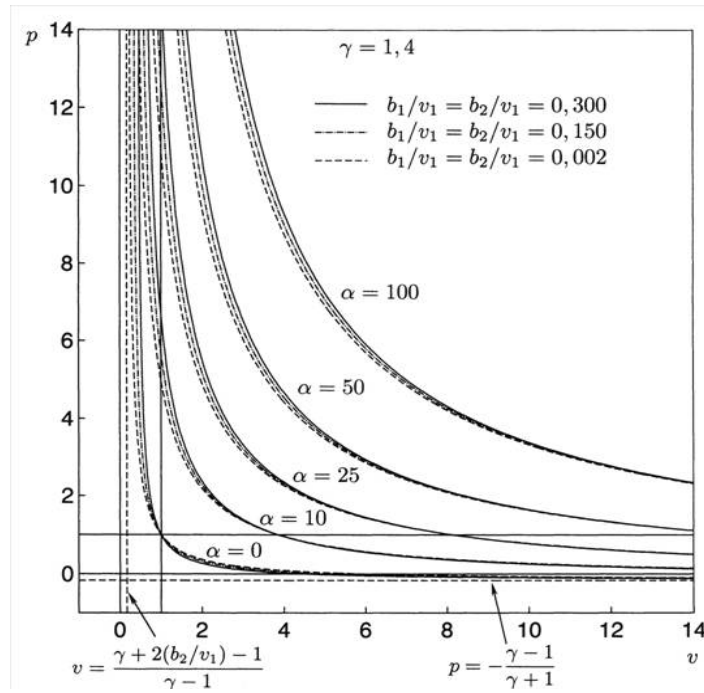


Figura 4.2 Curva de Hugoniot para gases de NA para $b^* = const$ e $\gamma = 1,4$.

4.4 Propriedades das Ondas de CJ em Gases de NA

As propriedades das ondas de CJ em gases de NA a determinar são a razão de pressões p , a razão de volumes específicos v , a razão de temperaturas $T = T_2/T_1$ e os números de Mach M_1 e M_2 em função do calor liberado pela reação α . O desenvolvimento detalhado para obter estas propriedades é apresentado no Apêndice A.2 que fornece:

Razão de pressão:

$$p_{\pm} = \frac{(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X - 1)}{2(1 - b_2^*)} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4(1 - b_2^*)(2\alpha + X - b_2^*)}{(\gamma_2^2 - 1)(2\alpha + X - 1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.25)$$

Razão de volume específico:

$$v_{\pm} = \frac{[(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]}{2\gamma_2} \cdot \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\gamma_2(\gamma_2 - 1)[(\gamma_2 + b)(2\alpha + X + 1) - \gamma_2]}{(\gamma_2 + 1)[(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.26)$$

onde $X = (\gamma_1 - 2b_1^* + 1)/(\gamma_1 - 1)$.

A razão de temperaturas é:

$$T_{\pm} = \frac{R_1}{R_2} \frac{(v_{\pm} - b_2^*)}{(1 - b_1^*)} p_{\pm} \quad (4.27)$$

O número de Mach dos reagentes é:

$$M_{1\pm} = \left[\frac{(1 - b_1^*)(p_{\pm} - 1)}{\gamma_1(1 - v_{\pm})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

Nestas equações, o valor com sinal superior corresponde ao ponto da onda de detonação de CJ e o valor com sinal inferior ao ponto da onda de deflagração de CJ.

Nas Figs. 4.3 e 4.4 se apresentam as propriedades das ondas de combustão para gases de NA.

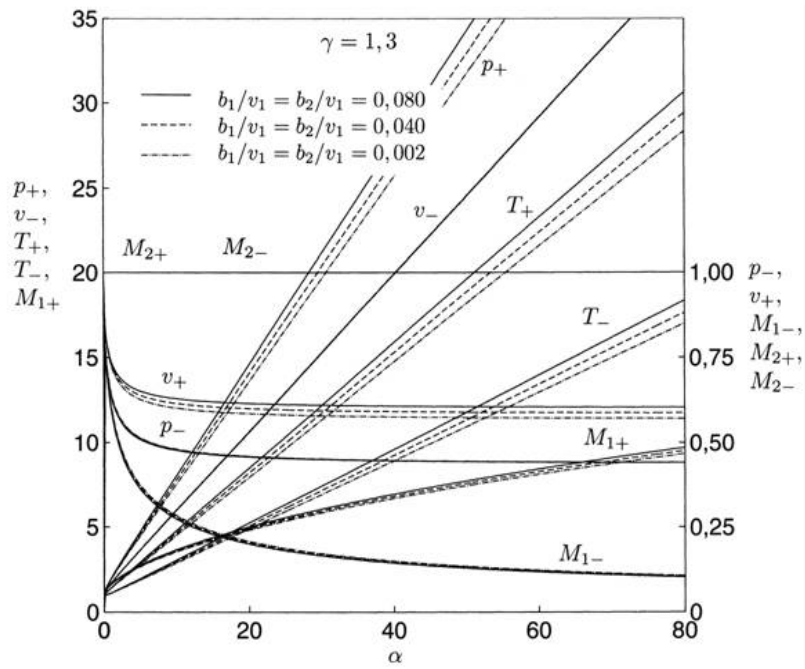


Figura 4.3 Propriedades das ondas de combustão de gases NA para $b = \text{const.}$ e $\gamma = 1,3$.

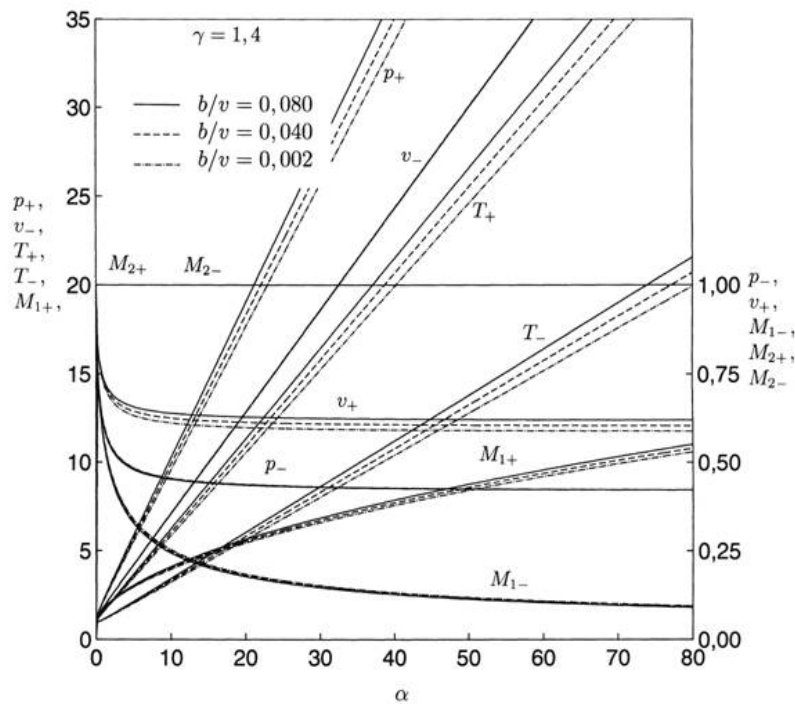


Figura 4.4 Propriedades das ondas de combustão de gases NA para $b = \text{const.}$ e $\gamma = 1,4$.

4.5 Propriedades de Estagnação para Gases de NA

Os parâmetros de estagnação para reagentes e produtos podem ser calculados a partir da equação de energia:

$$h + u^2/2 = h_0$$

Onde h é a entalpia, h_0 é a entalpia de estagnação e u é a velocidade do escoamento. Considerando a Eq. (4.12) para a entalpia de gases de NA, para um estado i qualquer, esta equação pode-se escrever como:

$$c_p T + bP + \frac{u^2}{2} = c_p T_0 + bP_0$$

onde o subscrito “0” representa a propriedade de estagnação. Lembrando que $c_p = \gamma R / (\gamma - 1)$ e dividindo tudo por $c_p T$, pode-se obter:

$$1 + \frac{(\gamma - 1)bP}{\gamma RT} + \frac{(\gamma - 1)u^2}{2\gamma RT} = \frac{T_0}{T} + \frac{(\gamma - 1)bP_0}{\gamma RT}$$

O que pode ser reescrito como:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma - 1)u^2}{2\gamma RT} + \frac{(\gamma - 1)b}{\gamma RT} (P - P_0)$$

Como $M^2 = u^2/c^2$ e da Eq. (4.15) tem-se que $c^2 = \gamma P v^2 / (v - b)$, ao transformar a equação anterior considerando a equação de estado $RT = P(v - b)$, ela fornece:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma - 1)u^2}{2\gamma P (v - b) c^2} + \frac{(\gamma - 1)b}{\gamma P (v - b)} \left(1 - \frac{P_0}{P}\right)$$

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma - 1)}{2} \frac{v^2}{(v - b)^2} M^2 + \frac{(\gamma - 1)b}{\gamma(v - b)} \left(1 - \frac{P_0}{P}\right)$$

Ao dividir por v_i os termos que envolvem esta propriedade, a equação dá:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma-1)}{2(1-b^*)^2} M^2 + \frac{(\gamma-1)b^*}{\gamma(1-b^*)} \left(1 - \frac{P_0}{P}\right) \quad (4.29)$$

Aplicando a relação obtida na Eq. (4.10), pode-se obter:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma-1)}{2(1-b^*)^2} M^2 + \frac{(\gamma-1)b^*}{\gamma(1-b^*)} \left[1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (4.30)$$

Finalmente, a equação anterior pode-se reescrever como:

$$\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{(\gamma-1)b^*}{\gamma(1-b^*)} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{\gamma-b^*}{\gamma(1-b^*)} + \frac{(\gamma-1)}{2(1-b^*)^2} M^2 \quad (4.31)$$

A expressão (4.31) possibilita calcular iterativamente T_0/T em termos de M ou obter diretamente M em termos de T_0/T .

As Eqs. (4.29) e (4.10) permitem obter a relação de pressão de estagnação:

$$\left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 + \frac{(\gamma-1)}{2(1-b^*)^2} M^2 + \frac{(\gamma-1)b^*}{\gamma(1-b^*)} \left(1 - \frac{P_0}{P}\right)$$

que se pode reescrever como:

$$\left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + \frac{(\gamma-1)b^*}{\gamma(1-b^*)} \left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{\gamma-b^*}{\gamma(1-b^*)} + \frac{(\gamma-1)}{2(1-b^*)^2} M^2 \quad (4.32)$$

Na Fig. 4.5 se apresentam as propriedades de estagnação para gases de NA em função do número de Mach, M . Pode-se notar na Fig. 4.5 que a temperatura e a pressão de estagnação de gases de NA são menores que as de gases perfeitos, para um mesmo M e mesmos valores de T e P .

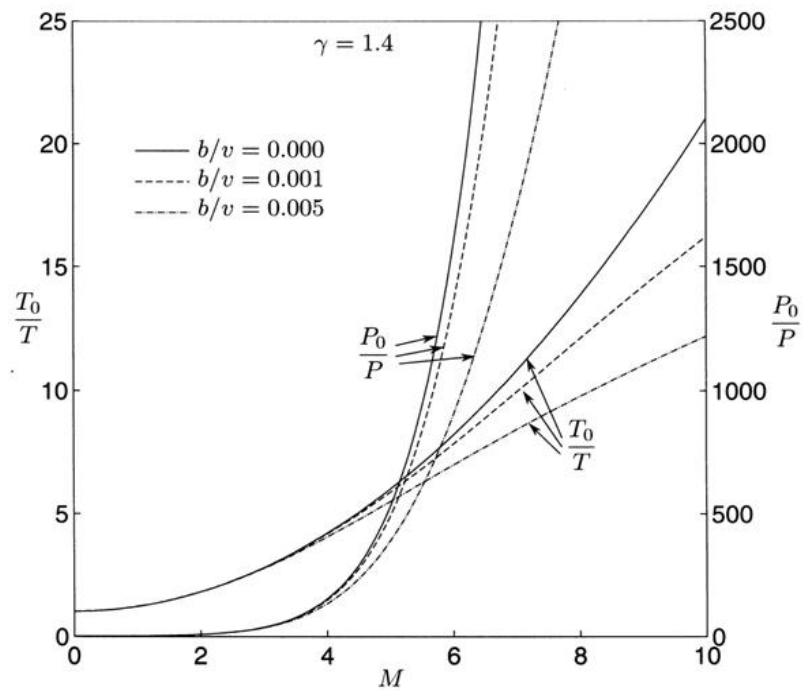


Figura 4.5 Propriedades de estagnação para gases de NA.

5 ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE VAN DER WAALS

Nesta parte do trabalho, efetua-se a análise da propagação das ondas de combustão tomando como modelo do gás a equação de estado de VDW, expressa pela relação:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.1)$$

onde a é o coeficiente de forças intermoleculares e b é o covolume.

A equação de estado de VDW pode ser reescrita na forma:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow P\left(1 + \frac{a}{Pv^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow P(1 + \varepsilon)(v - b) = RT$$

onde $\varepsilon = a/Pv^2 \ll 1$ é um coeficiente adimensional de forças intermoleculares. Logo:

$$P_1(v_1 - b_1)(1 + \varepsilon_1) = R_1T_1 \quad , \quad P_2(v_2 - b_2)(1 + \varepsilon_2) = R_2T_2 \quad (5.2)$$

A metodologia a seguir é a mesma dos casos de gases ideais e de NA apresentados nos capítulos anteriores.

5.1 Propriedades Termodinâmicas dos Gases de VDW

De modo similar aos gases de NA, as propriedades termodinâmicas para gases de VDW serão derivadas a partir das relações gerais desenvolvidas no Capítulo 3.

5.1.1 Calores Específicos para Gases de VDW

O calor específico a volume constante para gases de VDW pode-se achar da Eq. (3.31):

$$c_v - c_v^0 = T \int_0^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv$$

Da Eq. (5.1) $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) = 0$ e, ao substituir na equação anterior, dá:

$$c_v = c_v^0 = \frac{R}{\gamma^0 - 1} \quad (5.3)$$

onde γ^0 é a razão de calores específicos do gás de VDW a baixas pressões o qual se comporta como um gás perfeito, isto é, γ^0 depende somente da temperatura.

Segundo a Eq. (3.42), a diferença de calores específicos e:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (5.4)$$

ao tomar as derivadas obtém-se:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right)_v = \frac{RT}{v-b} = \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \quad (5.5)$$

Se na Eq. (5.1) se tomam logaritmos naturais e se deriva, tem-se:

$$\frac{(\partial/\partial T)(P + a/v^2)_P}{(P + a/v^2)} + \frac{(\partial/\partial T)(v-b)_P}{(v-b)} = \frac{1}{T}$$

$$-\frac{(2a/v^3)(\partial v/\partial T)_P}{(P + a/v^2)} + \frac{(\partial v/\partial T)_P}{(v-b)} = \frac{R}{RT}$$

$$\frac{-(2a/v^3)(v-b)(\partial v/\partial T)_p + (P+a/v^2)(\partial v/\partial T)_p}{\cancel{(P+a/v^2)}(v-b)} = \frac{R}{\cancel{RT}}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left[(P+a/v^2)-2a(v-b)/v^3\right]} \quad (5.6)$$

Substituindo os valores das Eqs. (5.5) e (5.6) na Eq. (5.4) permite obter:

$$c_p - c_v = \left(P + \frac{a}{v^2}\right) \frac{R}{\left[(P+a/v^2)-2a(v-b)/v^3\right]}$$

Considerando o coeficiente adimensional de forças intermoleculares a equação fica:

$$c_p - c_v = P(1+\varepsilon) \left[\frac{R}{P(1+\varepsilon) - 2\varepsilon P(1-b^*)} \right] = \frac{(1+\varepsilon)R}{(1+\varepsilon) - 2\varepsilon(1-b^*)}$$

$$c_p - c_v = R \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon+2\varepsilon b^*} \right) \quad (5.7)$$

Se na Eq. (5.7) se substitui o valor achado na Eq. (5.3) obtém-se:

$$c_p = \frac{R}{\gamma^0 - 1} + R \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon+2\varepsilon b^*} \right) \Rightarrow c_p = R \left(\frac{1}{\gamma^0 - 1} + \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon+2\varepsilon b^*} \right)$$

$$c_p = R \left[\frac{\gamma^0(1+\varepsilon) - 2\varepsilon(1-b^*)}{(\gamma^0 - 1)(1-\varepsilon+2\varepsilon b^*)} \right] = \frac{\gamma^0 R}{(\gamma^0 - 1)} \left[\frac{1+\varepsilon - (1-b^*)2\varepsilon/\gamma^0}{1-\varepsilon+2\varepsilon b^*} \right] \quad (5.8)$$

Isto indica que, para gases de VDW, somente o calor específico a volume constante é similar aos casos de gases perfeitos e de NA (só depende da temperatura), enquanto o calor específico a pressão constante depende da pressão e da temperatura.

Uma solução aproximada para o calor específico a pressão constante pode ser achada a partir da equação de estado de gases ideais. Como $(\partial v/\partial T)_p$ é um termo necessário para calcular c_p , então é necessária uma expressão simples para calcular a derivada e a posterior integral. Esta pode ser obtida usando a equação de estado de gases ideais para substituir o volume nos termos que incluem os coeficientes corretivos da equação de VDW (GLASSTONE, 2007), como se mostra a seguir.

Ao desenvolver a equação de VDW pode-se obter a seguinte expressão:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \Rightarrow Pv + \frac{a}{v} - bP - \frac{ab}{v^2} = RT \Rightarrow Pv = RT - \frac{a}{v} + bP + \frac{ab}{v^2}$$

ao dividir por P resulta: $v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{Pv} + b + \frac{ab}{Pv^2}$. (5.9)

Como uma primeira aproximação, o volume se substitui por $v = RT/P$ nos termos de correção, e tomando a derivada $(\partial v/\partial T)_p$ fornece:

$$v \cong \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{ab}{R^2T^2}P \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cong \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2T^3}$$
 (5.10)

O primeiro termo da parte direita pode ser obtido por um arranjo da Eq. (5.9):

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{Pv} + b + \frac{ab}{Pv^2} \Rightarrow \frac{R}{P} = \frac{(v-b)}{T} + \frac{a}{RT^2} - \frac{abP}{R^2T^3}$$

Ao substituir na Eq. (5.10) fornece:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cong \frac{(v-b)}{T} + \frac{a}{RT^2} - \frac{abP}{R^2T^3} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2T^3} = \frac{(v-b)}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3}$$
 (5.11)

Ao substituir este valor na Eq. (5.4) permite achar:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cong \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \left[\frac{(v-b)}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3} \right]$$

Desenvolvendo e desprezando os termos de menor grandeza, a equação fica:

$$c_p - c_v \cong \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \left(\frac{v-b}{T} \right) + \frac{2a}{RT^2} P + \cancel{\frac{2a^2}{RT^2v^2}} - \frac{3ab}{R^2T^3} P^2 - \cancel{\frac{3a^2bP}{R^2T^3v^2}}$$

$$c_p - c_v \cong \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \left(\frac{v-b}{T} \right) + \left(\frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2T^3} P^2 \right)$$

Tendo em conta a equação de VDW para o primeiro termo e rearranjando os demais termos, obtém-se:

$$c_p - c_v \cong R + R \left(\frac{2a}{R^2T^2} P - \frac{3ab}{R^3T^3} P^2 \right) = R \left(1 + \frac{2a}{R^2T^2} P - \frac{3ab}{R^3T^3} P^2 \right) \quad (5.12)$$

Derivando novamente a Eq. (5.11) fornece $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \cong -\frac{2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2T^4}$ o que ao ser substituído na Eq. (3.35) dá:

$$c_p - c_p^0 = -T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dP = -T \int_{P_0}^P \left(-\frac{2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2T^4} \right)_p dP$$

A uma pressão suficientemente baixa, representada por P_0 , o gás se comporta como gás ideal e o calor específico a pressão constante c_p^0 é independente da pressão. Integrando de P_0 até uma pressão qualquer P , com T constante, resulta:

$$c_p - c_p^0 \cong \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2 T^3} P^2 \Rightarrow c_p \cong c_p^0 + \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2 T^3} P^2$$

Rearranjando esta expressão, fornece:

$$c_p \cong c_p^0 + R \left(\frac{2a}{R^2 T^2} P - \frac{3ab}{R^3 T^3} P^2 \right) \quad (5.13)$$

5.1.2 Razão de Calores Específicos

A diferença de calores específicos $c_p - c_v$ para gases de VDW pode ser achada a partir da Eq. (5.7). Com efeito, ao dividir esta expressão por c_v , obtém-se:

$$\frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{R}{c_v} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon + 2\varepsilon b^*} \right)$$

Como a razão de calores específicos é $\gamma = c_p/c_v$ e da Eq. (5.3) $c_v = c_v^0$, então:

$$\gamma = 1 + \frac{R}{c_v^0} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon + 2\varepsilon b^*} \right) = 1 + (\gamma^0 - 1) \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon + 2\varepsilon b^*} \right)$$

ou

$$\gamma = \frac{\gamma^0 (1 + \varepsilon) - 2\varepsilon (1 - b^*)}{1 - \varepsilon + 2\varepsilon b^*} \quad (5.14)$$

E verifica-se então que $\gamma \cong \gamma^0$ e que $\gamma > \gamma^0$.

