

CÁLCULO NUMÉRICO DA COMPOSIÇÃO EQUILIBRADA E PROPRIEDADES DO PLASMA TECNOLÓGICO: H – K – O – Ar – Cl

Ângela Patricia Spilimbergo e Gilmar de Oliveira Veloso

Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI – Departamento de Física, Estatística e Matemática
Caixa Postal 560 – Ijuí, RS – 98700-000

patspi@unijui.tche.br e gilmar.veloso@unijui.tche.br

Raísa L. Ishkakova

Universidade Estatal Técnica de Kazan – UETK – Departamento de Motores de Automóveis

Caixa Postal 420111, Rua K. Marx, 10 – Kazan, Rússia

vkrujkov@kai.ru

Resumo. Este trabalho enfoca pesquisas teóricas sobre meios reagentes ionizados. Isto é importante para o diagnóstico dos produtos de combustão em motores (combustores e turbomotores, por exemplo) e nas investigações dos plasmas tecnológicos. Em trabalhos anteriores o modelo de equilíbrio químico de meios reagentes neutros foi adaptado para prever as características dos meios ionizados. Para isso foi implantado o conceito de elétron positivo e a equação da neutralidade foi considerada como a equação “de conservação do elétron”. Neste caso foi necessário ampliar o limite superior da temperatura na base de dados, de 6000 K a 20000 K. Neste trabalho as simulações numéricas foram realizadas para um meio ionizado complexo: H + O + K + Ar + Cl. Vários efeitos interessantes foram revelados: as espécies tri-moleculares são destruídas até a temperatura de 6000 K; os íons começam a ser gerados para temperaturas de 2000 K. Mas os elétrons aparecem para temperaturas mais altas. As moléculas e radicais bi-atômicos dissociam-se até temperaturas de 8000 K a 9000 K. Os átomos começam a ionizar-se na faixa de temperatura de 12000 a 14000 K. No intervalo pesquisado da temperatura, a massa molecular apresenta dois nítidos intervalos de redução e o calor específico equilibrado apresenta dois máximos.

Palavras chave: Meio ionizado, Equilíbrio químico, Modelagem, Propriedades termodinâmicas

1. Introdução

Os plasmas estão por trás de numerosas e importantes aplicações tecnológicas e outros dispositivos, bem como de boa parte do universo que nos cerca. Eles oferecem a base e o suporte para aplicações como o processamento de semicondutores por plasma, a esterilização de alguns produtos médicos, lâmpadas, lasers, filmes com camadas de diamante, dispositivos para microondas de alta potência e interruptores. Eles também oferecem base para outras importantes aplicações tais como a geração de energia elétrica a partir da fusão, o controle da poluição e a remoção de rejeitos químicos perigosos.

Um gás se torna plasma quando a adição de calor ou outra forma de energia faz com que um número significativo de átomos deste gás libere alguns ou até mesmo todos os seus elétrons. Estes átomos ficam com uma carga elétrica positiva e os elétrons negativos que são liberados ficam livres para mudar-se para outros átomos. Estes átomos e o gás resultante eletricamente carregado passam a ser “ionizados”. Assim pode-se afirmar que de uma forma bastante freqüente, tanto na natureza como na indústria são encontrados meios ionizados gasosos, e o conhecimento das diferentes características do meio ionizado é de fundamental importância.

Os valores da entalpia H_q e da entropia S_q^0 (em função da temperatura T) são indispensáveis para determinar as características tanto de meios reagentes neutros como de meios reagentes ionizados (plasmas). Para temperaturas apropriadas para os processos de combustão (de 300 a 5000 K) são utilizados *softwares* para o cálculo de equilíbrio químico (Alemassov et al., 1971; Gordon e McBride, 1971). Eles são bastante conhecidos e acoplados a bases de dados que contém os coeficientes para que as dependências H_q e $S_q^0 = f(T)$ sejam calculadas através de polinômios específicos (Burcat, 2001). Por outro lado, em intervalos de temperatura para a existência do plasma, em torno de 5000 a 20000 K ou mais (Dregalin e Cherencov, 1997) as dependências H_q e $S_q^0 = f(T)$ são apresentadas na bibliografia de formas diversas, principalmente tabeladas. Mas estes cálculos, no intervalo de temperatura de existência do plasma, poderiam ser realizados também pelos *softwares* correspondentes aos sistemas que se encontram em equilíbrio químico se as propriedades H_q e S_q^0 fossem calculadas também através dos polinômios mencionados acima.

Assim o objetivo deste trabalho é realizar cálculos numéricos de um meio reagente ionizado complexo do tipo: H+K+O+Ar+Cl, através da aplicação de um modelo de equilíbrio químico (Alemassov et al., 1971), ampliando a base de dados até T = 20000 K e também realizar algumas comparações com os resultados já obtidos em Spilimbergo et al. (2003) para o meio H + Al + O + Ar + C.