5.1.3 Relações de Entropia para o Gás de VDW

Da Eq. (5.5) se pode obter $(\partial P/\partial T)_v = R/(v-b)$. Substituindo esta expressão na Eq. (3.36) fornece:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = c_v^0 \frac{dT}{T} + R \frac{d(v-b)}{(v-b)}$$

Ao integrar esta expressão, considerando c_v^0 e b constantes, pode-se achar:

$$s = c_v^0 \ln T + R \ln(v-b) + \text{const} \quad (5.15)$$

Para dois pontos de um processo, se pode escrever:

$$s_2 - s_1 = c_v^0 \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{(v_2 - b)}{(v_1 - b)} \quad (5.16)$$

Para achar a entropia em função do c_p se deve ter uma função explícita $v = f(P)$ o que para a equação de estado de VDW é impossível. Todavia podem-se utilizar as Eqs. (5.10) e (5.13), levando-as na Eq. (3.37) fornecendo:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = \left[c_p^0 + R \left(\frac{2aP}{R^2 T^2} - \frac{3abP^2}{R^3 T^3} \right) \right] \frac{dT}{T} - \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2 T^3} \right) dP$$

$$s - s_0 = c_p^0 \ln T - \frac{aP}{RT^2} + \frac{abP^2}{R^2 T^3} - R \ln P - \frac{aP}{RT^2} + \frac{2abP^2}{R^2 T^3}$$

$$s - s_0 = c_p^0 \ln T - R \left(\ln P + \frac{2aP}{R^2 T^2} - \frac{3abP^2}{R^3 T^3} \right) \quad (5.17)$$

5.1.4 Processo Isentrópico para Gases de VDW

O processo isentrópico é dado pela condição $ds = 0$. Da relação descrita pela Eq. (5.15) pode-se obter:

$$c_v^0 \ln T + R \ln (v - b) = const \Rightarrow \ln T + (R/c_v^0) \ln (v - b) = const$$

Usando $c_v = c_v^0$ fornece para este caso:

$$T (v - b)^{R/c_v} = const \quad (5.18)$$

Para dois pontos 1 e 2 de um processo isentrópico, tem-se:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right)^{R/c_v} \quad (5.19)$$

A equação (5.18) se pode rearranjar com ajuda da equação de VDW, fornecendo:

$$T \frac{(v - b)^{R/c_v + 1}}{(v - b)} = const \Rightarrow \cancel{T} \frac{(v - b)^{R/c_v + 1}}{R \cancel{T}} \left(P + \frac{a}{v^2} \right) = const$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)^{R/c_v + 1} = const \quad (5.20)$$

Para dois pontos 1 e 2 de um processo isentrópico, escreve-se:

$$\frac{\left(P_2 + a/v_2^2 \right) (v_2 - b)^{R/c_v + 1}}{\left(P_1 + a/v_1^2 \right) (v_1 - b)^{R/c_v + 1}} = 1 \quad (5.21)$$

Rearranjando a Eq. (5.18) obtém-se uma relação entre a pressão e temperatura:

$$T (v - b)^{R/c_v} = const \Rightarrow T \left(\frac{RT}{P + a/v^2} \right)^{R/c_v} = const$$

$$\frac{T^{\frac{R}{c_v}+1}}{(P+a/v^2)^{R/c_v}} = const \Rightarrow \frac{T}{(P+a/v^2)^{\frac{R}{R+c_v}}} = const$$

Aplicando para dois pontos de um processo isentrópico obtém-se:

$$\frac{T_1}{(P_1+a/v_1^2)^{\frac{R}{R+c_v}}} = \frac{T_2}{(P_2+a/v_2^2)^{\frac{R}{R+c_v}}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2+a/v_2^2}{P_1+a/v_1^2} \right)^{\frac{R}{R+c_v}} \quad (5.22)$$

Igualando as Eqs. (5.19) e (5.22) permite escrever:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1-b}{v_2-b} \right)^{\frac{R}{c_v}} = \left(\frac{P_2+a/v_2^2}{P_1+a/v_1^2} \right)^{\frac{R}{R+c_v}} \quad (5.23)$$

5.1.5 Variação de Entalpia em Gases de VDW

A variação de entalpia em gases de VDW pode ser obtida a partir de Eq. (3.40), se for substituída a derivada obtida da Eq. (5.6), o que fornece:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP = c_p dT + \frac{RdP}{\left[(P+a/v^2) - 2a(v-b)/v^3 \right]}$$

Para integrar a expressão anterior, é necessária conhecer uma função explícita $v = f(P)$ o que não é possível para os gases de VDW, mas é possível obter uma solução aproximada se for usada a Eq. (5.11) que fornece:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \cong c_p dT + \left[v - T \left(\frac{v-b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3} \right) \right] dP$$

$$dh \cong c_p dT + \left[v - T \left(\frac{v-b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3} \right) \right] dP = c_p dT + \left(b - \frac{2a}{RT} + \frac{3abP}{R^2T^2} \right) dP$$

Ao integrar obtém-se:

$$h \cong c_p T + bP - \frac{2a}{RT} P + \frac{3ab}{2R^2T^2} P^2 + const \quad (5.24)$$

Outra expressão para a entalpia pode ser obtida diretamente da primeira lei da termodinâmica (COLEMAN, 1948). Da equação de conservação de energia, considerando que a variação da energia potencial é desprezível, a primeira lei da termodinâmica para mudança de estado é igual a $dq = de + Pdv$ e se pode escrever que:

$$dE = dq + udu = de + Pdv + udu$$

Segundo Glasstone (2007) a energia interna de um sistema se define como:

$$de = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Substituindo a diferencial de energia interna na expressão anterior, se pode obter:

$$dE = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv + Pdv + udu = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv + udu$$

Já que a energia permanece constante, substituindo a derivada para gases de VDW, fica:

$$c_v dT + \left(\frac{RT}{v-b} \right) dv + udu = 0 \Rightarrow c_v dT + \left(P + \frac{a}{v^2} \right) dv + udu = 0$$

A integração e um rearranjo da expressão anterior fornecem:

$$c_v T + Pv - \frac{a}{v} + \frac{u^2}{2} = const \Rightarrow c_v T + Pv + \frac{a}{v} - \frac{2a}{v} + \frac{u^2}{2} = const$$

Finalmente obtém-se uma expressão para a equação de energia para gases de VDW:

$$c_v T + v \left(P + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{2a}{v} + \frac{u^2}{2} = const \quad (5.25)$$

A equação anterior fornece uma expressão apropriada para a entalpia de gases de VDW (CRAMER e SEN, 1987):

$$h = c_v T + v \left(P + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{2a}{v} + const \quad (5.26)$$

Outra expressão para a entalpia envolvendo o calor específico a pressão constante pode ser achada a partir da equação anterior, com ajuda da equação de estado de VDW:

$$h = c_v T + (v - b) \left(P + \frac{a}{v^2} \right) + b \left(P + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{2a}{v} + const$$

$$h = c_v T + RT + bP \left(1 + \frac{a}{Pv^2} \right) - 2Pv \left(\frac{a}{Pv^2} \right) + const$$

$$h = (c_v + R)T + bP(1 + \varepsilon) - 2Pv\varepsilon + const$$

Considerando que $c_v = c_v^0$ e que $c_p^0 = c_v^0 + R$, obtém-se:

$$h = h_f + c_p^0 T + bP(1 + \varepsilon) - 2Pv\varepsilon \quad (5.27)$$

5.1.6 Velocidade do Som em Gases de VDW

A velocidade do som pode ser obtida a partir da Eq. (3.46), dada por:

$$c = \left[-\gamma v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{1/2}$$

Onde γ é a razão de calores específicos do gás de VDW. Diferenciando a equação de estado de VDW para $T = const$, tem-se:

$$\frac{d(P + a/v^2)}{(P + a/v^2)} + \frac{d(v-b)}{(v-b)} = 0 \Rightarrow \frac{dP - (2a/v^3)dv}{P + a/v^2} = -\frac{dv}{v-b}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{(P + a/v^2)}{v-b} + \frac{2a}{v^3} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Substituindo a derivada na expressão para a velocidade do som, tem-se:

$$c = \left[-\gamma v^2 \left(-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \right) \right]^{1/2} = \left[\gamma \left(\frac{v^2 RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v} \right) \right]^{1/2} \quad (5.28)$$

A velocidade do som também pode ser escrita em função da pressão:

$$c = \left[\frac{\gamma P v (1 + \varepsilon) v}{(v-b)} + \frac{2\gamma a}{v} \right]^{1/2} = (\gamma P v)^{1/2} \left[\frac{1 + \varepsilon}{1 - b^*} + 2\varepsilon \right]^{1/2} \quad (5.29)$$

$$\text{com } \gamma = \frac{\gamma^0 (1 + \varepsilon) - 2\varepsilon (1 - b^*)}{1 - \varepsilon + 2\varepsilon b^*}.$$

Assim pode-se verificar que $c_{VDW} > c_{NA} > c_{GP}$ para as mesmas condições de P e v .

5.2 Considerações e Equações Básicas

As considerações básicas para o estudo das ondas de combustão em gases de VDW são as mesmas que na teoria clássica para gases ideais, isto é, escoamento unidimensional e

permanente, com um sistema de referência fixado sobre a onda de combustão. Considera-se que as propriedades dos reagentes P_1, v_1, a_1, b_1, R_1 e γ_1 e dos produtos a_2, b_2, R_2 e γ_2^0 sejam conhecidos, assim como o calor q liberado pela reação química.

As equações fundamentais utilizadas são de continuidade, quantidade de movimento, energia e de estado aplicadas a gases de VDW que são a seguir:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \dot{m} \quad (5.30)$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (5.31)$$

$$h_1 + u_1^2/2 = h_2 + u_2^2/2 \quad (5.32)$$

$$(P_1 + a_1/v_1^2)(v_1 - b_1) = R_1 T_1 \quad (P_2 + a_2/v_2^2)(v_2 - b_2) = R_2 T_2 \quad (5.33)$$

Considerando as Eqs. (5.32) e (5.27) a equação de energia para um processo com liberação de calor q pode ser escrita como:

$$c_{P_1}^0 T_1 + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{P_2}^0 T_2 + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (5.34)$$

onde $q = h_{f,2} - h_{f,1}$ é o calor de combustão.

5.3 Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot em Gases de VDW

A reta de Rayleigh deduzida anteriormente, conserva sua validade já que ela foi obtida sem considerar equação de estado alguma e é:

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -m^2 \quad (5.35)$$

em forma adimensional é:

$$\frac{p-1}{v-1} = -\mu \quad (5.36)$$

Uma vez que $\mu = m^2 v_1 / P_1 = u_1^2 / P_1 v_1$ e $c_1^2 = \gamma_1 P_1 v_1 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - b_1^*} + 2\varepsilon_1 \right)$ então resulta que para

um gás de VDW, $\mu = \gamma_1 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - b_1^*} + 2\varepsilon_1 \right) M_1^2$ e $M_1^2 = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - b_1^*} + 2\varepsilon_1 \right)^{-1} \left(\frac{p-1}{1-v} \right)$ onde a

razão de calores específicos é dada por $\gamma_1 = \frac{\gamma_1^0 (1 + \varepsilon_1) - 2\varepsilon_1 (1 - b_1^*)}{1 - \varepsilon_1 + 2\varepsilon_1 b_1^*}$.

A curva de Hugoniot pode-se obter desenvolvendo a Eq. (5.33):

$$c_{P_1}^0 T_1 + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{P_2}^0 T_2 + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2 + \frac{u_2^2}{2}$$

O procedimento detalhado para achar a curva de Hugoniot se apresenta no Apêndice B.1, obtendo-se para os gases de VDW:

$$\left[p + \frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \left[v - \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] = \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \cdot \left[2\alpha + \frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*)\varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} - \frac{(\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*)}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \quad (5.37)$$

Esta equação corresponde a uma hipérbole se os parâmetros do estado final, ε_2 , b_2 e γ_2^0 forem admitidos constantes. Neste caso são obtidas as seguintes assíntotas vertical e horizontal, respectivamente:

$$v_0 = \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \quad p_0 = -\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2}$$

Valores iniciais para ε_2 , b_2 e γ_2^0 podem ser estimados a partir da solução de gases perfeitos com propriedades constantes apresentadas no Capítulo 3. Novos valores mais precisos podem ser então obtidos iterativamente.

Nas Figs. 5.1 e 5.2 apresentam-se as curvas de Hugoniot para gases de VDW, para diferentes valores da razão de calores específicos γ e do fluxo de calor adimensional α .

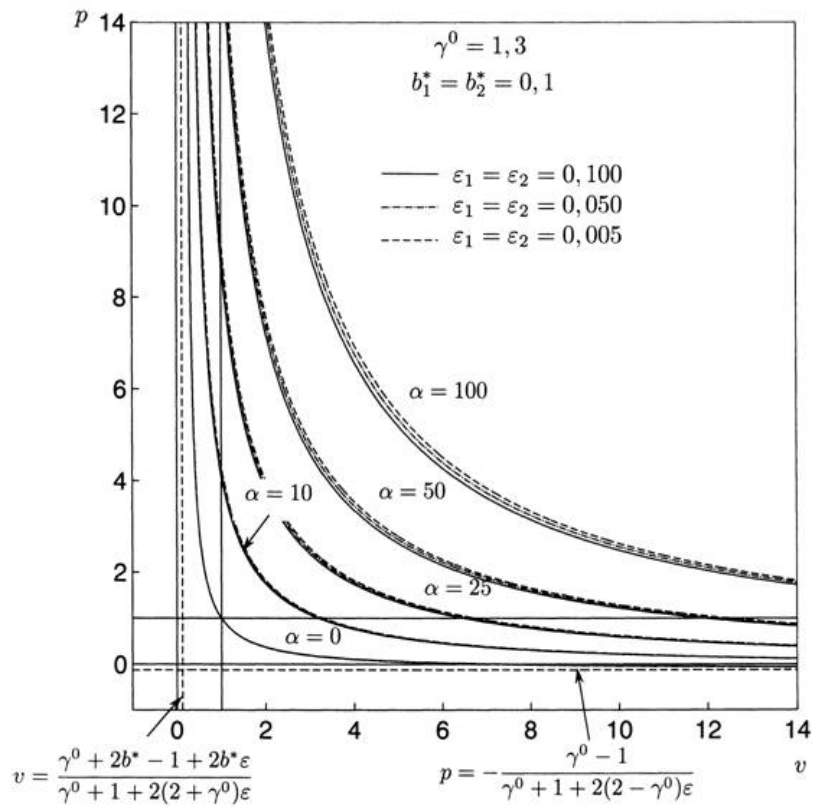


Figura 5.1 Curvas de Hugoniot para gases de VDW, com $\gamma^0 = 1,3$.

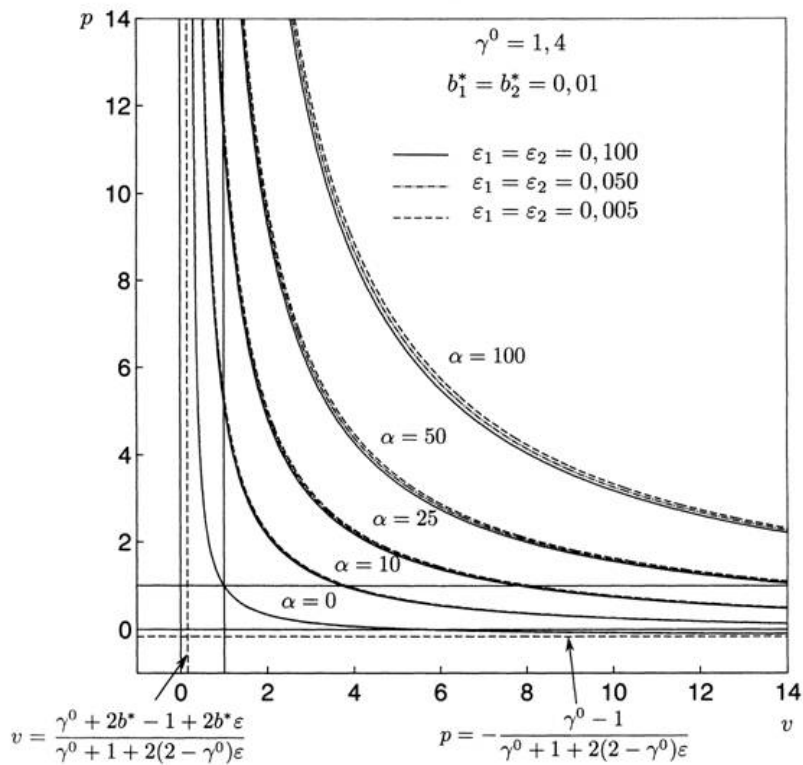


Figura 5.2 Curvas de Hugoniot para gases de VDW, com $\gamma^0 = 1,4$.

5.4 Propriedades nas Ondas de CJ Para Gases de VDW

As propriedades a serem determinadas são a razão de pressões P , a razão de volumes específicos v , a razão de temperaturas $T = T_2/T_1$ e os números de Mach M_1 e M_2 em função do calor liberado pela reação α . O desenvolvimento detalhado para achar estas propriedades se apresenta no Apêndice B.2, obtendo-se:

Razão de pressões:

$$p_{\pm} = \frac{b}{2a} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4ac}{b^2} \right)^{1/2} \right] \quad (5.38)$$

onde $a = (\gamma_2^0 + 1) \left[(1 - \gamma_2^0 \varepsilon_2) - (1 - \varepsilon_2) b_2^* \right] + 6\varepsilon_2 (1 - b_2^*)$

$$b = -(\gamma_2^0 - 1) \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2 \right] (2\alpha + X_1 - 1)$$

$$c = (\gamma_2^0 - 1) \left\{ \left[1 + (2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2 \right] (2\alpha + X_1) - (1 + \varepsilon_2) b_2^* \right\}$$

Razão de volumes específicos:

$$v_m = \frac{b}{2a} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4ac}{b^2} \right)^{1/2} \right] \quad (5.39)$$

onde $a = (\gamma_2^0 + 1) \gamma_2^0 (1 - 3\varepsilon_2) + 2(4\gamma_2^0 + 1) \varepsilon_2$,

$$b = -2b_2^* (\gamma_2^0 + 1) (1 - \varepsilon_2) - 12b_2^* \varepsilon_2 + \left[(\gamma_2^0 + 1) (1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2 \right] (\gamma_2^0 - 1) (2\alpha + X_1 + 1),$$

$$c = (\gamma_2^0 - 1) (2\alpha + X_1 + 1) \left[(\gamma_2^0 + b_2^*) (1 - \varepsilon_2) + 2(b_2^* + 1) \varepsilon_2 \right] - \left[\gamma_2^0 (\gamma_2^0 - 1) (1 - \varepsilon_2) + 2(\gamma_2^0 - 1) \varepsilon_2 \right]$$

e $X_1 = \left[\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*) \varepsilon_1 \right] / (\gamma_1^0 - 1)$, para as Eqs. (5.38) e (5.39).

Quando $\varepsilon_i = 0$, as Eqs. (5.38) e (5.39) transformam-se nas soluções para gases de NA:

$$p_{\pm} = \frac{(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1)}{2(1 - b_2^*)} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4(1 - b_2^*)(2\alpha + X - b_2^*)}{(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$v_m = \frac{[(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]}{2\gamma_2^0} \cdot \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\gamma_2^0(\gamma_2^0 - 1)[(\gamma_2^0 + b_2^*)(2\alpha + X + 1) - \gamma_2^0]}{(\gamma_2^0 + 1)[(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

com $X = (\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1)/(\gamma_1^0 - 1)$

A razão de temperaturas é:

$$T_{\pm} = \frac{R_1(1 + \varepsilon_2)(1 - b_2^*)}{R_2(1 + \varepsilon_1)(1 - b_1^*)} p_{\pm} v_{\pm} \quad (5.40)$$

Os números de Mach são:

$$M_{1\pm}^2 = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - b_1^*} + 2\varepsilon_1 \right)^{-1} \left(\frac{p_{\pm} - 1}{1 - v_{\pm}} \right) \text{ com } \gamma_1 = \frac{\gamma_1^0(1 + \varepsilon_1) - 2\varepsilon_1(1 - b_1^*)}{1 - \varepsilon_1 + 2\varepsilon_1 b_1^*} \quad (5.41)$$

ou

$$M_{1\pm}^2 = \frac{1 - \varepsilon_1 + 2\varepsilon_1 b_1^*}{\gamma_1^0(1 + \varepsilon_1) - 2\varepsilon_1(1 - b_1^*)} \left(\frac{1 - b_1^*}{1 + 3\varepsilon_1 - 2\varepsilon_1 b_1^*} \right) \left(\frac{p_{\pm} - 1}{1 - v_{\pm}} \right) \quad (5.42)$$

Nestas equações, o valor com sinal superior corresponde ao ponto da onda de detonação de CJ e o valor com sinal inferior ao ponto da onda de deflagração de CJ.

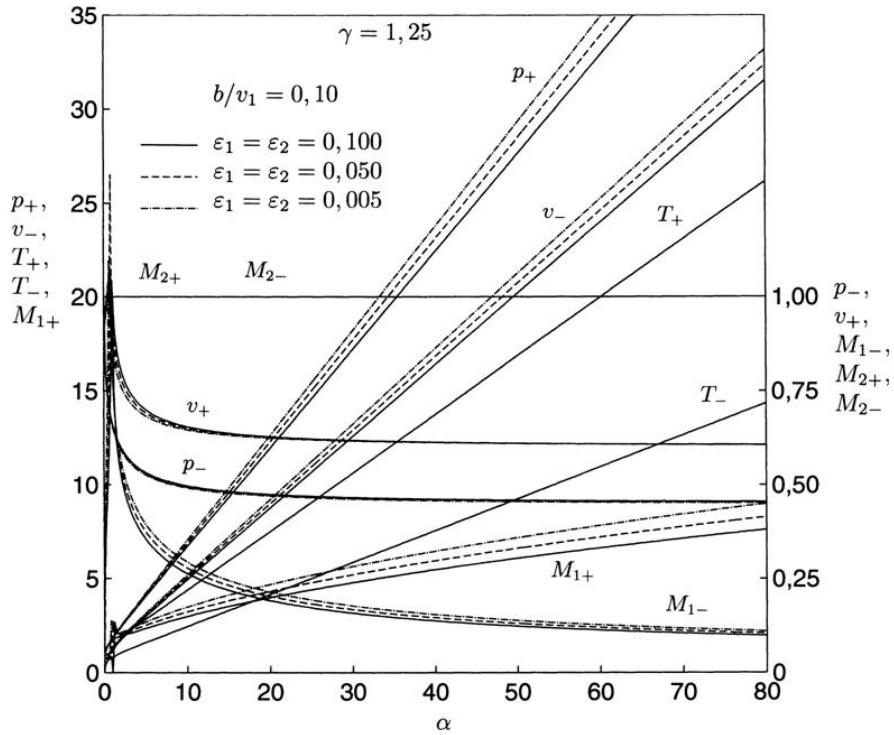


Figura 5.3 Propriedades das ondas de combustão para $b^* = 0,10 = const$, $\varepsilon_i = const$ e $\gamma^0 = 1,25$.

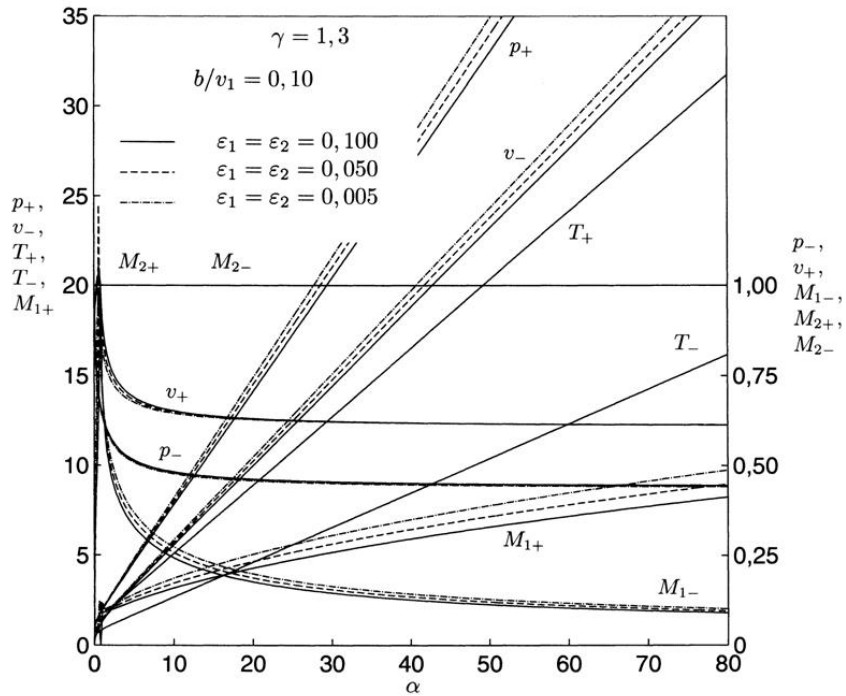


Figura 5.4 Propriedades das ondas de combustão para $b^* = 0,1 = const$, $\varepsilon_i = const$ e $\gamma^0 = 1,3$.

5.5 Propriedades de Estagnação para Gases de VDW

Condições de estagnação são obtidas quando o fluido em um dado ponto do escoamento tem sua velocidade reduzida a zero mediante um processo isentrópico. A equação da energia para um processo isentrópico em um gás de VDW pode ser escrita como:

$$c_v T_0 + P_0 v_0 - \frac{a}{v_0} = c_v T + Pv - \frac{a}{v} + \frac{u^2}{2} \quad (5.43)$$

$$c_v T_0 + P_0 v_0 (1 - \varepsilon_0) = c_v T + Pv(1 - \varepsilon) + \frac{u^2}{2} \quad (5.44)$$

onde $\varepsilon_0 = a/(P_0 v_0^2)$.

A velocidade do escoamento é dada por:

$$u^2 = M^2 c^2 = M^2 \gamma Pv \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - b^*} + 2\varepsilon \right) \quad (5.45)$$

Substituindo na Eq. (5.44), fica:

$$c_v T_0 + P_0 v_0 (1 - \varepsilon_0) = c_v T + Pv \left[1 - \varepsilon + M^2 \gamma \left(\frac{1}{2} \frac{1 + \varepsilon}{1 - b^*} + \varepsilon \right) \right] \quad (5.46)$$

Aplicando a equação de VDW para um ponto do escoamento e para sua condição de estagnação, fornece, respectivamente:

$$Pv(1 + \varepsilon)(1 - b^*) = RT \quad (5.47)$$

$$P_0 v_0 (1 + \varepsilon_0)(1 - b_0^*) = RT_0 \quad (5.48)$$

onde $b_0^* = b/v_0$.

Substituindo acima, dá:

$$c_v T_0 + RT_0 \frac{(1-\varepsilon_0)}{(1+\varepsilon_0)(1-b_0^*)} = c_v T + \frac{RT}{(1+\varepsilon)(1-b^*)} \left[1 - \varepsilon + M^2 \gamma \left(\frac{1}{2} \frac{1+\varepsilon}{1-b^*} + \varepsilon \right) \right]$$

$$\frac{T_0}{T} \left[1 + (\gamma_0 - 1) \frac{(1-\varepsilon_0)}{(1+\varepsilon_0)(1-b_0^*)} \right] = 1 + \frac{(\gamma_0 - 1)}{(1+\varepsilon)(1-b^*)} \left[1 - \varepsilon + M^2 \gamma \left(\frac{1}{2} \frac{1+\varepsilon}{1-b^*} + \varepsilon \right) \right]$$

Substituindo $\gamma = \frac{\gamma^0(1+\varepsilon) - 2\varepsilon(1-b^*)}{1-\varepsilon + 2\varepsilon b^*}$ na última equação, resulta finalmente:

$$\frac{T_0}{T} = \frac{1 + \frac{(\gamma_0 - 1)}{(1+\varepsilon)(1-b^*)} \left[1 - \varepsilon + \frac{\gamma^0(1+\varepsilon) - 2\varepsilon(1-b^*)}{2(1-\varepsilon + 2\varepsilon b^*)} \left(\frac{1+\varepsilon}{1-b^*} + 2\varepsilon \right) M^2 \right]}{1 + (\gamma_0 - 1) \frac{(1-\varepsilon_0)}{(1+\varepsilon_0)(1-b_0^*)}} \quad (5.49)$$

Pode-se notar que esta equação simplifica-se para o caso do gás ideal quando $\varepsilon = \varepsilon_0 = b = b_0^* = 0$. Esta equação pode ser aplicada a reagentes e produtos, usando-se os parâmetros respectivos.

A obtenção de b_0^* é feita do seguinte modo:

$$b_0^* = \frac{b}{v_0} = \frac{b}{v} \frac{v}{v_0} = b^* \frac{v}{v_0} \quad (5.50)$$

Substituindo a seguinte relação para processos isentrópicos deduzida anteriormente:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)^{\frac{R}{c_v}} \quad (5.51)$$

Fica:

$$\frac{1-b^*}{v_0/v-b^*} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{c_v}{R}} \Rightarrow \frac{v_0/v-b^*}{1-b^*} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{c_v}{R}}$$

$$\frac{v_0}{v} = b^* + (1-b^*) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-\frac{c_v}{R}} \quad (5.52)$$

Resultando:

$$b_0^* = \left[1 + \frac{1-b^*}{b^*} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-\frac{c_v}{R}} \right]^{-1} \quad (5.53)$$

O cálculo de ε_0 é feito a partir da outra relação deduzida anteriormente para processos isentrópicos:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{P_0 + a/v_0^2}{P + a/v^2} \right)^{\frac{R}{R+c_v}} \Rightarrow \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{R+c_v}{R}} = \frac{P_0}{P} \left(\frac{1+\varepsilon_0^2}{1+\varepsilon^2} \right) \quad (5.54)$$

$$\frac{P_0}{P} = \left(\frac{1+\varepsilon^2}{1+\varepsilon_0^2} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{R+c_v}{R}} \quad (5.55)$$

Tem-se que

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{P_0}{P} \frac{v_0^2}{v^2} = \left(\frac{1+\varepsilon^2}{1+\varepsilon_0^2} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{R+c_v}{R}} \left[b^* + (1-b^*) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-\frac{c_v}{R}} \right]^2 \quad (5.56)$$

Fornecendo a seguinte relação:

$$\frac{1+\varepsilon_0^2}{\varepsilon_0} = \frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{R+c_v}{R}} \left[b^* + (1-b^*) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-\frac{c_v}{R}} \right]^2 \quad (5.57)$$

A determinação das condições de estagnação é feita seguindo a sequência:

- i) Dados: ε , b^* , γ_0 e M
- ii) Estimar T_0/T para gás perfeito e calcular ε_0 e b_0^* usando as Eqs. (5.53) e (5.57);
- iii) Com ε_0 e b_0^* calculados em ii) resolver Eq. (5.49) e determinar T_0/T ;

- iv) Com T_0/T recalcular ε_0 e b_0^* usando as Eqs. (5.53) e (5.57);
- v) Voltar ao passo iii) até que T_0/T varie menos que 0,1 %;
- vi) Calcular P_0/P usando a Eq. (5.55).

A Figura 5.5 mostra os efeitos de M , b e ε sobre as condições de estagnação de gases de VDW.

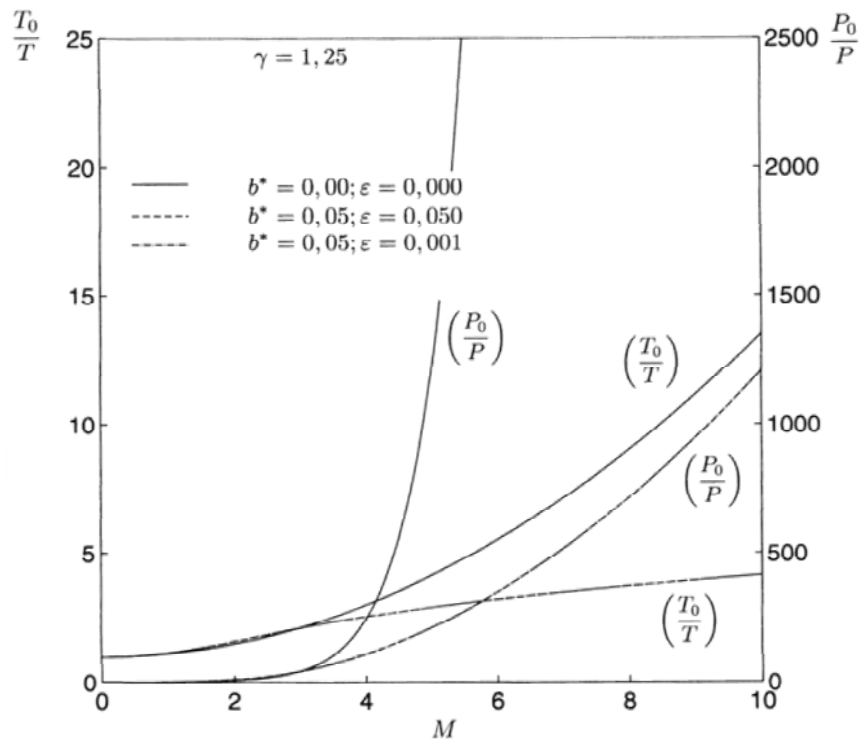


Figura 5.5 Propriedades de estagnação para gases de VDW para $b^* = const$, $\varepsilon_i = const$ e $\gamma^0 = 1,25$.

Pode-se verificar na Fig. 5.5 que a influência do coeficiente de forças intermoleculares na faixa considerada é mínima, já que ao diminuir ela em uma ordem de grandeza a variação obtida pela influencia de ε é imperceptível. Quando o número de Mach aumenta a energia cinética das moléculas e as temperaturas de estagnação aumentam e são excitados outros modos de energia das moléculas (rotacional e vibracional) o que provoca uma influência fraca das forças intermoleculares. Para baixos valores de M (na faixa de 0 até aproximadamente 3) a influência do coeficiente de forças moleculares é pequena. A figura apresentada não verifica a influência de γ que pode ser significativa.

6 ANÁLISE E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentadas discussões sobre os resultados obtidos nos capítulos anteriores para gases de NA e VDW, analisando-se os efeitos de variações nos parâmetros γ , α , a e b sobre as curvas de Hugoniot e as propriedades das ondas de combustão de CJ .

Na seção final apresenta-se uma aplicação dos modelos desenvolvidos numa análise da queima de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar e numa análise da influência da pressão inicial sobre a velocidade de detonação de uma mistura de propano com ar diluído, comparando-se com resultados experimentais.

6.1 Influência de Variações na Razão de Calores Específicos, $\gamma = const$

A influência de γ no diagrama de Hugoniot nos gases de NA e VDW é similar à observada nas ondas de combustão em gases perfeitos. Para melhor mostrar a influência da razão dos calores específicos, γ , consideram-se os demais parâmetros das Equações de NA e VDW nulos, isto é, $a = b = 0$, isto é, apresentam-se os resultados para o caso de gás perfeito.

Para uma mesma quantidade de calor liberado α , quanto maior é o valor de γ mais o vértice da hipérbole correspondente se afasta do seu centro, conforme se pode observar na Fig. 6.1, onde se apresentam as curvas de Hugoniot para valores de $\gamma = 1,2$ e $\gamma = 1,3$. A razão de calores específicos é dada por $\gamma = (n+2)/n$ onde n é o número de graus de liberdade da molécula do gás. Quanto maior n (gases com moléculas grandes) menor será γ e maior c_p permitindo que a molécula armazene mais energia e o gás tenha menor expansão causada pelo calor liberado pela reação.

A curva de Hugoniot apresenta uma assíntota vertical em $v = (\gamma-1)/(\gamma+1)$ e outra assíntota horizontal em $p = -(\gamma-1)/(\gamma+1)$. Como para um gás dado o valor de γ é constante então estas assíntotas são fixas.

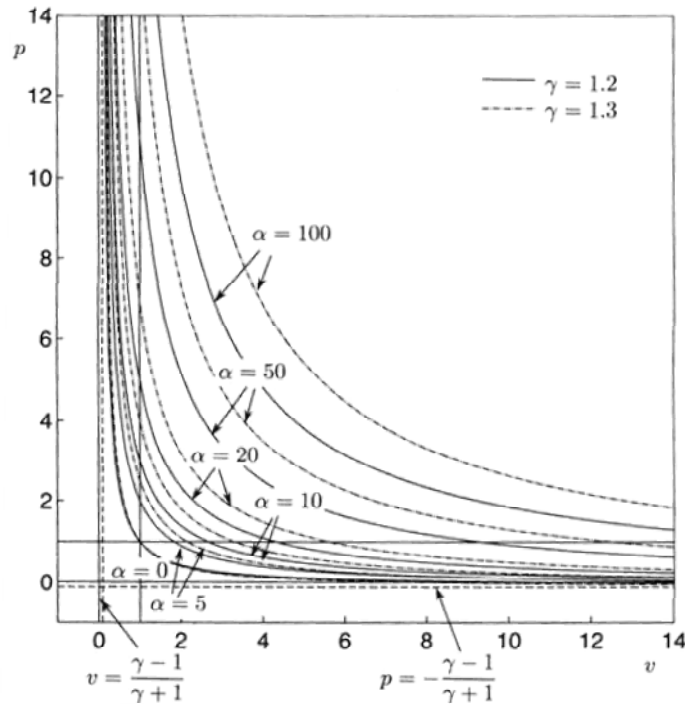


Figura 6.1 Influência da razão de calores específicos γ nas curvas de Hugoniot para gases perfeitos, de NA ($b = 0$) e de VDW ($a = b = 0$).

A influência de γ nas propriedades das ondas de CJ pode ser observada na Fig. 6.2. Nas ondas de detonação de CJ, ao aumentar γ as razões de pressão, p_+ , de temperatura, T_+ , e o número de Mach, M_{1+} , aumentam, enquanto a razão do volume específico, v_+ , apresenta um comportamento particular, já que inicialmente ele diminui até certo valor α , para logo inverter sua tendência. Para as ondas de deflagração de CJ, a razão de pressões p_- e o número de Mach M_{1-} diminuem, enquanto as razões de volume específico v_- e temperatura T_- aumentam quando γ aumenta. A mesma explicação anterior para a curva de Hugoniot é válida: a razão de calores específicos é dada por $\gamma = (n+2)/n$ onde n é o número de graus de liberdade da molécula do gás. Quanto maior n (gases com moléculas grandes) menor será γ e maior c_p permitindo que a molécula armazene mais energia e o gás tenha menor expansão causada pelo calor liberado pela reação. Notar que o número M_2 permanece invariável tanto para detonações quanto para deflagrações, o que é uma das hipóteses de CJ.

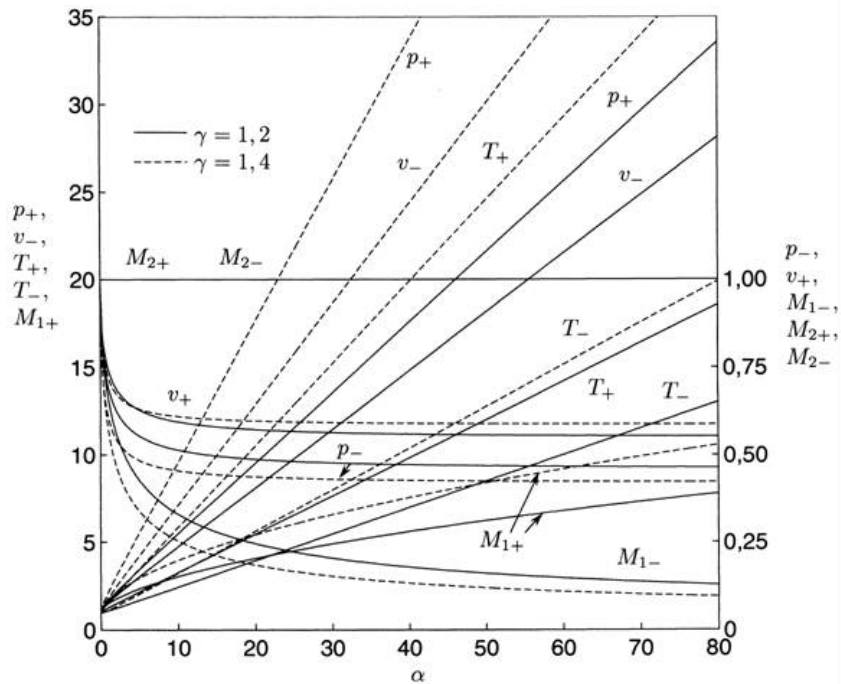


Figura 6.2 Influência de γ nas propriedades das ondas de combustão para gases perfeitos, de NA ($b = 0$) e de VDW ($a = b = 0$).

6.2 Influência de Variações no Covolume b

A seguir se analisa a influência do covolume b sobre as curvas de Hugoniot e sobre as propriedades das ondas de combustão, para diversos casos possíveis.

6.2.1 Caso $b_1 = b_2 = 0$ e $\gamma = const.$

Quando os covolumes $b_1 = b_2 = 0$ e $\gamma = const.$, então o covolume relativo $b_i^* = 0$ e o gás de NA comporta-se como um gás perfeito. Este caso foi descrito no item 6.1. O diagrama de Hugoniot e as propriedades das ondas de CJ são mostrados nas Figs. 6.1 e 6.2 e são idênticas às curvas obtidas por Williams (2005).

6.2.2 Caso $b_1 = b_2 = const.$ e Diferente de Zero e $\gamma = const.$

Quando $b_i^* \neq 0$ e com um determinado valor de α , observa-se que os ramos da hipérbole de Hugoniot para diferentes valores de covolume apresentam um ponto de cruzamento, e quando o valor de b aumenta, o ramo superior afasta-se para a esquerda e o ramo inferior afasta-se ligeiramente para acima, segundo o observado na Fig. 6.3.

Também se observa que o vértice da curva de Hugoniot se afasta mais do seu centro quando o valor de covolume diminui. As hipérbolas apresentam duas assíntotas, a assíntota horizontal $p = -(\gamma - 1)/(\gamma + 1)$ é fixa ao igual que nos gases perfeitos e só depende do valor de γ , entanto que a assíntota horizontal situa-se em $v = (\gamma + 2b^* - 1)/(\gamma + 1)$ dependendo do valor do covolume relativo b/v_1 .

Observar que o aumento em b implica em menor o volume de expansão possível, especialmente com grandes pressões ou pequenos volumes específicos.

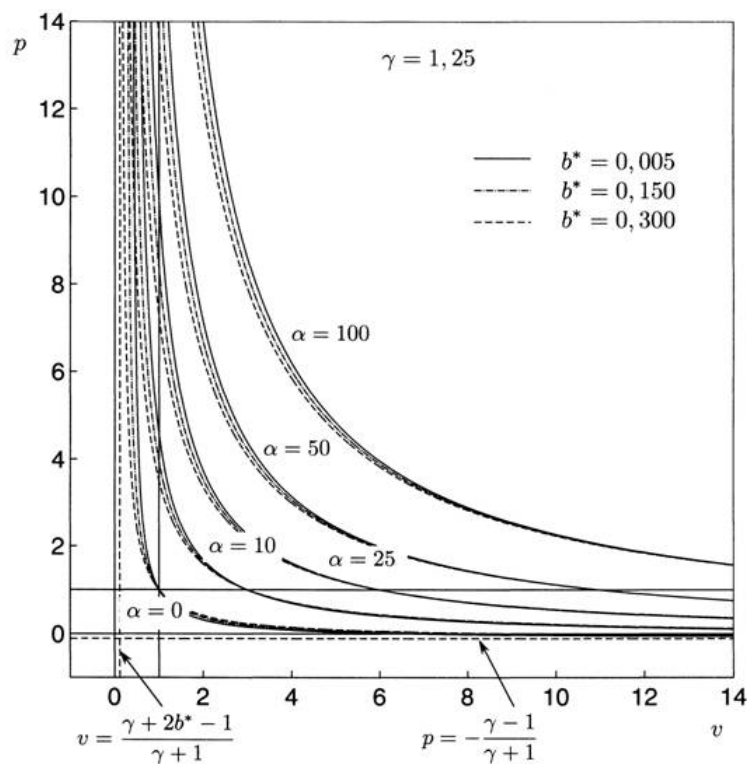


Figura 6.3 Curvas de Hugoniot para o caso $b_i = b = const$ e $\gamma = const$

No caso que $b_i \neq 0$, de acordo com as Eqs. (4.14) e (4.15) a velocidade do som em um gás de NA aumenta à medida que o covolume aumenta. A velocidade do som de um gás de NA é maior que a velocidade do som em um gás perfeito com as mesmas propriedades e nas mesmas condições termodinâmicas. Quando b aumenta a velocidade do som aumenta porque há menor espaço livre entre as moléculas.

Por outro lado, ao aumentar o valor do covolume, as propriedades de estagnação T_0 e P_0 diminuem, considerando-se as mesmas condições de T e P , devido que a velocidade do

som em gases de NA é maior que em gases perfeitos, fazendo que o número de Mach em gases de NA seja menor comparado com o número de Mach para gases perfeitos.

Para as propriedades das ondas de detonação, para um valor dado de calor liberado α , da Fig. 6.4 observa-se que todas as propriedades (razão de pressão p_+ , razão de temperatura T_+ , razão de volume específico v_+ e número de Mach dos reagentes M_{1+}) sofrem um incremento quando b aumenta. Isto é devido a que quando b é maior, as moléculas são maiores o que lês permite armazenar mais energia, γ e menor e c_p aumenta elevando a temperatura do gás. A menor expansão do gás incrementa a pressão e para compensar o incremento de temperatura e pressão, o volume específico deve aumentar.

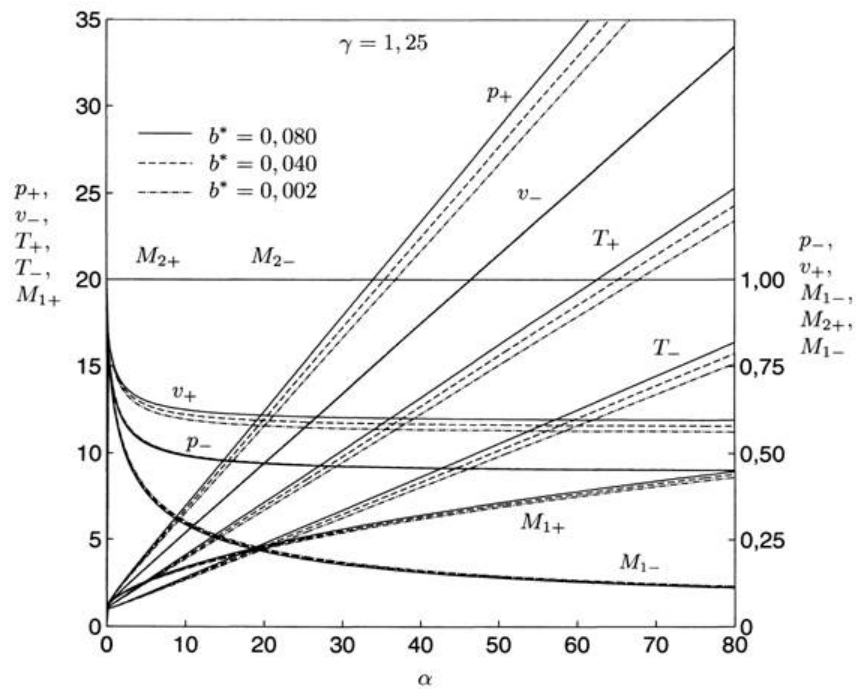


Figura 6.4 Propriedades das ondas de combustão para o caso $\gamma = const$ e $b = const$.