2. Modelo matemático

O modelo de equilíbrio químico, ampliado para meios ionizados foi desenvolvido em Spilimbergo et al. (2003) e é baseado no modelo Alemassov et al. (1971), criado para meios reagentes neutros. Este modelo (Alemassov et al., 1971) opera somente com reações básicas. Estas reações são identificadas como reações de decomposição de qualquer molécula ou radical em átomos, por exemplo: $\text{CO} = \text{C} + \text{O}$; $\text{SO}_2 = \text{S} + \text{O} + \text{O}$; $\text{CH}_4 = \text{C} + \text{H} + \text{H} + \text{H} + \text{H}$. Para calcular o meio reagente equilibrado é suficiente considerar somente as reações básicas. Esta situação permite elaborar um modelo e um algoritmo universal de cálculo, pois se obtém uma boa sistematização das equações do modelo matemático. Para cada reação básica, tem-se:

$$\frac{\prod_{i=1}^n P_i^{a_{ij}}}{P_j} = K_j \quad j = 1, \dots, m. \quad (1)$$

Considerando as Eqs (1) e realizando nelas transformações simples, obtém-se as equações:

a) da dissociação das moléculas:

$$\ln P_j - \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \ln P_i + \ln K_j = 0 \quad j = 1, \dots, m \quad (2)$$

onde

$$\ln K_j = \frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot S_i^0 - S_j^0}{R_o} - \frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot H_i - H_j}{R_o T}. \quad (3)$$

Analogamente obtém-se as equações:

b) da conservação dos átomos:

$$\ln \left(\sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot P_j + P_i \right) - \ln M_p - \ln b_{ip} = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

c) de Dalton

$$\ln \left(\sum_{q=1}^{m+n} P_q \right) - \ln P = 0 \quad (5)$$

d) da neutralidade da carga

$$\sum_{j=1}^m a_{ej} \cdot P_j + P_e = M_p b_{ep} = 0 \quad (6)$$

onde: P_i , P_j , P_q e P_e são as pressões parciais do i -ésimo átomo, da j -ésima molécula/radical e da q -ésima substância e do elétron nos produtos de combustão, respectivamente; T é a temperatura; a_{ij} é a quantidade do i -ésimo átomo na j -ésima molécula/radical; m – é o número de tipos de moléculas; n – é o número de tipos de átomos; K_j são as constantes de dissociação, que são funções das entalpias (H_j) e das entropias (S_j^0); M_p é um coeficiente desconhecido; R_o é a constante universal dos gases; b_{ip} é a quantidade do i -ésimo átomo na fórmula elementar da mistura reagente; $a_{ej} = 0$ para as substâncias neutras; $a_{ej} = 1$ para íons negativos; $a_{ej} = -1$ para íons positivos e $b_{ep} = 0$, pois a carga elétrica do meio reagente é zero.

Uma comparação com os dados de Lochte e Greven (1968), para um meio reagente ionizado simples ($\text{O} + \text{H}$) é apresentada na Fig. 1, e se pode constatar uma boa concordância com o modelo em questão. Mas para aplicar o modelo aos meios ionizados complexos (Alemassov et al., 1971) é necessário ampliar o intervalo de temperatura para as propriedades termodinâmicas H_q e S_q^0 das substâncias necessárias, pelo menos até 20000 K.

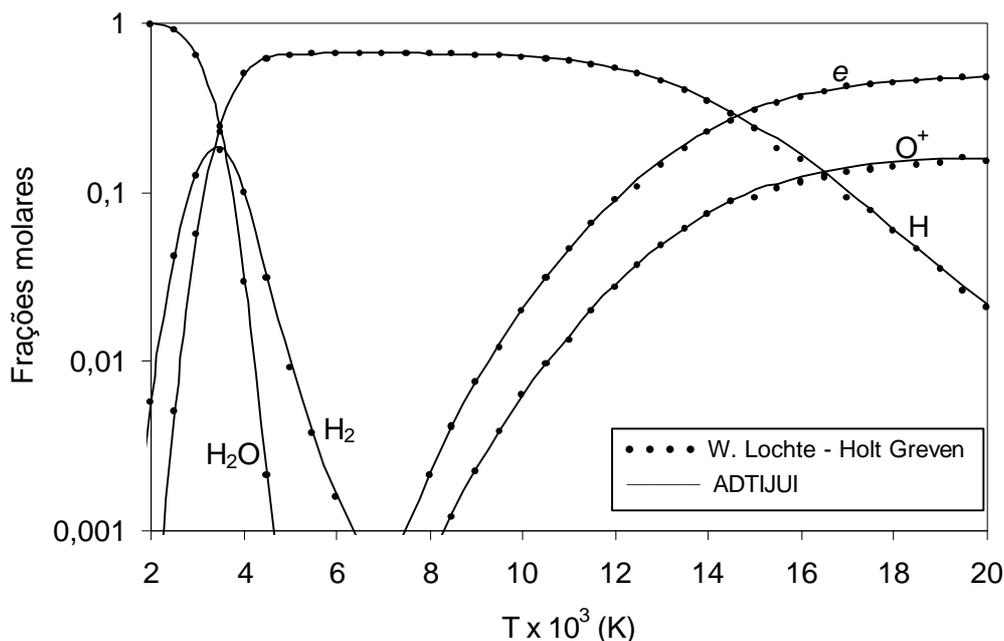


Figura 1. Comparação das frações molares das espécies H_2O , H_2 , H , O^+ e elétrons.