Para as deflagrações observa-se um incremento substancial na razão de temperatura T_- , também devido a que as moléculas são maiores e armazenam maior energia, uma diminuição menor para a razão de pressão p_- devido ao efeito de expansão causado pela deflagração, o número de Mach dos reagentes M_{1-} diminui devido ao menor espaço entre as moléculas que permite uma maior velocidade do som, enquanto para a razão de

volume específico v_- a diminuição e quase imperceptível devido a que o volume expandido é muito maior que o covolume.

6.2.3 Caso $b_2 < b_1$, Diferentes de Zero e γ Constante

A Fig. 6.5 apresenta o comportamento das curvas de Hugoniot nestas condições. Para um mesmo valor de α e valor fixo de b_1 , observa-se que maiores valores de covolume b_2 provocam um afastamento para a direita devido a que nas detonações, a onda de choque provoca um aumento da temperatura e de pressão e diminuição do volume específico, porém quando b_2 aumenta o volume de expansão é menor e o ramo se afasta para a direita. Para o caso das deflagrações, teoricamente tem-se uma onda de expansão, então o aumento do volume específico é muito maior pelo que a influencia do covolume é mínimo provocando um aumento imperceptível no volume específico.

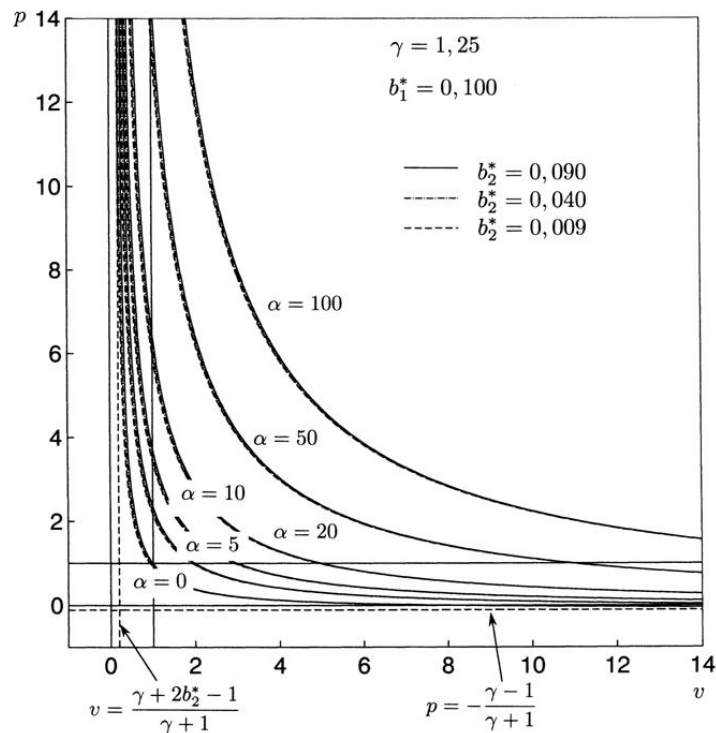


Figura 6.5 Curvas de Hugoniot para o caso $b_2 < b_1$, diferente de zero e $\gamma = const.$

A curva de Hugoniot tem duas assíntotas, a assíntota horizontal só depende da razão do calor específico dos produtos e é constante, entanto que a assíntota vertical depende do calor específico e do covolume e não permanece constante.

O comportamento das propriedades das ondas de detonação é variado, observando-se que ao aumentar o covolume b_2 a razão de volume específico v_+ e a razão de pressão aumentam, entanto que a temperatura tem um aumento quase imperceptível. Isto é devido a que nas detonações, para um dado volume de expansão dos gases, um maior covolume provoca uma menor expansão do gás e incrementa a pressão. Como b_1 é maior que b_2 então a constante do gás R_1 e menor que R_2 , o que compensa a variação das razões de pressão e volume específico mantendo quase invariável a razão de temperatura. A maior expansão dos gases gera um maior espaço entre as moléculas, diminui a velocidade do som e aumenta o número de Mach (Ver Figura 6.6).

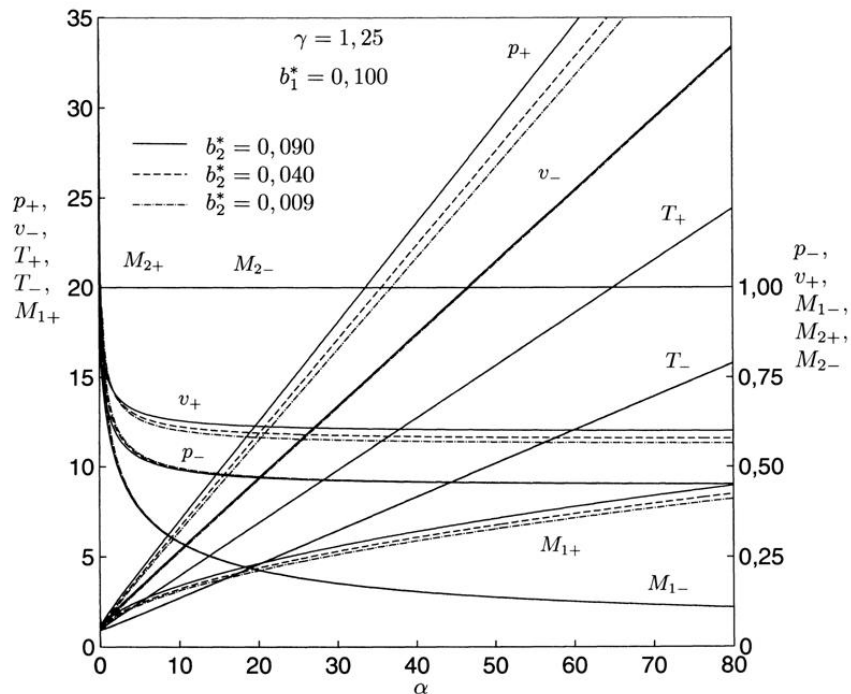


Figura 6.6 Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_2 < b_1$ e $\gamma = const.$

No caso das deflagrações, o covolume b_2 tem uma influencia mínima devido a uma maior expansão dos gases notando-se que a razão de o volume específico $v.$ permanece quase invariável; a razão de pressão $p.$ diminui devido à maior expansão dos gases entanto que a razão de temperatura $T.$ apresenta uma variação quase imperceptível devidos as mudanças mínimas de razão de pressão e de volume específico. O número de Mach dos reagentes M_{1-} , diminuí devido a que o incremento de b_2 gera uma menor

expansão dos gases favorecendo o aumento da velocidade do som, que por sua vez provoca uma diminuição do número M_1 . (ver Figura 6.6).

6.2.4 Caso $b_2 > b_1$ e Diferente de Zero e γ Constante

Neste caso as moléculas dos produtos são maiores e quando b_2 aumenta, a expansão dos gases diminui aumentando a pressão, provocando que os ramos das detonações com um mesmo valor de α , se afastem para a direita. Nos ramos das deflagrações observa-se que a influencia da variação do covolume b_2 é mínima e atenuada pela grande expansão dos gases, permanecendo estes ramos quase invariáveis, segundo o mostrado na Fig. 6.7.

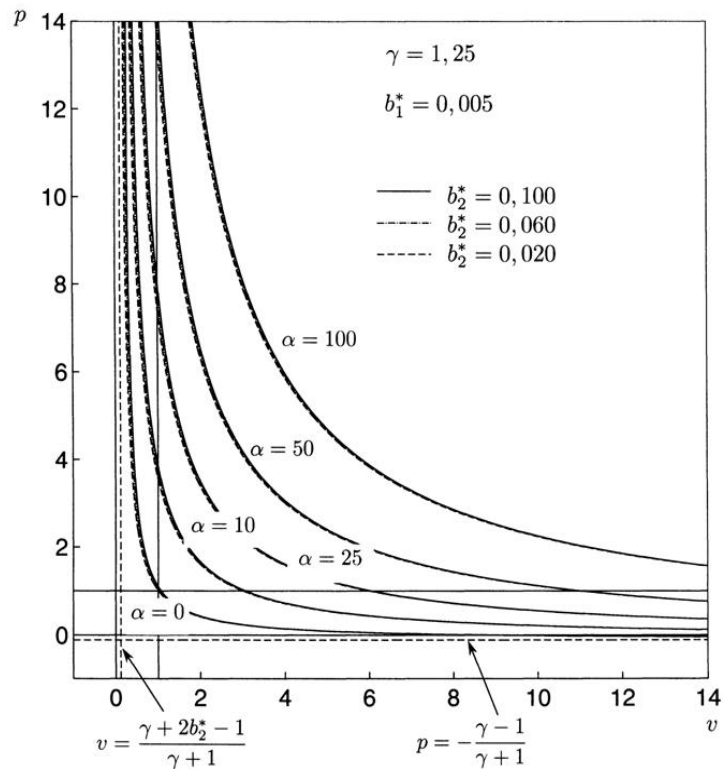


Figura 6.7 Curvas de Hugoniot para o caso $b_2 > b_1$ e $\gamma = const.$

Observa-se que para um mesmo valor de α , as propriedades das ondas de detonação (razão de pressão p_+ , a razão de volume específico v_+ e o número de Mach dos reagentes M_{1+}) aumentam ao aumentar o valor de covolume b_2 . Ao ser as moléculas maiores a expansão do gás é menor o que incrementa a pressão. A razão de temperatura T_+ permanece quase invariável, devido a que os reagentes têm maior covolume que os produtos, entanto que a constante do gás R dos reagentes é menor que dos produtos

moléculas dos produtos, a razão R_1/R_2 compensa a variação da razão de pressão e volume específico pelo que T_+ fica quase invariável. O aumento do volume específico gera maiores espaços entre as moléculas, diminui a velocidade do som e um incremento do número de Mach (ver Figura 6.8).

Para as deflagrações observa-se um que o aumento da razão de volume específico atenua a influencia do covolume b_2 , pelo que v_+ diminui imperceptivelmente, gerando que a razão de pressão p_+ varie mais perceptível para pequenos valores de α para logo atenuar esta variação; a razão R_1/R_2 compensa a variação da razão de pressão e volume específico pelo que T_+ fica quase invariável. Maiores valores de covolume diminuem a expansão do gás aumentando a velocidade do som e diminuindo o número de Mach (ver Figura 6.8)

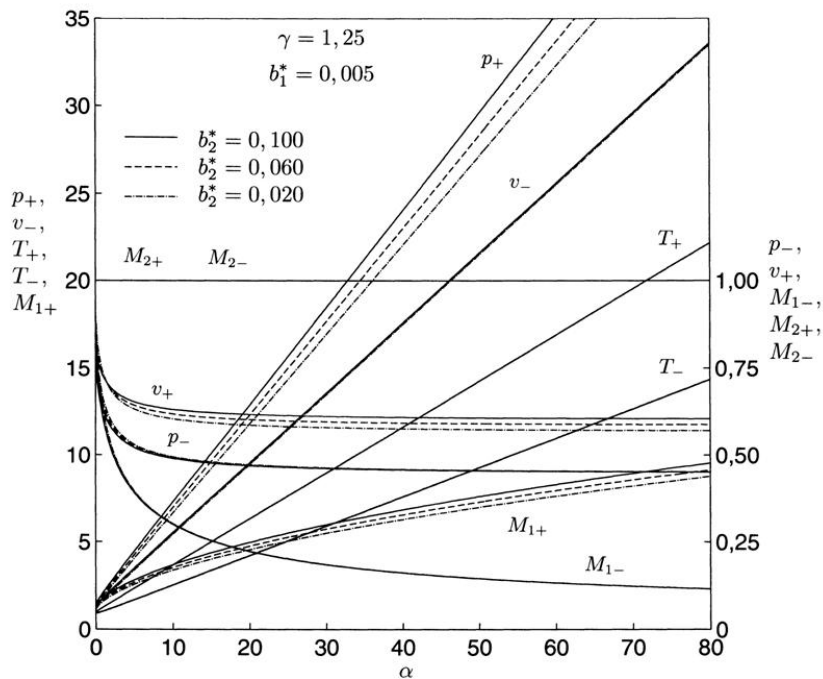


Figura 6.8 Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_1 < b_2$ e $\gamma = const.$

6.2.5 Caso $b_1 < b_2$ e diferente de zero, γ e R diferentes para reagentes e produtos.

Para este caso, a curva de Hugoniot foi obtida a partir de uma suposta reação de reagentes com propriedades $\gamma_1 = 1,35$ e produtos $\gamma_2 = 1,25$, sendo as constantes dos gases

de reagentes $R_1 = 274 \text{ J/kmol-K}$ e dos produtos $R_2 = 290 \text{ J/kmol-K}$. A Figura 6.9 apresenta os resultados para a curva de Hugoniot obtidos nestas condições, onde se observa que o aumento de covolume b_1 e b_2 afasta para a direita o ramo das detonações diminuindo a expansão dos gases e aumentando a pressão, entanto que no ramo das deflagrações, a maior expansão do gás atenua a influencia do covolume. Deve-se notar que as assíntotas só dependem das propriedades dos produtos (b_2 e γ_2) variando de posição ao variar estas propriedades, como se apresenta na Figura 6.9.

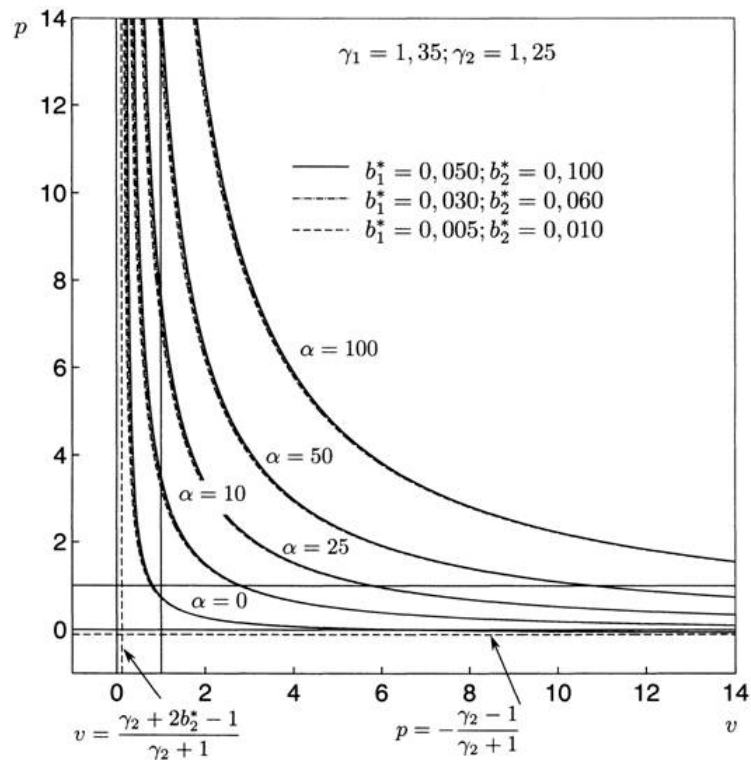


Figura 6.9 Curvas de Hugoniot para o caso $b_1 \neq b_2$ e $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

A Fig. 6.10 apresenta a variação das propriedades das ondas de combustão, notando-se que para o caso das detonações, para um mesmo valor dado de α , as razões de pressão p_+ , de volume específico v_+ e de temperatura T_+ assim como o número de Mach dos reagentes M_{1+} aumentam à medida que os valores de covolume aumentam. A menor expansão do gás incrementa a pressão e para compensar o incremento de pressão e volume específico, a temperatura deve aumentar. Um maior volume específico gera maiores espaços entre as moléculas pelo que a velocidade do som diminui aumentando o número de Mach (ver Figura 6.10)

Para o caso das deflagrações, a expansão do gás é muito maior o que atenua a influencia do covolume, ficando a razão do volume específico v . quase invariável, entanto que a razão de pressão diminui perceptivelmente até determinado valor de α a causa da expansão do gás, para logo atenuar esta variação. A razão de temperatura T . do gás se eleva dado que as moléculas são maiores e armazenam maior energia. Ao aumentar o covolume a velocidade do som aumenta ao diminuir a expansão do gás o que provoca uma diminuição do número de Mach M_1 . (ver Figura 6.10).

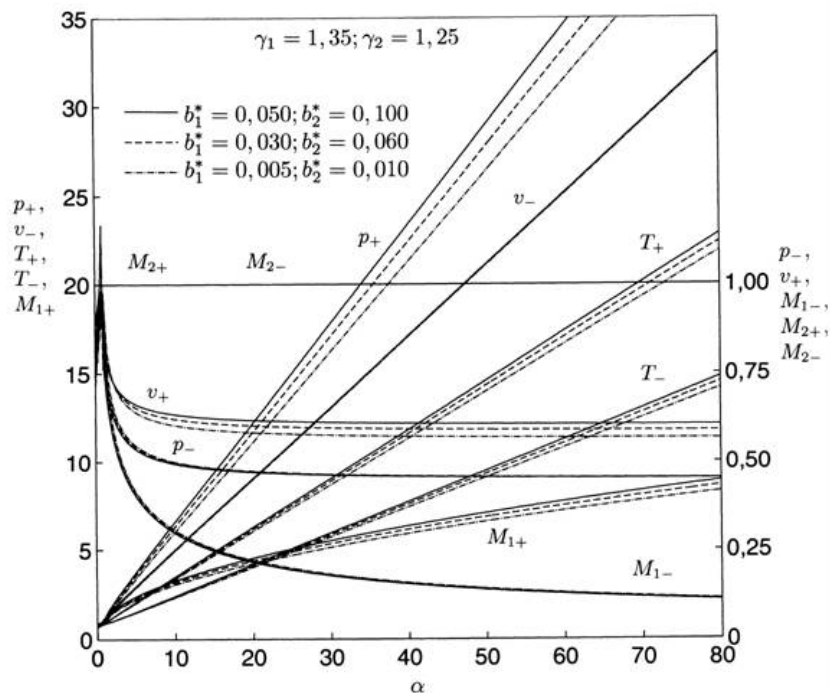


Figura 6.10 Propriedades das ondas de combustão para o caso $b_1 \neq b_2$ e $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

Nesta gráfica nota-se uma inconsistência para pequenos valores de Mach o que esta associada a uma quantidade de calor mínima α_{\min} necessária para transformar os reagentes em produtos.

6.3 Influência do Coeficiente de Forças Intermoleculares a

A influência do coeficiente de forças intermoleculares a se realiza através do coeficiente adimensional de forças intermoleculares $\varepsilon = a/Pv^2$ e considerando $b_i^* = 0$, Isto permite

uma melhor apreciação das variações na curva de Hugoniot e nas propriedades das ondas de combustão.

À medida que o coeficiente adimensional ε diminui o ramo das detonações da hipérbole de Hugoniot se afasta levemente para a direita, diminuindo a razão de pressão p e aumentando a razão de volume específico v . Isto se deve a que nas detonações as pressões são grandes, as forças moleculares são fracas, aumentando a expansão do gás. Para o caso das deflagrações, as pressões são baixas e a influencia das forças moleculares não é desprezível provocando um aumento na expansão do gás e um incremento na pressão, levando o ramo das deflagrações para acima, de forma apresentada na Figura 6.11.

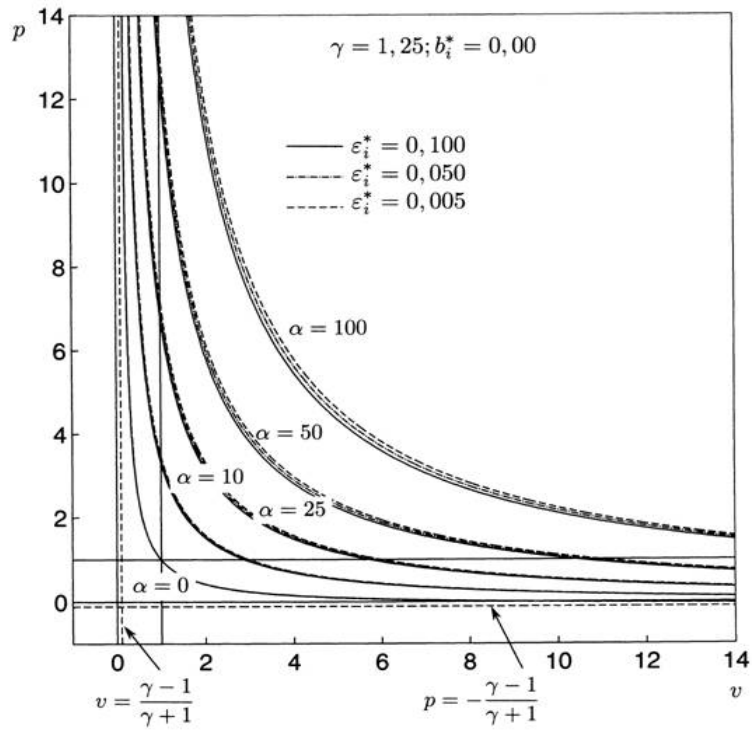


Figura 6.11 Curvas de Hugoniot para o caso $\varepsilon = const$ e $\gamma = const$.

A variação das propriedades das ondas de combustão devido à influência do coeficiente de forças intermoleculares se apresenta na Fig. 6.12, onde se pode observar que para as ondas de detonação, com uma mesma quantidade de calor α , ao aumentar ε , a razão de pressão p_+ e o número de Mach M_{1+} aumentam, entanto que a razão de volume específico v_+ e a razão de temperatura T_+ diminuem imperceptivelmente. Isto se deve a

que o aumento do coeficiente ε conduz a uma diminuição da razão de pressão p_+ já que o forte efeito das forças moleculares de atração contraria as forças de pressão diminuindo-as, provocando uma menor expansão do gás e da temperatura. A menor expansão do gás é causa de uma maior velocidade do som e uma diminuição no número de Mach (ver Figura 6.12)

No caso das deflagrações, observa-se uma diminuição da razão de volume específico v_+ , a razão de pressão p_+ e de o número de Mach M_{1-} , entanto que a razão de temperatura T_+ não sofre cambio perceptível. Ao ser maiores as forças de atração diminuem a pressão e a expansão dos gases, gerando espaços menores entre as moléculas o que provoca um aumento da velocidade do som e redução do número de Mach (ver Figura 6.12).

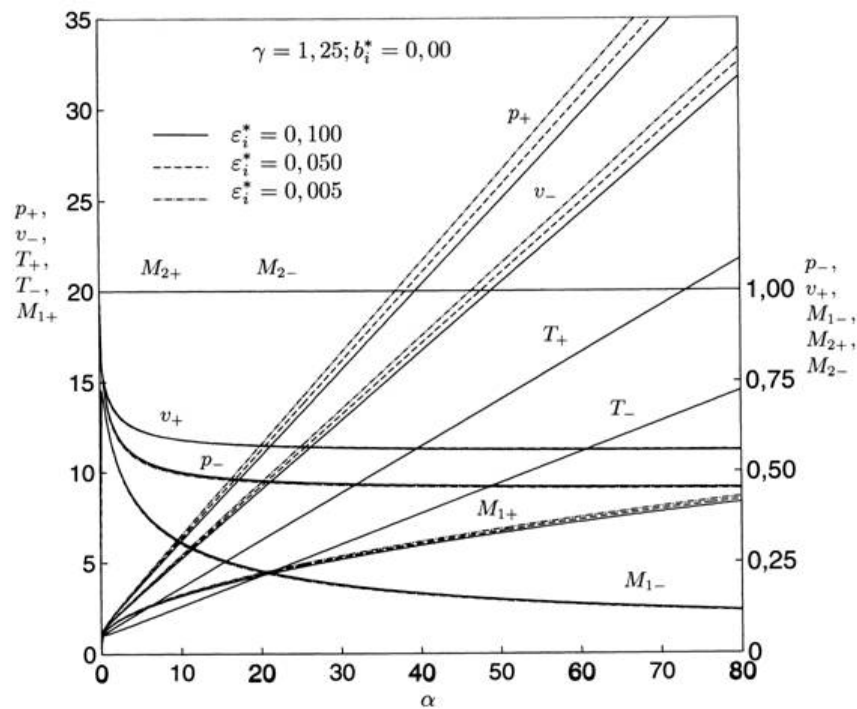


Figura 6.12 Propriedades das ondas de combustão para o caso $\varepsilon = const$ e $\gamma = const$.

O coeficiente de forças intermoleculares a pode ser relativamente grande e o termo corretivo de pressão na equação de VDW ainda ser pequeno, mais ainda nas deflagrações em que as pressões esperadas são muito altas comparadas com as pressões iniciais, isto é, o coeficiente adimensional ε é ainda menor comparado com o termo adimensional de

covolume b^* . Porém, em balística, geralmente é considerada a influência do covolume, enquanto o coeficiente de forças intermoleculares é desprezado.

6.4 Influência do Calor Liberado α

Das Figs. 6.1, 6.3, 6.5, 6.7 e 6.9, se pode observar que ao aumentar α o vértice da curva de Hugoniot se afasta mais do seu centro o que provoca o aumento das razões de pressões e das razões de volume específico. O quadrado da distância entre o centro e o vértice da hipérbole é proporcional ao calor liberado pela reação e razão de calores específicos γ , quanto maior é o calor liberado pela reação maior é a temperatura e γ , o que afasta a hipérbole de seu centro.

Por outro lado, em ondas de detonação, o incremento de α eleva a razão de pressões p_+ , a razão de temperatura T_+ e o número M_{1+} , enquanto a razão do volume específico v_+ inicialmente apresenta uma diminuição drástica até um valor α dado para logo permanecer atenuar esta diminuição. Para as ondas de deflagração, o incremento de α eleva a razão de volume específico v_- e a razão de temperatura T_- , enquanto a razão de pressões p_- apresenta uma diminuição drástica até um valor α dado para logo permanecer quase invariável; o que também se observa para o número M_{1+} , o qual inicialmente diminui drasticamente ao aumentar α para logo atenuar sua diminuição, o que se pode observar das Figs. 6.2, 6.4, 6.6, 6.8 e 6.10.

De outro lado, as figuras citadas no parágrafo anterior confirmam que para o caso de uma reação, onde são consideradas as propriedades dos reagentes e de produtos é necessário uma quantidade de calor mínima α_{\min} que permita mudar as propriedades dos reagentes para as de os produtos, já que espontaneamente não pode-se realizar esta variação das propriedades. No caso de gases de NA, esta quantidade de calor adimensional mínima depende das propriedades dos reagentes γ_1 , b_1 e de os produtos γ_2 , b_2 e pode ser achada ao fazer o discriminante da Eq. (4.25) igual a zero, o que fornece:

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{\gamma_2 - 1} \left(\frac{b_2^* - b_1^*}{1 - b_1^*} \right) - \frac{1}{\gamma_1 - 1} \quad (6.1)$$

Para o caso de gases de VDW também existe uma quantidade de calor mínimo necessária para transformar as propriedades dos reagentes para as propriedades dos produtos. Em forma análoga aos gases de NA, esta quantidade mínima de calor vai a depender do covolume, além das forças intermoleculares.

A influência do coeficiente de forças intermoleculares nos parâmetros de estagnação é muito pequena como se observa da Fig. 5.5.

6.5 Exemplo de Cálculo das Ondas de Combustão em uma Mistura Estequiométrica de n-Octano Queimando em Ar

Como exemplo de aplicação das expressões obtidas, mostram-se resultados para a queima estequiométrica de n-octano e ar. Os detalhes dos cálculos são apresentados no Apêndice C.

Os parâmetros utilizados para cálculo foram obtidos considerando três casos:

- i) γ, c_P, R, a e b obtidos dos reagentes;
- ii) γ, c_P, R, a e b obtidos dos produtos;
- iii) γ, c_P, R, a e b médios dos reagentes e produtos.

Os resultados se apresentam nas Tabelas 6.1 e 6.2 e são comparados aos resultados de simulações feitas com o programa NASA CEA 2004 que considera a queima em equilíbrio químico de gases perfeitos, com parâmetros distintos dos produtos e reagentes e a dissociação dos produtos da combustão. O programa tem um banco de dados com as propriedades termodinâmicas e de transporte de mais de 2000 espécies individuais.

Tabela 6.1 Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases perfeitos e de Noble-Abel

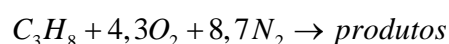
Propriedade	GASES IDEAIS			GASES DE NOBLE ABEL		
	reagentes	produtos	reag. e prod.	reagentes	produtos	reag. e prod.
Pressão det. (MPa)	2,5675	1,7772	1,727	2,5675	1,865	1,8066
vol. Especif. det. (m ³ /kg)	0,47227	0,45839	0,45903	0,51913	0,52265	0,523
Temperatura det. (K)	4413,5	2965,2	2727,6	4412,7	3017,4	3008,9
Pressão def. (MPa)	0,044439	0,04712	0,043445	0,0444	0,04704	0,047095
vol. Especif. def. (m ³ /kg)	15,364	11,5345	11,256	15,411	11,635	11,277
Temperatura def. (K)	2485,1	1992,5	1682,5	2485,1	2086,8	2024,5

Tabela 6.2 Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases de Van der Waals.

Propriedade	GASES DE VAN DER WALLS			CEA NASA
	reagentes	produtos	reag. e prod.	
Pressão det. (MPa)	2,5756	1,8837	1,84598	1,89001
vol. Especif. det. (m ³ /kg)	0,5192	0,53197	0,52773	0,55184
Temperatura det. (K)	4600,75	3388,6	2977,6	2830,72
Pressão def. (MPa)	0,04441	0,04697	0,04696	
vol. Especif. def. (m ³ /kg)	15,445	11,7254	11,4746	
Temperatura def. (K)	2360	1894,87	1660	

6.6 Efeito da Pressão Inicial sobre a Queima de Propano e Ar diluído

Foi realizado um estudo do efeito da pressão inicial sobre a velocidade de detonação de mistura de propano e ar diluído, utilizando as expressões obtidas neste trabalho e comparando-as com dados experimentais. A seguinte reação foi considerada:



Os resultados, calculados com as expressões achadas para gases de NA e de VDW considerando as propriedades dos produtos, são apresentados na Figura 6.13.

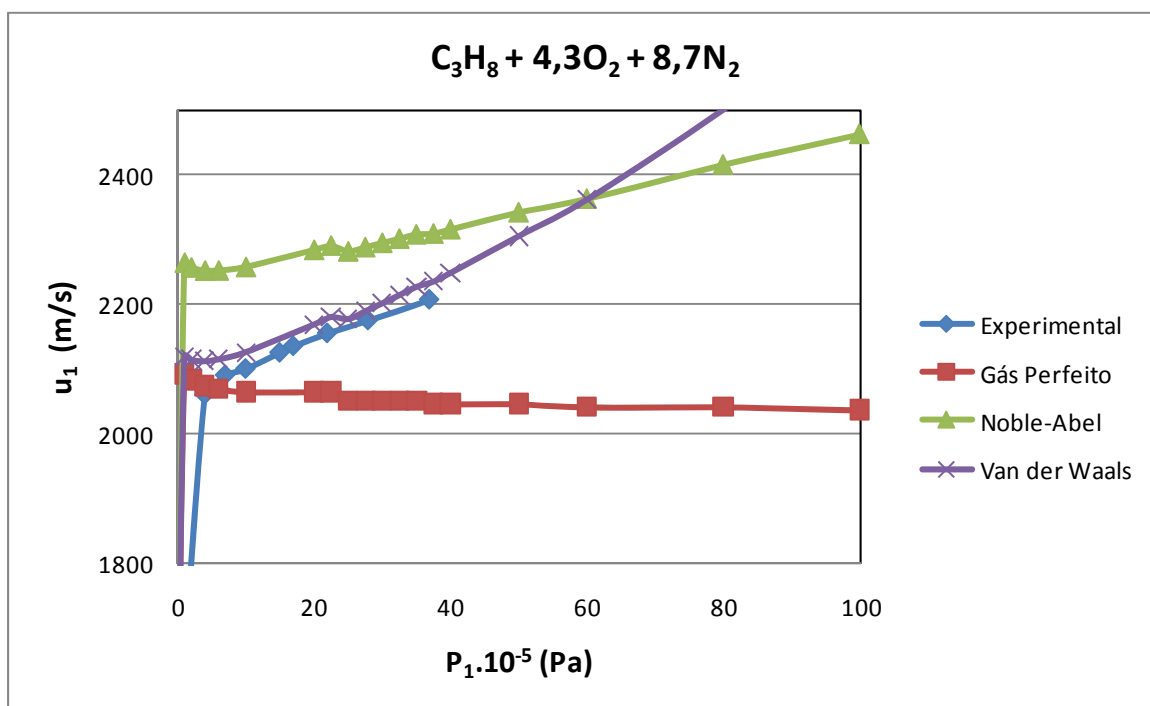


Figura 6.13 Influência da pressão inicial na velocidade de detonação.

Fonte de dados experimentais: Schmitt e Butler, (2008)

Dos resultados experimentais observa-se que quando a pressão inicial aumenta, ocorre um aumento da velocidade de detonação. Os valores calculados para a velocidade de detonação usando a equação de estado de gás perfeito são menores que os dados experimentais, enquanto os resultados obtidos ao calcular a velocidade de detonação usando a equação de estado de NA, para pressões iniciais menores de 6 MPa fornecem valores maiores que os experimentais e para pressões acima deste valor fornece velocidades de detonação menores que os valores obtidos experimentalmente.

A equação de estado de VDW fornece valores mais próximos aos valores experimentais. Quando as pressões iniciais são menores que 6 MPa, a influência das forças de atração moleculares se contrapõem à influência do covolume diminuindo a velocidade de detonação, enquanto para pressões acima de 5 MPa observa-se um comportamento inverso.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou uma extensão da teoria de Chapman-Jouguet para a propagação de ondas de combustão em gases reais, adotando-se as equações de estado de Noble-Abel e de Van der Waals. A abordagem tratou da propagação de ondas de detonações unidimensionais em regime permanente sem considerar a estrutura da onda ou a cinética química. Foram apresentadas expressões analíticas para as condições termodinâmicas através das ondas de combustão nos pontos de Chapman-Jouguet e verificou-se que os efeitos dos covolumes e das forças intermoleculares sobre as curvas de Hugoniot e as propriedades das ondas de combustão podem ser significativos.

Entre as principais conclusões se podem citar:

- A equação de estado tem um papel muito importante no estudo das ondas de combustão.
- Os efeitos do covolume são mais importantes que os efeitos das forças intermoleculares sobre as curvas de Hugoniot e as propriedades das ondas de combustão.
- Os valores das propriedades de estagnação, para um mesmo valor de número de M , são menores para gases de NA e VDW comparados com as propriedades de estagnação para gases perfeitos.
- Existe uma quantidade de calor α_{\min} necessária para transformar as propriedades dos reagentes para as propriedades dos produtos, a qual depende dos termos corretivos da equação de VDW.

Os resultados confirmam que não existe uma equação de estado única que possa ser tomada como referência, já que geralmente todas elas são empíricas ou semi-empíricas e a escolha dela depende da mistura analisada, verificando-se também que o cálculo usando as propriedades dos produtos de combustão nos diferentes modelos fornece valores mais próximos aos experimentais.

Sugere-se para trabalhos futuros utilizar as equações de estado mais precisas como a equação do virial, o uso de equações que possam ser estendidas para reagentes em

estado líquido e sólido, e o estudo de efeitos de cinética química sobre a propagação das ondas de combustão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAZIM, N. S. Dense fluid detonation performance as calculated by the Lennard_jones Equation State. **Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 106, p. 629-648, 1986

BAIBUZ, V. F.; ZITSERMAN, V. Yu.; GOLUBUSHKIN, L. M.; MALYSHEV, I. G. The covolume and equation of state of high-temperature real gases. **Journal of** 51, n. 2, p. 955-956, Aug. 1986.

BARTENEV, A. M.; GELFAND, B. E. Spontaneous initiation of detonations, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 1, p. 29-55, 2000

BAUER, P.; DABORA, E. K.; MANSON, N. Chronology of the early research on detonation wave. **Progress in Astronautics and Aeronautics., IAAA**, v. 133, p. 3-18, 1991

BECKER, R. Zur theorie der detonation (the theory of detonation). **Zeitung. Elektrochem.**, v. 23, p. 40-49, 1917.

_____. Physikalisches uber feste und gasformige sprengstoffe. **Zeit. Tech. Phys.**, v. 3, p. 152-159, p. 249-256, 1922

_____. Strosswelle und detonation, **Zeit. Tech. Phys.**, v. 8, p. 321-362, 1922 (Trans. NACA Technical memorandum N° 505 and 506)

BENEDICK, W. R.; KNYSTAUTAS, R.; LEE, J. H. S. Large-scale experiments on the transmission of fuel-air detonations from two-dimensional channels. **AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 94, p. 546-555, 1984

BONE, W. W.; FRASER, R. P. A photographic investigation of flame movements in carbonic oxigen explosion, Part III, **Phil. Trans. Of the Royal Society London**, v. 223, p. 197-234, 1929

_____. A Photographic investigation of flame movements in carbonic oxigen explosion, Part Iv, V and VI. **Phil. Trans. of the Royal Society London**, v. 230, p. 364-384, 1932

BONE, W. W.; FRASER, R. P.; WHEELER, W. H. A Photographic investigation of flame movements in carbonic oxigen explosion, Part VII, **Phil. Trans. Of the Royal Society London**, v. 235, p. 29-67, 1936

CAMPBELL, C.; WOODHEAD, D. W. Striated photographic records of explosion waves. **Journal of the Chemical Society**, p. 1572-1578, 1927

CAMPBELL, C.; FINCH, A. C. Striated photographic records of explosion waves. an explanation of the striae. **Journal of the Chemical Society**, p. 2094-2106, 1928

CHAPMAN, D. L.; On the Rate of Explosions of Gases, **Philosophical Magazine**, v. 47, p.90-104, 1899.

CHÉRET, R. Chapman-Jouguet Hypothesis 1899-1999: One Century between Myth and Reality. **Shock Waves**, n. 9, p. 295-299, 1999

COLEMAN duP., D. **Note on the importance of imperfect gas effect and variation of heat capacities on the isentropic flow of gases.** 1948. NACA RM N° L8J14.

COURANT, R.; FRIEDRICHS, K. O. **Supersonic flow and shock waves.** New York: Interscience Publisher Inc, 1948. (5th ed. 1999, 464 p. ISBN 978-0-387-90232-6)

CRAMER, M. S.; SEN, R. Exact solutions for sonic shocks in van der Waals Gases, **Physics of Fluids**, v. 30, n. 2, p. 377-385, 1987.

CRUSSARD, J. Ondes de choc et onde explosive. **Bulletin de La Société de l'Industrie Minérale**, 4ème série, t. VI, p. 287-300, 1907

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A.; **Termodinâmica.** 5. ed. São Paulo: Mc Graw Hill Interamericana do Brasil Ltda., 2006, 740 p. ISBN 85-86804-66-5.

DABORA, E. K.; NICHOLLS, J. A. MORRISON, R. B.; The Influence of a Compressible Boundary Layer on the Propagation of Gaseous Detonations. In: 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF COMBUSTION, 1965, Pittsburg-USA, **Proceeding...**Pittsburg, Combustion Institute, 1965, p. 817-830

DAVIS, W. C.; CRAIG, B. G.; RAMSAY, J. B. Failure of the Chapman-Jouguet Theory for Liquid and Solid Explosives. **Physics of Fluids.** v. 8, n. 12, p. 2169-2182, December 1965.

DENISOV, N. J.; TROSHIN, J. K. Pulsirovskaja i spinnovaja detonacija gasovikh smessei n trubakh (pulsating and spinning detonation of gaseous mixtures in tubes), **Academy of Sciences, Moscow-RRRS**, v. 125, p. 110-113, 1959

DIXON, H. B. On the movement of the in the explosion gases. **Phil. Trans. Of the Royal Society**, v. A200, p. 315-352, 1903

DÖRING, W. Uber detonationvorgan in gasen [on the detonation process in gases], **Annalen der Physik**, v. 43, p. 421-436, 1943.

DREMIN, A. N. **Toward detonation theory.** New York: Springer-Verlag, 1999. 156 p.

DUFF, R. E. Fundamental data obtained from shock tube experiments. In: AGARDO, **Equation of state and thermodynamic functions.** Pergamon Press, 1961, Cap. VIII, p. 291-319.

- DUPRÉ, G.; PERALDI, O.; LEE, H. J. S. Propagation of detonation waves in acoustic absorbing walled tube. **AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 114, p. 248-263, 1988
- FAY, J. A. Two-dimensional gaseous detonations. **Physic of Fluids**, v. 2, n. 3, p. 283-289, 1959.
- FERIE, F.; MANSON, M. Sur les ondes explosives sphériques dans les melanges gazeux (on spherical explosion waves in gaseous mixtures), **Comptes-Rendus de l'Academie des Sciences – Paris**, v. 235, p. 139-141, 1952.
- FICKETT, W.; DAVIS, W. C. **Detonation: theory and experiment**. Dover Publications Inc. U.S.A., 2000, 400 p. ISBN (0-13-978-0486414560).
- GLASSMAN, I. **Combustion**. 3. ed. California – U.S.A: Academic Press, 1996. 631 p. ISBN (0-12-285852-2).
- GLASSTONE, S., **Thermodynamics for chemists**. New York: D. Van Nostrand, 2007. v. 1, 532 p. (ISBN 13- 9781406773224).
- GUENOCHÉ, H. Recherches sur la détonation et les déflagrations dan les mélanges gazeux. **Reue de l'Institut Français du Pétrole**, v. 4, p. 15-36, 48-69, 1949.
- HUGONIOT, H.; Propagation des Mouvements dans les Corps et Spécialement dans les Gaz Parfaits, **Journal de l'Ecole Polytechnique**, cahier. 57, p. 3, 1887 and cahier 58, p. 1, 1889.
- JOHNSTON, I. A. **The noble-abel equations of state: thermodynamic derivations for ballistics modelling**. Australia: Edinburgh S. DSTO-TN-0670, 2005, 28 pag. Disponível em: <http://pandora.nla.gov.au/pan/24764/20060217-0000/DSTO-TN-0670.pdf> Acesso em: 22 july 2009.
- JOUGUET, J. C. E. Sur la PROPAGATION DES REACTIONS CHIMIQUES DANS LES GAZ, **Journal des Mathématiques Pures et Appliquées**, Series 6, v. 1, p. 347-425, 1905; continued in v. 2, p. 5-85, 1906
- KNYSTAUTAS, R.; LEE, J. H. S.; MOEN, I. O.; WAGNER, H. G. Direct initiation of spherical detonation by a hot turbulent gas jet. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION, 17., 1979, Pittsburg. **Proceedings...** Pittsburg: [s.n.], 1979 p. 1235-1245.
- KUO, K. K. **Principles of combustion**. 2. ed. New Jersey – U.S.A: John Wiley & Sons, 2005. 732 p. (ISBN: 0-471-04689-2).
- LAFFITTE, P. Sur la formation de l'onde explosive. (On the formation of an Explosion Wave). **Comptes-Rendus de l'Academie des Sciences Paris**, v. 176, p. 1393-1396, 1923.

_____. Recherches expérimentales sur l'onde explosive et l'onde de choc (experimental investigations on explosion waves and shock waves). **Annales de Physique**, v. 4, p. 587-695, 1925.

LEE, J. H. S. **The detonation phenomenon**. Illustrated ed. Cambridge: University Press – U.K., 2008. 400 p. (ISBN: 13-978-0521897235).

_____, **Dynamic Parameters of Gaseous Detonations**, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, v.16, pp 311-36, 1984

LEE, J. H. S.; MOEN, I. O. The mechanism of transition from deflagration to detonation in vapor cloud explosions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 6, P. 359-389, 1980.

LEE, J. H. S.; RADULESCU, M. I. On the hydrodynamic thickness of cellular detonations. **Combustion, Explosions and Shock Waves**, v. 41, n. 4, p. 745-765, 2005.

LEE, J. H. S.; KNYSTAUTAS, R.; YOSHIKAWA, N. Photochemical initiation of gaseous detonations, **Acta Astronautica**, v.5, p. 971-982, 1978.

LI, H.; BEN-DOR, G. A modified CCW theory for detonation waves. **Combustion and Flame**, v. 113, p. 1-12, 1998.

MADER, C. L. **Numerical modeling of explosives and propellants**. 2. Ed. CRC Press, USD, 1998, 439 p. (ISBN 0-8493-3149-8).

MALLARD, E.; LE CHATELLIER, H. L. Recherches experimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosives-Memorie I, temperature d'inflammation des mélanges gazeux. **Annales des Mines**, v 4, p. 274-295, 1883.

MANSON, N. Sur la structure des ondes explosives hélicoidales (On the structure of helical explosion waves), **Comptes-Rendus de l'Academie des Sciences Paris**, v. 222, p. 46-48, 1945.

MANSON, N.; DABORA, E. K. Chronology of Research on Detonation Waves: 1920-1950. **Progress in Astronautics and Aeronautics. IAAA.**, v. 153, p. 3-39, 1993.

MICHELSON, V. A. On the normal ignition velocity of explosive gaseous mixtures. **Scientific Transactions of Imperial Moscow University on Mathematics and Physics**, v.10, p. 1-93, 1893.

MITROFANOV, V. V.; SOLOUKHIN, R. I. The diffraction of multifront detonation waves, **Doklady Soviet Physics**, v. 9, 1055, 1964.

MURRAY, S. B.; LEE, J. H. S. The influence of physical boundaries on gaseous detonation waves, **Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 106, p. 329-355, 1986.

NETTLETON, M. A. **Gaseous detonations: their nature, effects and control**. 1. ed. New York – U.S.A: Springer Verlag, 1987. 276 p. ISBN (13-978-0412270406).

_____. Recent works on gaseous detonations. **Shock Waves**, v. 12, n. 1, p. 3-12, 2002.

NEUMANN, J. von, Progress report on the theory of detonations wave. **National Defense Research Committee, Division B**, OSRD-549, 34 p. April 1942

NORRISH, R. G.; PORTER, G.; THRUSH, B. A. Studies of the explosive combustion of hydrocarbons by kinetic spectroscopy. **Proceeding of the Royal Society of London**, v. 227, n. 1171, p. 423-433, 1955

OATES, G. C.; **Aerothermodynamics of gas turbine and rocket propulsion**. New York-USA: American institute of Astronautics and Astronautics, Inc, 1984. 412 p. ISBN 0-915928-87-6.

RADULESCU, M. I.; SHARPE, G. J.; LAW, C. K.; LEE, J. H. S. The hydrodynamic structure of unstable cellular detonations. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 580, n. 5, p. 31-81, 2007.

RANKINE, W. J. M. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbances. **Phil. Trans. of Royal Society of London**, v. 160, p.277-288, 1870

RAO, Y. V. C. **Chemical engineering thermodynamics**. 6. ed. Universities Press, 1997, 621 p. ISBN 9788173710483.

SCORAH, R. L. On the thermodynamic theory of detonation. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 7, p. 425-430, 1935.

SCHMITT, R. G.; BUTLER, P. B.; **Detonation Properties of Gases at Elevated Initial Pressures**, Combustion Science and Technology, v. 106, pp. 167-191, 1995.

SCHOTT, G. L. Observation of the structure of spinning detonation. **Physic of Fluid**, v. 8, p. 850-865, 1965.

SHCHELKIN, K. I. **Buistroe gorenie I spinovaya detonatzia gazov** (rapid combustion and spinning detonation in gases). Moscow: Min. of the Army SSSR, 1944.

_____. On a Theory of the Phenomenon of Spin in Detonation. **Acad. Of Sciences SSSR**, v. 47, p. 482-484, 1945a.

_____. Decrease of detonation velocity in rough tubes. **Acta Fizika-Khimica, Moscow SSSR**, v. 20, p. 305-306, 1945b.

SHEPHERD, J. **Detonation waves**. Rede Nacional de Combustão-I Escola de Combustão, Florianópolis-Brasil, 2007. Disponível em:

http://www.redenacionaldecombustao.org/escoladecombustao/arquivos/EDC2007/com bustao/Joseph_Shepherd_09-Detonation_Waves.pdf Acesso em: 22.jul.2009

TAYLOR, G. I. The dynamics of combustion products behind plane and spherical detonation front in explosives. **Proceedings of Royal Society of London**, v. A200, p. 235-247, 1950.

TAYLOR, J. **Detonation in condensed explosives**. Oxford: Clarendon Press, England, 1952. 206 p.

TEODROZICK, A.; LEE, J. H. S. Detonation attenuation by foams and wire meshes lining the walls. **Shock Waves**, v. 4, n. 4, p. 225-236, 1995.

THRUSH, B. A. The homogeneity of explosions initiated by flash photolysis. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 233, n. 1192, p. 147-151, 1955 .

URTIEW, P. A.; OPPEMHEIM, A. K. Experimental observations of transition to detonation in an explosive gas. **Proc. Of the Royal Society**, v. A295, p. 13-28, 1966

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**, 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1984. 567 p.

VASILIEV, A. A.; GAVRILENKO, T. P.; TOPCHIAN, M. E, On the chapman-jouguet surface in multi-headed gaseous detonations. **Acta Astronautica**, v. 17, n. 4-5, p. 499-502, 1972.

VOITSEKHOVSKY, B. V. O Spinnovoi detonatzii (On Spinning Detonation). **Academic of Sciences, Moscow-SSSR**, v. 114, p.717-720, 1957.

_____ **Isledovanie strukturi fronta spinnovoi detonazii** (study of the structure of the front of the spinning detonation). Moscow: Research on Physic and Radiotechnic, Moscow Physics Technical Institute, 1958. p. 81-91.

WADSWORTH, J. Use of flash photolysis to initiate detontion in gaseous mixtures, **Nature**, v. 190, p. 623-624, 1961.

WEBER, M.; OLIVER, H. The Tickness of detonation waves visualised by slight obstacles. **Shock Waves**, v. 13, p. 351-365, 2004

WILLIAMS, F. A. **Combustion theory**. 2. ed. [S.l.]: Perseus Book Publishing, USA, 2005.680 p. ISBN (0-201-40777-9).

WINGERDEN, K. V.; BJERKETVEDT, D.; BAKKE, J. R. **Detonation in pipes and in the open**. Porsgrunn-Norway, Christian Michelsen Research and GexCon, 1999, 15 p. Disponível em: <http://www.safetynet.de/Publications/articles/CMRNov99.pdf>. Acesso em: 21.jul.2009

WOOD, W. W.; FICKETT, W.; Investigation of the Chapman-Jouguet Hypothesis by the “inverse method”, **The Physic of Fluids**, v. 6, n. 5, p. 648-652, 1963

ZELDOVICH, J. B.; K teorii rasprostraneniya detonatsii v gasoobrasnikh sistemakh (On the Theory of the Propagation of Detonation in Gaseous System”, **Zhurnal Eksperimental’noi I Teoreticheskoi Fiziki**, v. 10, p. 543-568, 1940.

_____. On the theory of the propagation of detonation in gaseous system. **Zhurnal Eksperimental’noi I Teoreticheskoi Fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physical]**, v. 10, p. 542-568, 1940. Translated into English in National Advisory Committee for Aeronautics Technical Memorandum No. 1261 (1950).

_____. On the theory of detonation spin. **Academy of Sciences-Moscow, SSSR**, v. 52, p. 147-150, 1946.

ZELDOVICH, J. B.; KOMPANEETS, A. S. **Theory of detonations**. New York-USA : Academic Press, 1960.

ZELDOVICH, J. B.; KOGARKO, S. M.; SIMONOV, N. N. An experimental investigation of spherical detonation in gases, **Sov. Phys. Tech. Phys.**, v.1, p. 1689-1713, 1957.

ZELDOVICH, J. B.; LIBOVICH, V. B.; MAKHVILADZE, G. M.; SIVASHINSKI, G. I. On the development of detonation in a non-uniformly preheated gas. **Acta Astronautica**, 15, p. 313-321, 1970.

ZIEGLER, J. **Literature Review**: detonations, shock reflections and high temperature real gas effects. Pasadena: Aeronautics, California Institute of Technology, 2008. 7 p. Disponível em: <http://www.galcit.caltech.edu/~jackalak/researchdoc/Papers/litreview.pdf> , Acesso em: 24.jul.2009.

APÊNDICE A – ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE NA

A.1 Retas de Rayleigh e Curva de Hugoniot

As equações fundamentais utilizadas são:

$$\text{Equação de continuidade: } \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \rho \bar{u} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Equação de quantidade de movimento: } P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Equação de energia: } h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Equação de estado: } P_1(v_1 - b_1) = R_1 T_1, \quad P_2(v_2 - b_2) = R_2 T_2 \quad (\text{A.4})$$

Da Eq. (A.1) pode-se obter $u_1 = m/\rho_1 = mv_1$ e $u_2 = m/\rho_2 = mv_2$, substituindo na Eq. (A.2) da $P_1 + m^2 v_1 = P_2 + m^2 v_2$, obtendo a expressão para a Reta de Rayleigh:

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -m^2 \quad (\text{A.5})$$

Definindo a pressão adimensional $p = P_2/P_1$, volume adimensional $v = v_2/v_1$ e o fluxo de massa adimensional $\mu = m^2(v_1/P_1)$; a equação anterior fica:

$$\frac{p-1}{v-1} = -\mu \quad (\text{A.6})$$

O fluxo de massa adimensional pode ser expresso em função do número de Mach M_1 .

Considerando que para gases N-A, a velocidade do som é $a^2 = \left(\frac{v}{v-b}\right)^2 \gamma RT = \frac{v^2 \gamma P}{v-b}$,

rearranjando a expressão para μ tem-se:

$$\mu = m^2 \frac{v_1}{P_1} = \frac{u_1^2}{\gamma_1^2} \left(\frac{1}{a_1^2}\right) \left(\frac{\gamma_1^2 P_1}{v_1 - b_1}\right) \frac{v_1}{P_1} = \gamma_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_1 (1 - b_1/v_1)} \frac{u_1^2}{a_1^2}$$

$$\mu = \frac{\gamma_1 M_1^2}{(1-b_1^*)} = -\frac{p-1}{v-1} \quad (\text{A.7})$$

A equação da energia para escoamentos quase unidimensionais para qualquer gás é

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2}.$$

Dado que para o gás N-A, a função entalpia fica expressa como $h = \Delta \bar{h}_0 + c_p T + bP$, então a Eq. (A.3) pode-se reescrever como:

$$\frac{u_1^2}{2} + c_{p1} T_1 + b_1 P_1 + q = \frac{u_2^2}{2} + c_{p2} T_2 + b_2 P_2 \quad (\text{A.8})$$

onde $q = \Delta \bar{h}_{0,2} - \Delta \bar{h}_{0,1}$ e o calor liberado pela reação de combustão. Da Eq. (A.1) pode-se obter $u_1^2 = m^2 v_1^2$; $u_2^2 = m^2 v_2^2$ e da Eq. (A.4), $T_1 = P_1(v_1 - b_1)/R_1$; $T_2 = P_2(v_2 - b_2)/R_2$. Substituindo estes valores na Eq. (A.8) permite obter:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} P_1 (v_1 - b_1) + b_1 P_1 + q = \frac{m^2 (v_2^2 - v_1^2)}{2} + \frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1} P_2 (v_2 - b_2) + b_2 P_2$$

substituindo nesta equação o valor de m^2 encontrado na Eq. (A.5), pode-se escrever:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} P_1 (v_1 - b_1) + b_1 P_1 + q = -\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \frac{(v_2 + v_1) \cancel{(v_2 - v_1)}}{2} + \frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1} P_2 (v_2 - b_2) + b_2 P_2$$

ao dividir entre $P_1(v_1 - b_1)$ e lembrando as variáveis adimensionais, obtém-se:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \left(1 - \frac{b_1}{v_1}\right) + \frac{b_1}{v_1} + \frac{q}{P_1 v_1} = -\frac{(p-1)(v+1)}{2} + \frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1} p \left(v - \frac{b_2}{v_1}\right) + \frac{b_2}{v_1} p$$

Definindo o covolume relativo $b_i^* = b_i/v_i$ e o fluxo de calor adimensional $\alpha = q/(P_1 v_1)$, além de multiplicar por dois a equação dá:

$$\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - 1} (1 - b_1^*) + 2b_1^* + 2\alpha = -(pv + p - v - 1) + \left(\frac{2\gamma_2}{\gamma_2 - 1} pv - \frac{2\gamma_2}{\gamma_2 - 1} b_2^* p \right) + 2b_2^* p$$

Desenvolvendo esta expressão, após de algumas manipulações algébricas da :

$$pv - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) p + \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) v = \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[2\alpha + \left(\frac{\gamma_1 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1 - 1} \right) \right] \quad (\text{A.9})$$

A forma canônica de uma hipérbole é: $(p - p_0)(v - v_0) = K^2$, onde p_0 é a assíntota horizontal e v_0 é a assíntota vertical. Esta equação canônica da hipérbole pode ser reescrita como $pv - v_0p - p_0v + p_0v_0 = K^2$. Comparando esta equação com a Eq. (A.9) permite estabelecer:

$$v_0 = \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left(1 + \frac{2b_2^*}{\gamma_2 - 1} \right), \quad p_0 = -\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \quad \text{e} \quad p_0v'_0 = -\left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right)^2 \left(1 + \frac{2b_2^*}{\gamma_2 - 1} \right).$$

Transformando a equação (A.9) obtém-se a equação da curva de Hugoniot para gases de NA, em um sistema de coordenadas p - v e que tem forma:

$$\begin{aligned} \left[p + \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right] \left[v - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \right] &= \\ &= \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[2\alpha + \left(\frac{\gamma_1 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1 - 1} \right) - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

A.2 Propriedades das Ondas de Chapman-Jouguet

A teoria de CJ sobre ondas de combustão considera que a reta de Rayleigh deve ser tangente à curva de Hugoniot, pelo que se pode escrever que:

$$\frac{dp}{dv} = -\mu = \frac{p-1}{v-1} \quad (\text{A.11})$$

De outro lado, ao derivar a Eq. (A.10) se pode obter a equação da linha tangente à curva de Hugoniot:

$$\frac{dp}{dv} \left[v - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \right] + \left[p + \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right] = 0$$

o que permite obter:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{(\gamma_2 + 1)p + (\gamma_2 - 1)}{(\gamma_2 + 1)v - (\gamma_2 + 2b_2^* - 1)} \quad (\text{A.12})$$

Igualando as expressões das Eqs. (A.11) e (A.12) dá:

$$-\frac{(\gamma_2 + 1)p + (\gamma_2 - 1)}{(\gamma_2 + 1)v - (\gamma_2 + 2b_2^* - 1)} = \frac{p - 1}{v - 1} \quad (\text{A.13})$$

Resolvendo para p e v consecutivamente obtém-se:

$$p = \frac{v - b_2^*}{(\gamma_2 + 1)v - \gamma_2 - b_2^*} \quad (\text{A.14})$$

$$v = \frac{(\gamma_2 + b_2^*)p - b_2^*}{(\gamma_2 + 1)p - 1} \quad (\text{A.15})$$

Esta equação é válida para qualquer ponto de CJ, tanto para detonações como para deflagrações. Ao substituir a Eq. (A.14) na Eq. (A.9) obtém-se uma equação para p em função de γ e de α , se obtendo:

$$\begin{aligned} \left[\frac{(\gamma_2 + b_2^*)p - b_2^*}{(\gamma_2 + 1)p - 1} \right] p - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) p + \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[\frac{(\gamma_2 + b_2^*)p - b_2^*}{(\gamma_2 + 1)p - 1} \right] = \\ = \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[2\alpha + \left(\frac{\gamma_1 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1 - 1} \right) \right] \end{aligned}$$

Fazendo $X = (\gamma_1 - 2b_1^* + 1)/(\gamma_1 - 1)$, já que é um termo constante e só depende das propriedades iniciais, desenvolvendo a expressão anterior, desprezando os termos de menor ordem $b_2^{*2} = 1$, pode-se obter:

$$(\gamma_2 + 1)(1 - b_2^*)p^2 - (\gamma_2 - 1)(\gamma_2 + 1)(2\alpha + X - 1)p + (\gamma_2 - 1)(2\alpha + X - b_2^*) = 0$$

Esta é uma equação quadrática do tipo $ax^2 + bx + c = 0$, cuja solução é:

$$x_{\pm} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow x_{\pm} = \frac{b}{2a} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4ac}{b^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \text{ se } b < 0 \quad (\text{A.16})$$

o que permite obter:

$$p_{\pm} = \frac{(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X_1 - 1)}{2(1 - b_2^*)} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4(1 - b_2^*)(2\alpha + X_1 - b_2^*)}{(\gamma_2^2 - 1)(2\alpha + X_1 - 1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{A.17})$$

Analogamente, ao substituir a Eq. (A.15) na Eq. (A.9) obtém-se uma equação para v :

$$\begin{aligned} \frac{v^2 - b_2^*v}{(\gamma_2 + 1)v - \gamma_2 - b_2^*} - \left(\frac{\gamma_2 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[\frac{v - b_2^*}{(\gamma_2 + 1)v - \gamma_2 - b_2^*} \right] + \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) v = \\ = \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} \right) \left[2\alpha + \left(\frac{\gamma_1 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1 - 1} \right) \right] \end{aligned}$$

Lembrando o valor de X definido anteriormente, desenvolvendo a equação e desprezando os termos de menor ordem, ela fica:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\gamma_2 + 1)v^2 - (\gamma_2 + 1)[(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]v + \\ + (\gamma_2 - 1)[(\gamma_2 + b_2^*)(2\alpha + X + 1) - \gamma_2] = 0 \end{aligned}$$

Recorrendo novamente à solução da Eq. (A.15) obtém-se para v :

$$v_{\pm} = \frac{[(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]}{2\gamma_2} \cdot \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\gamma_2(\gamma_2 - 1)[(\gamma_2 + b_2^*)(2\alpha + X + 1) - \gamma_2]}{(\gamma_2 + 1)[(\gamma_2 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{A.18})$$

Quando $b_i^* = 0$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, a Eq. (A.17) e a Eq. (A.18) são as mesmas obtida pelo Williams (2005):

$$p_{\pm} = 1 + \alpha(\gamma - 1) \left\{ 1 \pm \left[1 + \frac{2\gamma}{(\gamma^2 - 1)\alpha} \right]^{1/2} \right\}$$

$$v_{\pm} = 1 + \frac{\alpha(\gamma-1)}{\gamma} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{2\gamma}{\alpha(\gamma^2-1)} \right]^{1/2} \right\}$$

Nas Eqs. (A.17) e (A.18), o valor com sinal superior corresponde ao ponto de detonação e o valor com sinal inferior ao ponto de deflagração.

Para achar a razão de temperaturas $T = T_2/T_1$, utiliza-se a Eq. (A.4) que é a equação do estado e fornece $T_1 = P_1(v_1 - b_1)/R_1$ e $T_2 = P_2(v_2 - b_2)/R_2$, o dividir estas expressões dá:

$$T = \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2(v_2 - b_2)/R_2}{P_1(v_1 - b_1)/R_1} = \frac{R_1 P_2 (v_2/v_1 - b_2/v_1)}{R_2 P_1 (v_1/v_1 - b_1/v_1)} \Rightarrow T_{\pm} = \frac{R_1 (v_{\pm} - b_2^*)}{R_2 (1 - b_1^*)} p_{\pm} \quad (\text{A.19})$$

Para encontrar o valor de M_1 , se substitui o valor de p e v achados nas Eqs. (A.17) e (A.18) na Eq. (A.7) o que permite obter:

$$\frac{\gamma_1 M_1^2}{(1 - b_1^*)} = -\frac{p-1}{v-1} \Rightarrow M_{1\pm} = \left[\frac{(1 - b_1^*) p_{\pm} - 1}{\gamma_1 (1 - v_{\pm})} \right]^{1/2} \quad (\text{A.20})$$

Analogamente, para M_2 obtém-se:

$$M_{2\pm} = \left[\frac{(1 - b_2^*) p_{\pm} - 1}{\gamma_2 (1 - v_{\pm})} \right]^{1/2} \quad (\text{A.21})$$

Também se pode demonstrar que a velocidade dos produtos de combustão é igual à velocidade do som. Ao desenvolver a Eq. (A.13) tem-se:

$$-\frac{(\gamma_2 + 1)p + (\gamma_2 - 1)}{(\gamma_2 + 1)v - (\gamma_2 + 2b_2^* - 1)} = \frac{p-1}{v-1}$$

$$\frac{\gamma_2 p + p + \gamma_2 - 1}{\gamma_2 v + v - \gamma_2 - 2b_2^* + 1} = -\frac{p-1}{v-1} \Rightarrow \frac{\gamma_2(p-1) + (p-1) + 2\gamma_2}{\gamma_2(v-1) + (v-1) + 2(1-b_2^*)} = -\frac{p-1}{v-1}$$

Separando as variáveis p a um lado da equação e v ao outro, fica:

$$\frac{\gamma_2 p + p + \gamma_2 - 1}{\gamma_2 v + v - \gamma_2 - 2b_2^* + 1} = -\frac{p-1}{v-1} \Rightarrow \frac{\gamma_2(p-1) + (p-1) + 2\gamma_2}{\gamma_2(v-1) + (v-1) + 2(1-b_2^*)} = -\frac{p-1}{v-1}$$

$$\frac{(\gamma_2 + 1)(p-1) + 2\gamma_2}{p-1} = -\frac{(\gamma_2 + 1)(v-1) + 2(1-b_2^*)}{v-1}$$

$$(\gamma_2 + 1) + \frac{2\gamma_2}{p-1} = -(\gamma_2 + 1) - \frac{2(1-b_2^*)}{v-1} \Rightarrow \cancel{\gamma_2}(\gamma_2 + 1) + \frac{\cancel{\gamma_2}2\gamma_2}{p-1} = -\frac{\cancel{\gamma_2}2(1-b_2^*)}{v-1}$$

Rearranjando esta expressão:

$$(\gamma_2 + 1) + \frac{\gamma_2}{p-1} = -\frac{(1-b_2^*)}{v-1} \Rightarrow \frac{(\gamma_2 + 1)(p-1) + \gamma_2}{(1-b_2^*)} = -\frac{p-1}{v-1}$$

Multiplicando por P_1/v_1 e lembrando a Eq. (A.5) se pode obter:

$$\frac{(\gamma_2 + 1)(P_2 - P_1) + \gamma_2 P_1}{(v_1 - b_2)} = -\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \Rightarrow \frac{\gamma_2 P_2 + (P_2 - P_1)}{(v_1 - b_2)} = -\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = m^2 \quad (\text{A.22})$$

Para achar a diferença de pressões $P_2 - P_1$, utiliza-se a Eq. (A.2):

$$P_1 + \frac{u_1^2}{v_1} = P_2 + \frac{u_2^2}{v_2} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{u_1^2}{v_1} - \frac{u_2^2}{v_2} \quad (\text{A.23})$$

De outro lado, da Eq. (A.1) considerando que $\rho = 1/v$, é obtido:

$$\frac{u_1}{v_1} = \frac{u_2}{v_2} \Rightarrow \frac{u_1^2}{v_1^2} = \frac{u_2^2}{v_2^2}$$

O que ao ser substituído na Eq. (A.23) permite obter:

$$P_2 - P_1 = v_1 \frac{u_1^2}{v_1^2} - \frac{u_2^2}{v_2} = v_1 \frac{u_2^2}{v_2^2} - v_2 \frac{u_2^2}{v_2^2} = \frac{u_2^2}{v_2^2} (v_1 - v_2)$$

Levando esta expressão na Eq. (A.22) e lembrando que da Eq. (A.1) $m^2 = u_2^2/v_2^2$, dá:

$$\frac{\gamma_2 P_2 v_2^2 + u_2^2 (v_1 - v_2)}{\gamma_2^2 (v_1 - b_2)} = \frac{u_2^2}{\gamma_2^2} \Rightarrow \gamma_2 P_2 v_2^2 + \cancel{u_2^2 v_1} - v_2 u_2^2 = \cancel{u_2^2 v_1} - b_2 u_2^2$$

$$\gamma_2 P_2 v_2^2 = u_2^2 (v_2 - b_2) \Rightarrow u_2^2 = \frac{\gamma_2 P_2 v_2^2}{(v_2 - b_2)} = c_2^2 \Rightarrow M_2 = 1 \quad (\text{A.24})$$

O que demonstra que nas ondas de combustão de CJ em gases de NA os produtos de combustão se movem com a velocidade do som e, conseqüentemente, o número de Mach M_2 é um.

APÊNDICE B – ONDAS DE COMBUSTÃO EM GASES DE VDW

B.1 Reta de Rayleigh e Curva de Hugoniot

As equações fundamentais utilizadas são:

$$\text{Equação de continuidade: } \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Equação de quantidade de movimento tem-se: } P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (\text{B.2})$$

Equação de energia, com liberação de calor do acordo com a Eq. (5.34) é:

$$c_{p1}^0 T_1 + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{p2}^0 T_2 + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (\text{B.3})$$

onde $q = h_{f,2} - h_{f,1}$ é o calor de combustão

$$\text{Equação de estado: } P_1 (v_1 - b_1) (1 + \varepsilon_1) = R_1 T_1 \quad P_2 (v_2 - b_2) (1 + \varepsilon_2) = R_2 T_2 \quad (\text{B.4})$$

A reta de Rayleigh independe da equação de estado e foi deduzida no Apêndice A, sendo igual a:

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -m^2 \quad (\text{B.5})$$

ou em forma adimensional

$$\frac{p - 1}{v - 1} = -\mu \quad (\text{B.6})$$

Para achar a expressão da curva de Hugoniot, transforma-se a Eq. (B.3):

$$c_{p1}^0 T_1 + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + \frac{u_1^2}{2} + q = c_{p2}^0 T_2 + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2 + \frac{u_2^2}{2}$$

Da equação (B.1) pode-se obter $u_1^2 = m^2 v_1^2$; $u_2^2 = m^2 v_2^2$ e da equação de estado $T_1 = P_1 (1 + \varepsilon_1) (v_1 - b_1) / R_1$; $T_2 = P_2 (1 + \varepsilon_2) (v_2 - b_2) / R_2$. Substituindo estes valores na equação anterior permite obter:

$$\begin{aligned}
& \frac{c_{P1}^0}{R_1} P_1 (1 + \varepsilon_1) (v_1 - b_1) + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + \frac{m^2 v_1^2}{2} + q = \\
& = \frac{c_{P2}^0}{R_2} P_2 (1 + \varepsilon_2) (v_2 - b_2) + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2 + \frac{m^2 v_2^2}{2} \\
& \frac{c_{P1}^0}{R_1} (1 + \varepsilon_1) P_1 v_1 - \frac{c_{P1}^0}{R_1} (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 + (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 - 2\varepsilon_1 P_1 v_1 + q = \\
& = \frac{m^2 (v_2^2 - v_1^2)}{2} + \frac{c_{P2}^0}{R_2} (1 + \varepsilon_2) P_2 v_2 - \frac{c_{P2}^0}{R_2} (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 + (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2 - 2\varepsilon_2 P_2 v_2
\end{aligned}$$

Agrupando termos obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{c_{P1}^0}{R_1} (1 + \varepsilon_1) - 2\varepsilon_1 \right] P_1 v_1 - \left(\frac{c_{P1}^0}{R_1} - 1 \right) (1 + \varepsilon_1) b_1 P_1 + q = \\
& = \frac{m^2 (v_2^2 - v_1^2)}{2} + \left[\frac{c_{P2}^0}{R_2} (1 + \varepsilon_2) - 2\varepsilon_2 \right] P_2 v_2 - \left(\frac{c_{P2}^0}{R_2} - 1 \right) (1 + \varepsilon_2) b_2 P_2
\end{aligned}$$

Ao dividir entre $P_1 v_1$ e lembrando as variáveis adimensionais definidas para gases de VDW, tem-se:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{c_{P1}^0}{R_1} (1 + \varepsilon_1) - 2\varepsilon_1 \right] - \left(\frac{c_{P1}^0}{R_1} - 1 \right) (1 + \varepsilon_1) \frac{b_1}{v_1} + \frac{q}{P_1 v_1} = \\
& = \frac{m^2 (v_2^2 - v_1^2)}{2 P_1 v_1} + \left[\frac{c_{P2}^0}{R_2} (1 + \varepsilon_2) - 2\varepsilon_2 \right] p v - \left(\frac{c_{P2}^0}{R_2} - 1 \right) (1 + \varepsilon_2) \frac{b_2}{v_1} p
\end{aligned}$$

Substituindo nesta equação a Eq. (B.5) se pode escrever:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{c_{P1}^0}{R_1} + \left(\frac{c_{P1}^0}{R_1} - 2 \right) \varepsilon_1 \right] - \left(\frac{c_{P1}^0}{R_1} - 1 \right) (1 + \varepsilon_1) \frac{b_1}{v_1} + \frac{q}{P_1 v_1} = - \frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \frac{(v_2 + v_1) (v_2 - v_1)}{2 P_1 v_1} + \\
& + \left[\frac{c_{P2}^0}{R_2} + \left(\frac{c_{P2}^0}{R_2} - 2 \right) \varepsilon_2 \right] p v - \left(\frac{c_{P2}^0}{R_2} - 1 \right) (1 + \varepsilon_2) \frac{b_2}{v_1} p
\end{aligned}$$

Lembrando a definição de calor específico, as variáveis de covolume relativo $b_i^* = b_i/v_1$ e fluxo de calor adimensional $\alpha = q/(P_1 v_1)$, além de multiplicar por dois, tem-se para a equação anterior:

$$\begin{aligned}
& 2 \left[\frac{\gamma_1^0}{\gamma_1^0 - 1} + \left(\frac{\gamma_1^0}{\gamma_1^0 - 1} - 2 \right) \varepsilon_1 \right] - 2 \left(\frac{\gamma_1^0}{\gamma_1^0 - 1} - 1 \right) (1 + \varepsilon_1) b_1^* + 2\alpha = \\
& = -(p-1)(v+1) + 2 \left[\frac{\gamma_2^0}{\gamma_2^0 - 1} + \left(\frac{\gamma_2^0}{\gamma_2^0 - 1} - 2 \right) \varepsilon_2 \right] pv - 2 \left(\frac{\gamma_2^0}{\gamma_2^0 - 1} - 1 \right) (1 + \varepsilon_2) b_2^* p
\end{aligned}$$

Ao desenvolver a expressão fornece:

$$\begin{aligned}
& 2 \left[\frac{\gamma_1^0 + (2 - \gamma_1^0) \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} \right] - 2 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} \right) b_1^* + 2\alpha = -pv - p + v + 1 + \\
& + 2 \left[\frac{\gamma_2^0 + (2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2}{\gamma_2^0 - 1} \right] pv - 2 \left(\frac{1 + \varepsilon_2}{\gamma_2^0 - 1} \right) b_2^* p
\end{aligned}$$

Agrupando termos fica:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{2\gamma_2^0 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2}{\gamma_2^0 - 1} - 1 \right] pv - \left[1 + 2 \left(\frac{1 + \varepsilon_2}{\gamma_2^0 - 1} \right) b_2^* \right] p + v = \\
& = 2\alpha + \left[\frac{2\gamma_1^0 + 2(2 - \gamma_1^0) \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} - 1 \right] - 2 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} \right) b_1^*
\end{aligned}$$

Logo de algumas manipulações algébricas obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2}{\gamma_2^0 - 1} \right] pv - \left[\frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 - 1} \right] p + v = \\
& = 2\alpha + \left[\frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*) \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} \right]
\end{aligned}$$

Liberando o primeiro termo de seu coeficiente, a equação fica:

$$\begin{aligned}
& pv - \left[\frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2} \right] p + \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2} \right] v = \\
& = \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0) \varepsilon_2} \right] \left\{ 2\alpha + \left[\frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*) \varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} \right] \right\} \quad (\text{B.7})
\end{aligned}$$

Sabendo que a forma canônica da hipérbole é $(p - p_0)(v - v_0) = K^2$, que pode ser reescrita como $pv - v_0p - p_0v + p_0v_0 = K^2$, e ao comparar com a Eq. (B.7) se observa que:

$$v_0 = \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2}; \quad p_0 = -\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2}$$

$$p_0 v_0' = -\frac{(\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*)(\gamma_2^0 - 1)}{[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2]^2}$$

onde as assíntotas desta curva são v_0 e p_0 . Então, reescrevendo a Eq., (B.7), obtém-se a equação da curva de Hugoniot para gases de VDW na forma:

$$\left[p + \frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \left[v - \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] = \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \cdot \left[2\alpha + \frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*)\varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1} - \frac{(\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*)}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \quad (\text{B.8})$$

Quando $\varepsilon_i = 0$, a equação se transforme em:

$$\left[p + \frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1} \right] \left[v - \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2^0 + 1} \right] = \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1} \right] \left[2\alpha + \frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1}{\gamma_1^0 - 1} - \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1}{\gamma_2^0 + 1} \right]$$

Que é a mesma par a curva de Hugoniot, obtida para gases de NA, segundo a Eq. (A.10).

B.2 Propriedades das Ondas de Chapman-Jouguet para Gases de VDW

A teoria de CJ sobre ondas de combustão, considera que a reta de Rayleigh deve ser tangente à curva de Hugoniot. A inclinação da reta de Rayleigh e dada pela expressão:

$$\frac{dp}{dv} = -\mu = \frac{p-1}{v-1} \quad (\text{B.9})$$

Derivando a Eq. (B.8) se pode obter a equação da linha tangente à curva de Hugoniot:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dv} \left[v - \frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] + \left[p + \frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] &= 0 \\ \frac{dp}{dv} \left\{ v \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] - \left[\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^* \right] \right\} + \\ + \left\{ p \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] + (\gamma_2^0 - 1) \right\} &= 0 \\ \frac{dp}{dv} = - \frac{p \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] + (\gamma_2^0 - 1)}{v \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] - \left[\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^* \right]} & \quad (\text{B.10}) \end{aligned}$$

As Eqs. (B.9) e (B.10) devem-se igualar para que representem a mesma linha, pelo que:

$$- \frac{p \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] + (\gamma_2^0 - 1)}{v \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] - \left[\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^* \right]} = \frac{p-1}{v-1} \quad (\text{B.11})$$

Ao desenvolver esta equação, se podem obter expressões para $p = f(v)$ e $v = f(p)$, pode-se obter as seguintes expressões:

$$p = \frac{-v + b_2^* - 2\varepsilon_2 v + b_2^* \varepsilon_2 + \gamma_2^0 \varepsilon_2 v}{2\gamma_2^0 \varepsilon_2 v - \gamma_2^0 \varepsilon_2 + \gamma_2^0 + 2\varepsilon_2 - v + b_2^* - 4\varepsilon_2 v + b_2^* \varepsilon_2 - \gamma_2^0 v}$$

ou também:

$$p = \frac{-(v - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) + (\gamma_2^0 - 1)\varepsilon_2 v}{\left[-(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) - 6\varepsilon_2 \right] v + \left[(\gamma_2^0 + b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - (\gamma_2^0 - 1)2\varepsilon_2 \right]} \quad (\text{B.12})$$

Para v obtém-se:

$$v = \frac{b_2^* - \gamma_2^0 p - b_2^* p - 2\varepsilon_2 p + b_2^* \varepsilon_2 + \gamma_2^0 \varepsilon_2 p - b_2^* \varepsilon_2 p}{-p - \gamma_2^0 \varepsilon_2 + 2\varepsilon_2 - 4\varepsilon_2 p - \gamma_2^0 p + 1 + 2\gamma_2^0 \varepsilon_2 p}$$

Rearranjando pode-se obter:

$$v = \frac{\left[(\gamma_2^0 - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p + b_2^*(1 + \varepsilon_2)}{\left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2} \quad (\text{B.13})$$

As Eqs. (B.12) e (B.13) são válidas para qualquer dos pontos de CJ, tanto para detonações como para deflagrações. Ao substituir a Eq. (B.13) na Eq. (B.7) obtém-se uma equação para p em função de γ e de α , se obtendo:

$$\begin{aligned} & \frac{\left[(\gamma_2^0 - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p^2 + b_2^*(1 + \varepsilon_2) p}{\left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2} + \\ & - \left[\frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] p + \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] \cdot \\ & \cdot \frac{\left[(\gamma_2^0 - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p + b_2^*(1 + \varepsilon_2)}{\left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2} = \\ & = \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] (2\alpha + X) \end{aligned}$$

Fazendo $X_1 = \frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*)\varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1}$, que só depende das propriedades iniciais.

Uma expressão mais simples obtém-se ao multiplicar a equação anterior por:

$$\left\{ \left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2 \right\} \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right]$$

Isto permite obter:

$$\begin{aligned} & \left[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2 \right] \left\{ \left[(\gamma_2^0 - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p^2 + b_2^*(1 + \varepsilon_2) p \right\} + \\ & - \left\{ \left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2 \right\} \cdot \\ & \cdot \left[\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^* \right] p + \left\{ \left[(\gamma_2^0 - b_2^*)(1 + \varepsilon_2) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p + b_2^*(1 + \varepsilon_2) \right\} \cdot \\ & \cdot (\gamma_2^0 - 1) = \left\{ \left[(2\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) - 3(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right] p - (\gamma_2^0 - 1)(1 + \varepsilon_2) + \gamma_2^0 + \varepsilon_2 \right\} \cdot \\ & \cdot (\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X_1) \end{aligned}$$

Ao desenvolver esta expressão obtém-se:

$$\begin{aligned}
& 4b_2^* \varepsilon_2^2 p + b_2^* p - 5b_2^* \varepsilon_2 p^2 - 2\gamma_2^{02} \varepsilon_2^2 p^2 - 4b_2^* \varepsilon_2^2 p^2 + 8\gamma_2^0 \varepsilon_2^2 p^2 - 5\gamma_2^0 \varepsilon_2 p^2 + 3\gamma_2^{02} \varepsilon_2 p^2 + \\
& - \gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 p - 2\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2^2 p - 8\varepsilon_2^2 p^2 - 2\varepsilon_2 p^2 - \gamma_2^0 p^2 - b_2^* p^2 - \gamma_2^{02} p^2 - \gamma_2^0 b_2 p^2 + \\
& + \gamma_2^0 b_2 p + 5b_2^* \varepsilon_2 p + 2\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2^2 p^2 + \gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 p^2 + p + 8b_2^* \varepsilon_2^2 p^2 + 2\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 p + \\
& - 2\gamma_2^{02} \varepsilon_2 p^2 - \gamma_2^0 p - p^2 - 2b_2^* p + 2b_2^* p^2 - 2\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 p^2 - 4\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2^2 p^2 - 4\varepsilon_2 p^2 + \\
& + \gamma_2^{02} \varepsilon_2 p + \gamma_2^{02} p^2 - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 p + 2\gamma_2^0 b_2 p^2 - 4b_2^* \varepsilon_2^2 p + 2\gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2^2 p - 6b_2^* \varepsilon_2 p + \\
& + 6\gamma_2^0 \varepsilon_2 p^2 + 10b_2^* \varepsilon_2 p^2 + 2\varepsilon_2 p + \gamma_2^0 b_2^* - b_2^* - \gamma_2^{02} p + \gamma_2^0 p - \gamma_2^0 b_2 p + b_2 p + \\
& - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 p + 2\varepsilon_2 p + \gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 - b_2^* \varepsilon_2 + \gamma_2^{02} \varepsilon_2 p - \gamma_2^0 b_2^* \varepsilon_2 p + b_2^* \varepsilon_2 p + \\
& + (\gamma_2^0 p - 2\gamma_2^0 \varepsilon_2 p + p + 4\varepsilon_2 p + \gamma_2^0 \varepsilon_2 - 1 - 2\varepsilon_2)(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X_1) = 0
\end{aligned}$$

Desprezando os termos de menor grandeza $O(\varepsilon^2)$ e agrupando os termos comuns a equação anterior fica:

$$\begin{aligned}
& - \left\{ \left[\gamma_2^0 + 1 + (5 - \gamma_2^0) \varepsilon_2 \right] (1 - b_2^*) + (\gamma_2^{02} - 1) \varepsilon_2 \right\} p^2 + \left[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2 \right] \cdot \\
& \cdot (\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1) p + \left\{ b_2^* (1 + \varepsilon_2) + \left[(\gamma_2^0 - 1) \varepsilon_2 - (1 + \varepsilon_2) \right] (2\alpha + X) \right\} \cdot \\
& \cdot (\gamma_2^0 - 1) = 0
\end{aligned}$$

Invertendo de sinal obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\gamma_2^0 + 1 + (5 - \gamma_2^0) \varepsilon_2 \right] (1 - b_2^*) + (\gamma_2^{02} - 1) \varepsilon_2 \right\} p^2 - \left[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2 \right] \cdot \\
& \cdot (\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1) p - \left\{ b_2^* (1 + \varepsilon_2) + \left[(\gamma_2^0 - 1) \varepsilon_2 - (1 + \varepsilon_2) \right] (2\alpha + X) \right\} \cdot \quad (\text{B.14}) \\
& \cdot (\gamma_2^0 - 1) = 0
\end{aligned}$$

Esta é uma equação quadrática de forma $ap^2 - bp + c = 0$ e tem como solução:

$$p_{\pm} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow p_{\pm} = \frac{b}{2a} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ac}{b^2}} \right) \quad (\text{B.15})$$

onde:

$$\begin{aligned}
a &= \left[\gamma_2^0 + 1 + (5 - \gamma_2^0) \varepsilon_2 \right] (1 - b_2^*) + (\gamma_2^{02} - 1) \varepsilon_2 \\
b &= \left[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2 \right] (\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1) \\
c &= -(\gamma_2^0 - 1) \left\{ b_2^* (1 + \varepsilon_2) + \left[(\gamma_2^0 - 1) \varepsilon_2 - (1 + \varepsilon_2) \right] (2\alpha + X) \right\}
\end{aligned}$$

$$e X_1 = \frac{\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*)\varepsilon_1}{\gamma_1^0 - 1}$$

Quando $\varepsilon_i = 0$, a Eq. (B.15) se transforma para a solução de gases de NA:

$$p_{\pm} = \frac{(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1)}{2(1 - b_2^*)} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4(1 - b_2^*)(2\alpha + X - b_2^*)}{(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X - 1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Analogamente, para obter uma expressão pra v se substitui a Eq. (B.12) na Eq. (B.7):

$$\left\{ \frac{[(1 + \varepsilon_2) - (\gamma_2^0 - 1)\varepsilon_2]v^2 - (1 + \varepsilon_2)b_2^*v}{[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2]v + (1 + \varepsilon_2)(\gamma_2^0 - b_2^*) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2)} \right\} +$$

$$\frac{[(1 + \varepsilon_2) - (\gamma_2^0 - 1)\varepsilon_2]v - (1 + \varepsilon_2)b_2^*}{[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2]v + (1 + \varepsilon_2)(\gamma_2^0 - b_2^*) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2)} \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] + \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right] v = (2\alpha + X) \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{\gamma_2^0 - 1}{\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2} \right]$$

Multiplicando por

$$\{[(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2]v + (1 + \varepsilon_2)(\gamma_2^0 - b_2^*) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2)\}[\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2] \text{ dá:}$$

$$\begin{aligned} & [\gamma_2^0 + 1 + 2(2 - \gamma_2^0)\varepsilon_2] \left\{ [(1 + \varepsilon_2) - (\gamma_2^0 - 1)\varepsilon_2]v^2 - (1 + \varepsilon_2)b_2^*v \right\} + \\ & - [\gamma_2^0 + 2b_2^* - 1 + 2\varepsilon_2 b_2^*] \left\{ [(1 + \varepsilon_2) - (\gamma_2^0 - 1)\varepsilon_2]v - (1 + \varepsilon_2)b_2^* \right\} + \\ & + \left\{ [(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2]v + (1 + \varepsilon_2)(\gamma_2^0 - b_2^*) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right\} (\gamma_2^0 - 1)v + \\ & - \left\{ [(\gamma_2^0 + 1)(1 - 2\varepsilon_2) + 6\varepsilon_2]v + (1 + \varepsilon_2)(\gamma_2^0 - b_2^*) - 2(\gamma_2^0 + \varepsilon_2) \right\} (\gamma_2^0 - 1) \cdot \\ & \cdot (2\alpha + X_1) = 0 \end{aligned}$$

Lembrando a variável X_1 definida no ponto anterior e desenvolvendo a expressão:

$$\begin{aligned}
& \gamma_2^0 v^2 - \gamma_2^0 \varepsilon_2 v^2 - \gamma_2^{02} \varepsilon_2 v^2 - \gamma_2^0 b_2 v + \gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2 v + v^2 + 6\varepsilon_2 v^2 - b_2 v - 5b_2 \varepsilon_2 v + 8\varepsilon_2^2 v^2 + \\
& - 8\gamma_2^0 \varepsilon_2^2 v^2 - 4b_2 \varepsilon_2^2 v + 2\gamma_2^{02} \varepsilon_2^2 v^2 + 2\gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2^2 v - \gamma_2^0 v - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 v + \gamma_2^{02} \varepsilon_2 v + \gamma_2^0 b_2 + \\
& + \gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2 - 2b_2 v - 6b_2 \varepsilon_2 v + 2\gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2 v + 2b_2^2 + 4\varepsilon_2 b_2^2 + v + 2\varepsilon_2 v - b_2 - b_2 \varepsilon_2 + \\
& - 4b_2 \varepsilon_2^2 v + 2\gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2^2 v + 2b_2^2 \varepsilon_2^2 + \gamma_2^{02} v^2 - 2\gamma_2^{02} \varepsilon_2 v^2 + 6\gamma_2^0 \varepsilon_2 v^2 - v^2 - 4\varepsilon_2 v^2 + \\
& - \gamma_2^{02} v + \gamma_2^0 v - \gamma_2^0 b_2 v + b_2 v + \gamma_2^{02} \varepsilon_2 v - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 v - \gamma_2^0 b_2 \varepsilon_2 v + b_2 \varepsilon_2 v + 2\varepsilon_2 v + \\
& + (2\gamma_2^0 \varepsilon_2 v - \gamma_2^0 \varepsilon_2 + \gamma_2^0 + 2\varepsilon_2 - v + b_2 - 4\varepsilon_2 v + b_2 \varepsilon_2 - \gamma_2^0 v)(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X_1) = 0
\end{aligned}$$

Agrupando termos comuns e desprezando os termos de menor grandeza de $O(\varepsilon^2)$ e $O(b^2)$ a equação se reduz a:

$$\begin{aligned}
& [(\gamma_2^0 + 1)(\gamma_2^0 + 2\varepsilon_2) - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 (\gamma_2^0 - 1)] v^2 - \{(\gamma_2^0 - 1)[(\gamma_2^0 + 1) \cdot \\
& \cdot (2\alpha + X_1 + 1) + 2b_2 - (\gamma_2^0 - 2)(2\alpha + X_1)2\varepsilon_2] + 4b_2 + \\
& - [(\gamma_2^0 + b_2)(2\gamma_2^0 - 5) + 4(1 - b_2)] \varepsilon_2 \} v + (\gamma_2^0 - 1) \cdot \\
& \cdot \{ (1 + \varepsilon_2) b_2 + [\gamma_2^0 + b_2 + (-\gamma_2^0 + 2 + b_2) \varepsilon_2] (2\alpha + X_1) \} = 0
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Analogamente ao ponto anterior, a Eq. (B.16) é da forma $av^2 + bv + c = 0$, tendo como solução:

$$v_m = \frac{b}{2a} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4ac}{b^2} \right)^{1/2} \right] \tag{B.17}$$

onde: $a = (\gamma_2^0 + 1)(\gamma_2^0 + 2\varepsilon_2) - 3\gamma_2^0 \varepsilon_2 (\gamma_2^0 - 1)$,

$$b = \{(\gamma_2^0 - 1)[(\gamma_2^0 + 1)(2\alpha + X_1 + 1) + 2b_2 - (\gamma_2^0 - 2)(2\alpha + X_1)2\varepsilon_2] + 4b_2 +$$

$$- [(\gamma_2^0 + b_2)(2\gamma_2^0 - 5) + 4(1 - b_2)] \varepsilon_2 \}$$

$$c = (\gamma_2^0 - 1) \{ (1 + \varepsilon_2) b_2 + [\gamma_2^0 + b_2 + (-\gamma_2^0 + 2 + b_2) \varepsilon_2] (2\alpha + X) \} \tag{e}$$

$$X_1 = [\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1 + 2(2 - \gamma_1^0 - b_1^*) \varepsilon_1] / (\gamma_1^0 - 1)$$

Quando $\varepsilon_i = 0$, a equação transforma-se para a solução de gases de NA:

$$v_m = \frac{[(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]}{2\gamma_2^0} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\gamma_2^0 (\gamma_2^0 - 1) [(\gamma_2^0 + b_2^*)(2\alpha + X + 1) - \gamma_2^0]}{(\gamma_2^0 + 1) [(\gamma_2^0 - 1)(2\alpha + X + 1) + 2b_2^*]^2} \right]^{1/2} \right\}$$

com $X = (\gamma_1^0 - 2b_1^* + 1)/(\gamma_1^0 - 1)$.

Nas Eqs. (B.15) e (B.17), o valor com sinal superior corresponde ao ponto de detonação e o valor com sinal inferior ao ponto de deflagração.

A razão de temperatura pode ser achada a partir da equação de VDW:

$$(P_2 + a_2/v_2^2)(v_2 - b_2) = R_2 T_2 \Rightarrow T_2 = P_2 (1 + a_2/P_2 v_2^2) v_2 (1 - b_2/v_2) / R_2 \quad (\text{B.18})$$

$$(P_1 + a_1/v_1^2)(v_1 - b_1) = R_1 T_1 \Rightarrow T_1 = P_1 (1 + a_1/P_1 v_1^2) v_1 (1 - b_1/v_1) / R_1 \quad (\text{B.19})$$

Dividindo a Eq. (B.18) pela Eq. (B.17) permite achar:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 (1 + a_2/P_2 v_2^2) v_2 (1 - b_2/v_2) R_1}{P_1 (1 + a_1/P_1 v_1^2) v_1 (1 - b_1/v_1) R_2} \Rightarrow T_{\pm} = \frac{R_1 (1 + \varepsilon_2)(1 - b_2^*)}{R_2 (1 + \varepsilon_1)(1 - b_1^*)} p_{\pm} v_{\pm} \quad (\text{B.20})$$

A velocidade de combustão u_1 pode ser calculada a partir das Eqs. (B.5) e (B.1):

$$\frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} = -m^2 = -\frac{u_1^2}{v_1^2} \Rightarrow u_1 = \left(\frac{p-1}{1-v} P_1 v_1 \right)^{1/2} \quad (\text{B.21})$$

O número de Mach da onda de combustão é calculado por $M_1 = u_1/a_1$, onde a_1 é a velocidade do som nos reagentes, expressada pela Eq. (5.29) e igual a:

$$a = \gamma \left[\frac{(P + a/v^2)v^2}{(v-b)} + \frac{2a}{v} \right]^{1/2} \quad (\text{B.22})$$

Logo, o número de Mach dos reagentes é:

$$M_1 = \frac{u_1}{c_1} = \frac{\left(\frac{p-1}{1-v} P_1 v_1 \right)^{1/2}}{\left[\gamma_1 \left(\frac{v_1^2 R_1 T_1}{(v_1 - b_1)^2} - \frac{2a_1}{v_1} \right) \right]^{1/2}} = \left[\frac{\frac{p-1}{1-v}}{\gamma_1 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - b_1^*} - 2\varepsilon_1 \right)} \right]^{1/2}$$

$$M_{1\pm} = \left[\frac{1-b_1^*}{\gamma_1(1-\varepsilon_1-2\varepsilon_1 b_1^*)} \left(\frac{p_{\pm}-1}{1-v_{\pm}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{B.23})$$

onde γ é a razão de calores específicos para gases de VDW, e expressa pela Eq. (5.14):

$$\gamma = \frac{\gamma^0(1+\varepsilon)-2\varepsilon(1-b)}{1-\varepsilon+2\varepsilon b^*} \quad (\text{B.24})$$

Finalmente, ao substituir a Eq. (B.24) na Eq. (B.23) dá:

$$M_{1\pm} = \left\{ \frac{(1-\varepsilon_1+2\varepsilon_1 b_1^*)(1-b_1^*)}{(1-\varepsilon_1-2\varepsilon_1 b_1^*)[(1+\varepsilon_1)\gamma_{0,1}-2\varepsilon_1(1-b_1^*)]} \left(\frac{p_{\pm}-1}{1-v_{\pm}} \right) \right\}^{1/2} \quad (\text{B.25})$$

A Eq. (B.25) se pode reescrever como:

$$M_{1\pm}^2 = \kappa \left(\frac{p_{\pm}-1}{1-v_{\pm}} \right)$$

onde $\kappa = \frac{(1-\varepsilon_1+2\varepsilon_1 b_1^*)(1-b_1^*)}{(1-\varepsilon_1-2\varepsilon_1 b_1^*)[(1+\varepsilon_1)\gamma_{0,1}-2\varepsilon_1(1-b_1^*)]}$, o que permite encontrar uma

expressão, tanto como para p e como para v em função do número M_1 , se obtendo:

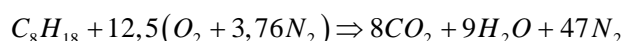
$$p_{\pm} = 1 + \frac{1}{\kappa}(1-v_{\pm})M_{1\pm}^2 \quad v_{\pm} = 1 - \frac{\kappa}{M_{1\pm}^2}(p_{\pm}-1) \quad (\text{B.26})$$

onde p e v foram obtidos anteriormente nas Eqs. (B.15) e (B.17)

APÊNDICE C – EXEMPLO DE CÁLCULO DE ONDAS DE COMBUSTÃO

A fim de avaliar as expressões obtidas neste trabalho, como exemplo se efetuará o cálculo das ondas de combustão para uma mistura estequiométrica de n-octano e ar, considerando os parâmetros dos reagentes, parâmetros dos produtos e finalmente, parâmetros médios dos reagentes e produtos.

A reação estequiométrica da mistura do n-octano e ar é dada pela expressão:



Na Tabela C.1 apresentam-se as propriedades termodinâmicas dos produtos e reagentes em condições padrão ($P = 101325 \text{ Pa}$ e $T = 300 \text{ K}$). As propriedades dos produtos serão calculadas depois nas condições da onda de detonação.

Tabela C.1 Propriedades para os reagentes e produtos a 300 K.

Substancia	moles N	Massa Molar M	R kJ/kg-K	c_{p0} kJ/kg-K	c_{v0} kJ/kg-K	γ
C ₈ H ₁₈	1	114,230	0,07290	1,7113	1,6385	1,044
O ₂	12,5	31,999	0,25980	0,918	0,658	1,395
N ₂	47	28,013	0,29680	1,039	0,743	1,400
CO ₂	8	44,010	0,18890	0,846	0,657	1,289
H ₂ O	9	18,015	0,46152	1,8723	1,411	1,327

Fonte: Çengel e Boles, "Termodinâmica" (2006)

Os coeficientes de VDW (coeficiente de forças intermoleculares a e o covolume b) dos reagentes e produtos são apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2 Coeficientes de VDW a e b para reagentes e produtos

Substancia	b L/mol	a bar-L ² /mol ²	M kg/kmol	a Pa-m ⁶ /kmol ²	b m ³ /kmol	a Pa-m ⁶ /kg ²	b m ³ /kg
C ₈ H ₁₈	0,2374	37,88	114,23	3788000	0,2374	290,30	0,002078
O ₂	1,382	0,0319	31,999	3190	1,382	3,12	0,043189
N ₂	1,37	0,0387	28,013	3870	1,37	4,93	0,048906
CO ₂	3,658	0,0429	44,01	4290	3,658	2,21	0,083117
H ₂ O	5,537	0,0305	18,015	3050	5,537	9,40	0,307355

Fonte: Adaptada de Weast. R. C., "Handbook of Chemistry and Physics "(1972)

Inicialmente se calculam as propriedades dos reagentes e dos produtos da onda de combustão. O subscrito 1 representa os reagentes e o subscrito 2 representa os produtos.

Os números de moles da mistura de reagentes e de produtos são:

$$n_{T1} = \sum_{i=1}^k n_i = 1 + 12,5 + 47 = 60,5 \text{ moles}$$

$$n_{T2} = \sum_{i=1}^k n_i = 8 + 9 + 47 = 64 \text{ moles}$$

As frações molares dos reagentes e produtos são calculadas pela relação $X_i = n_i/n_T$, se obtendo:

$$X_{C_8H_{18}} = 1/60,5 = 0,0165 \quad X_{O_2} = 12,5/60,5 = 0,2066 \quad X_{N_2} = 47/60,5 = 0,7768$$

$$X_{CO_2} = 8/64 = 0,125 \quad X_{H_2O} = 9/64 = 0,1406 \quad X_{N_2} = 47/64 = 0,7344$$

As massas molares médias dos reagentes e produtos são:

$$M_1 = \frac{m_{mr}}{n_{T1}} = \frac{\sum m_i}{n_{T1}} = \frac{\sum n_i M_i}{n_{T1}} = \frac{1 \cdot 114,23 + 12,5 \cdot 31,999 + 47 \cdot 28,013}{60,5} = 30,262 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

$$M_2 = \frac{\sum n_i M_i}{n_{T1}} = \frac{8 \cdot 44,01 + 9 \cdot 18,015 + 47 \cdot 28,013}{64} = 28,607 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

As constantes das misturas dos reagentes e produtos calculam-se mediante a relação:

$$R_1 = \frac{R_0}{M_1} = \frac{8314}{30,262} = 274,73 \frac{\text{J}}{\text{kg-K}}$$

$$R_2 = \frac{R_0}{M_2} = \frac{8314}{28,607} = 290,63 \frac{\text{J}}{\text{kg-K}}$$

O calor específico a pressão constante para a mistura de reagentes é calculado como:

$$c_{P1} = \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{m_1} c_{P,i} = \frac{\sum n_i M_i c_{P,i}}{n_{T1} M_1} = \frac{1 \cdot 114,23 \cdot 1,7113 + 12,5 \cdot 31,999 \cdot 0,9216 + 47 \cdot 28,013 \cdot 1,0416}{60,5 \cdot 30,262} = 1,057 \frac{\text{kJ}}{\text{kg-K}}$$

Os covolumes das misturas de reagentes e de produtos podem ser expressos como:

$$b_1 = \sum X_{ir} b_{ir} = 0,0165 \cdot 0,002078 + 0,2066 \cdot 0,043189 + 0,7768 \cdot 0,048906$$

$$b_1 = 0,04695 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$b_2 = \sum X_{ip} b_{ip} = 0,125 \cdot 0,083117 + 0,1406 \cdot 0,307355 + 0,7344 \cdot 0,048906$$

$$b_2 = 0,08952 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Os coeficientes de forças intermoleculares dos reagentes e produtos são:

$$a_1 = \sum X_{ir} a_{ir} = 0,0165 \cdot 290,30 + 0,2066 \cdot 3,12 + 0,7768 \cdot 4,93$$

$$a_1 = 9,264 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{kg}^2$$

$$a_2 = \sum X_{ip} a_{ip} = 0,125 \cdot 2,21 + 0,1406 \cdot 9,40 + 0,7344 \cdot 4,93 = 5,218 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{kg}^2$$

A razão de calores específicos para a mistura dos reagentes pode ser expressa como:

$$\gamma_1 = \frac{c_{p1}}{c_{v1}} = \frac{c_{p1}}{c_{p1} - R_1} = \frac{1057}{1057 - 274,73} = 1,3512$$

Para o octano, o poder calorífico inferior é $PCI_{C_8H_{18}} = 44430 \text{ kJ/kg}$, de modo que o calor fornecido por kg de reagentes é:

$$q = PCI_{C_8H_{18}} \frac{m_{comb}}{m_T} = 44430 \frac{114,23}{114,23 + 12,5(31,999 + 3,76 \cdot 28,013)} = 2772,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Para as condições iniciais de pressão e temperatura ($P_1 = 101325 \text{ Pa}$, $T_1 = 298 \text{ K}$) e gás perfeito, o volume específico é:

$$v_1 = \frac{R_1 T_1}{P_1} = \frac{274,73 \cdot 298}{101325} = 0,808 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

O fluxo de calor adimensional α é:

$$\alpha = \frac{q}{P_1 v_1} = \frac{2772,1 \cdot 10^3}{101325 \cdot 0,808} = 33,86$$

C.1 Cálculo das Propriedades das Ondas de Combustão Usando a Equação de Estado de Gases Perfeitos

Com as condições iniciais P_1 e T_1 e usando a equação de estado para gases perfeitos, calcula-se o volume específico inicial, assim como outras propriedades termodinâmicas dos reagentes (c_{P1} , R_1 e γ_1) o que, juntamente com o fluxo de calor adimensional α , permite determinar as relações de pressão, volume específico e de temperatura mediante as expressões (3.62), (3.63) e (3.65).

Para o segundo caso, se requer um processo iterativo para encontrar as propriedades das ondas de combustão. Embora não seja conhecida a razão dos calores específicos dos produtos e sendo ela uma função da temperatura, se pode assumir um valor de temperatura que permita calcular c_{p2} dos produtos e que em primeira aproximação pode ser igual à temperatura de detonação obtida no ponto anterior.

Para calcular o calor específico dos produtos de combustão na faixa 1000-5000K pode ser usada a relação:

$$c_{p0}/R = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

onde os coeficientes a_i são apresentados na Tabela C.3.

Tabela C.3. Coeficientes para determinar o calor específico c_p ($T=1000-5000K$)

Produto	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
CO ₂	4,452633E+00	3,140168E-03	-1,278411E-06	2,393996E-06	-1,669033E-14
H ₂ O	2,672145E+00	3,056293E-03	-8,730260E-07	1,200996E-10	-6,391680E-15
N ₂	2,926640E+00	1,487977E-03	-5,684760E-02	1,009738E-10	-6,753351E-15

Fonte: Kee, Rupley e Miller; "The Chemkin Thermodynamic Database" (1991)

Obtido o valor de c_{p2} pode-se calcular a razão de calores específicos γ_2 pela expressão:

$$\gamma_2 = c_{p2} / (c_{p2} - R_2)$$

Logo, calculam-se as propriedades das ondas de combustão, obtendo a relação de pressão, volume específico e temperatura, o que permite encontrar uma temperatura de detonação, a qual se deve comparar com a temperatura inicial estimada. O processo

iterativo se deve repetir até que as duas temperaturas sejam muito próximas (por exemplo, até o terceiro algarismo após da vírgula).

Uma vez concluída a iteração para determinar a temperatura de detonação, com este último valor de temperatura se calculam as propriedades das ondas de combustão com as mesmas fórmulas que no ponto anterior, considerando que o valor de γ corresponde aos produtos de combustão.

O terceiro caso é uma combinação dos casos anteriores. Embora as propriedades dos reagentes sejam conhecidas, para achar as propriedades dos produtos deve-se efetuar um processo iterativo, similar ao anterior caso, até atingir uma convergência para a temperatura de detonação, utilizando neste caso as seguintes relações:

$$p_{\pm} = (\gamma_2 - 1) \left(\alpha + \frac{1}{\gamma_1 - 1} \right) \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{2\alpha + \frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 - 1}}{(\gamma_2^2 - 1) \left(\alpha + \frac{1}{\gamma_1 - 1} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$v_{\pm} = \frac{(\gamma_2 - 1)}{\gamma_2} \left(\alpha + \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \right) \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{\gamma_2^2 \left(2\alpha + \frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 - 1} \right)}{(\gamma_2^2 - 1) \left(\alpha + \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$T_{\pm} = (R_1/R_2) p_{\pm} v_{\pm}$$

Uma vez calculada a temperatura de detonação, procede-se a determinar as outras propriedades das ondas de combustão, considerando que γ_1 corresponde à razão de calor específico dos reagentes e γ_2 à razão de calores específicos dos produtos.

C.2 Cálculo das Propriedades das Ondas de Combustão Usando a Equação de Estado de Gases de NA

Para o primeiro caso todas as propriedades dos reagentes são conhecidas (γ_1 , R_1 , c_{p1} , b_1^*), o que conjuntamente como o valor de α permite determinar as propriedades das

ondas de combustão considerando γ dos reagentes e usando as expressões (4.25), (4.26) e (4.27) obtidas para o caso de gases de NA.

O segundo caso, onde se requer calcular as propriedades da onda de combustão para gases de NA e utilizando as propriedades dos produtos, requer um processo iterativo mediante a seguinte seqüência:

- Conhecido o valor de α , determinar o valor de b_2 e R_2 para os produtos.
- Determinar o valor relativo de covolume $b_2^* = b_2/v_1$
- Assumir um valor de temperatura para a onda de detonação que em primeira aproximação pode ser a temperatura calculada no primeiro caso para gases de NA (considerando as propriedades dos reagentes)
- Com a temperatura assumida calcular o valor c_p para os produtos e c_{p2} para a mistura de produtos
- Com o valor de c_{p2} e R_2 calcular o valor de γ_2 para os produtos
- Calcular as razões de pressão, de volume específico e de temperatura das ondas de detonação utilizando as expressões (4.25), (4.26) e (4.27) considerando que $\gamma_1 = \gamma_2$ e igual a γ dos produtos.
- Com a razão de temperatura obtida no ponto anterior, calcula-se a temperatura de detonação e compara-se com a temperatura assumida.
- Repetir o processo iterativo até lograr uma convergência no valor da temperatura obtida pela expressão (4.27) e o valor assumido.
- Finalmente, determinar as propriedades da onda de combustão, com o valor de temperatura encontrado no ponto anterior.

Para o terceiro caso todas as propriedades dos reagentes são conhecidas, e para encontrar as propriedades dos produtos, repete-se o procedimento descrito no ponto anterior, considerando as propriedades dos reagentes (γ_1, b_1^*, R_1) e produtos (γ_2, b_2^*, R_2).

C.3 Cálculo das Propriedades das Ondas de Combustão Usando a Equação de Estado de Gases de VDW

Para o primeiro caso se calcula o volume específico inicial v_1 e as propriedades das ondas de combustão baseadas nas propriedades dos reagentes, as quais são conhecidas ($\gamma_1, R_1, c_{P1}, b_1^*, \varepsilon_1^*$), que conjuntamente com o valor de α permitem determinar as propriedades das ondas de combustão considerando $\gamma_1 = \gamma_2$ igual a γ dos reagentes e usando as expressões (5.38), (5.39) e (5.40) obtidas para o caso de gases de VDW.

Para o segundo caso, quando são utilizadas só as propriedades dos produtos, o processo requer uma iteração dupla, cuja seqüência se indica a seguir:

- Calculam-se propriedades para a mistura dos produtos (M_2, R_2, b_2 , e a_2)
- Assume-se um valor estimado para a temperatura, que em primeira aproximação pode ser o valor obtido para gases de NA com propriedades dos produtos, o que permite obter um valor estimado para o calor específico dos produtos c_{P2} e razão de calores específicos γ_2 .
- Também como primeira aproximação assume-se os valores de v_2 e P_2 para determinar as constantes adimensionais de VDW b_2^* e ε_2^* . Embora ε_2 depende de v_2 e P_2 o quais ainda não são definidos, o valor adotado é uma boa aproximação devido a seu ordem de grandeza.
- Definidas as propriedades dos produtos, procede-se a calcular a razão de pressão e de volume específico para a temperatura assumida, utilizando as expressões (5.38) e (5.39) o que posteriormente permite determinar o volume específico da onda de detonação v_2 .
- Compara-se o valor obtido de volume específico com o valor estimado, iterando até obter uma boa convergência.
- Uma vez que convergiu o valor de volume específico, procede-se a calcular a razão de temperatura pela expressão (5.40), e posteriormente a temperatura da detonação.

- Compara-se o valor obtido para a temperatura de detonação como valor assumido, iterando consecutivamente até obter uma boa convergência. Cada processo de iteração de temperatura inclui uma iteração do volume específico e as propriedades associadas a ele, pelo que ao final serão obtidos valores convergentes de volume específico e de temperatura.
- Finalmente, calculam-se as propriedades das ondas de combustão.

C.4 Resultados Obtidos para as Ondas de Combustão de n-Octano e Ar

Na seguinte tabela, apresentam-se os resultados obtidos para as propriedades das ondas de combustão de uma mistura de n-octano e ar, considerando a equação de gás perfeito, de gás de NA, gás de VDW e os resultados obtidos pelo programa CEA-NASA.

Tabela C.4 Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases perfeitos e de Noble-Abel.

Propriedade	GASES IDEAIS			GASES DE NOBLE ABEL		
	reagentes	produtos	reag. e prod.	reagentes	produtos	reag. e prod.
Pressão det. (MPa)	2,5675	1,7772	1,727	2,5675	1,865	1,8066
vol. Especif. det. (m^3/kg)	0,47227	0,45839	0,45903	0,51913	0,52265	0,523
Temperatura det. (K)	4413,5	2965,2	2727,6	4412,7	3017,4	3008,9
Pressão def. (MPa)	0,044439	0,04712	0,043445	0,0444	0,04704	0,047095
vol. Especif. def. (m^3/kg)	15,364	11,5345	11,256	15,411	11,635	11,277
Temperatura def. (K)	2485,1	1992,5	1682,5	2485,1	2086,8	2024,5

Tabela C.5 Propriedades das ondas de combustão de uma mistura estequiométrica de n-octano e ar para gases de Van der Waals e com o programa CEA-NASA

Propriedade	GASES DE VAN DER WALLS			CEA NASA
	reagentes	produtos	reag. e prod.	
Pressão det. (MPa)	2,5756	1,8837	1,84598	1,89001
vol. Especif. det. (m^3/kg)	0,5192	0,53197	5,2273	0,55184
Temperatura det. (K)	4600,75	3388,6	2977,6	2830,72
Pressão def. (MPa)	0,04441	0,04697	0,04696	
vol. Especif. def. (m^3/kg)	15,445	11,7254	11,4746	
Temperatura def. (K)	2360	1894,87	1660	