3. Reaproximação e extrapolação das propriedades H_q e S_q^0

Em Spilimbergo et al. (2003) o processo de extrapolação e reaproximação das propriedades, para temperaturas até 20000 K, se encontra descrito detalhadamente, mas mesmo assim cabem aqui algumas considerações colocadas a seguir.

O *software* que é utilizado para o cálculo – ADTIJUI (Spilimbergo et al., 2001) - está acoplado à base de dados TTI (Alemassov et al., 1971). Esta base é direcionada principalmente para prever os processos de combustão que ocorrem no intervalo de temperatura (ΔT_c) de 300 K a T_c^f (onde a temperatura superior apropriada para a combustão $T_c^f = 5000$ K), onde neste intervalo as propriedades termodinâmicas (H_q e S_q^0) são determinadas pelos polinômios:

$$H_q = A_{I_q} + \sum_{v=1}^n a_{v_q} \cdot x^v \quad (7)$$

e

$$S_q^0 = A_{S_q} + 10^{-3} \cdot a_{1_q} \cdot \ln x + 10^{-3} \sum_{v=2}^n \frac{v}{(v-1)} \cdot a_{v_q} \cdot x^{v-1} \quad (8)$$

sendo A_{I_q} , A_{S_q} e a_{v_q} os coeficiente de aproximação para cada uma das q-ésimas espécies e $x = T / 1000$. Para cada substância gasosa as equações (7) e (8) são válidas em todo intervalo ΔT_c , com $n = 7$, já no caso das substâncias condensadas, têm-se as passagens de fases e para H_q e S_q^0 , são utilizadas as mesmas equações (com $n = 3$) mas válidas nos subintervalos $\Delta T_{c1} + \Delta T_{c2} + \dots = \Delta T_c$.

Para a ampliação do intervalo de aproximação de ΔT_c até “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ”, ($\Delta T_p = T_c^f \dots 20000$ K) é utilizada a base EVT (Glushko et al., 1982), onde as propriedades termodinâmicas, com $x = 10^{-4} \cdot T$, são descritas pelas expressões a seguir.

$$H_q = \Delta H_{f_q}^0 + 10^4 [-2a_{-2_q} x^{-1} - a_{-1_q} + a_{L_q} x + a_{1_q} x^2 + 2a_{2_q} x^3 + 3a_{3_q} x^4] \quad (9)$$

$$S_q = -a_{-2_q} x^{-2} + a_{L_q} \ln x + a_{0_q} + a_{L_q} + 2a_{1_q} x + 3a_{2_q} x^2 + 4a_{3_q} x^3 \quad (10)$$

$$C_{p,q} = 2a_{-2,q} x^{-2} + a_{L,q} + 2a_{1,q} + 6a_{2,q} x^2 + 12a_{3,q} x^3 \quad (11)$$

Nesta base tanto as substâncias gasosas como condensadas podem ser descritas por mais de um polinômio de aproximação (um exemplo disso se encontra na Tab. 1) e também podem ser separadas em dois grupos: G1 - com intervalos de aproximação “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ”, ou seja de 300 ... 20000 K e G2 - com intervalos de aproximação ΔT_c (com $T_c^f = 6000 \dots 10000$ K).

Para o grupo G1 é necessário apenas realizar as reaproximações e a técnica de reaproximação (EVT \rightarrow TTI) foi mostrada em Spilimbergo et al. (2001) e inclui os seguintes passos:

- para uma determinada substância, pelas Eqs. (9) e (10), calcula-se os valores H_{qk} e S_{qk}^o em pontos determinados da temperatura, (por exemplo $T_k = T_o + (T_p^f - T_o)/n^f$, com $n^f = 40, \dots, 100$);
- logo após realizando transformações na escala (J \rightarrow cal) e deslocando o ponto inicial da temperatura (298 K \rightarrow 293 K), obtém-se os valores H_{qk} e S_{qk}^o para a base TTI;
- estes valores são reaproximados num intervalo “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ” por polinômios de grau 7, para substâncias gasosas, usando o método de Chebyshev (Press et al., 1988), obtendo assim novos coeficientes $A_1, A_S, a_1, \dots, a_7$.

Tabela 1. Coeficientes de aproximação para as espécies: O e Cl₂ na base EVT.

Espécie: O							
ΔT	a_{-2}	a_{-1}	a_0	a_L	a_1	a_2	a_3
298 - 6000	214,752	21,1911	0,000374	-0,067659	-0,52714	2,82838	-0,761488
6000 - 20000	207,259	13,7192	0,084517	-1,90832	11,4955	-3,17022	0,440157
Espécie: Cl ₂							
298 - 6000	-0,000403	0,14142	284,499	33,0394	133,089	-114,671	46,1997
6000 - 10000	0,124265	1,75398	347,644	64,8143	-2,6945	0,740568	-0,108784

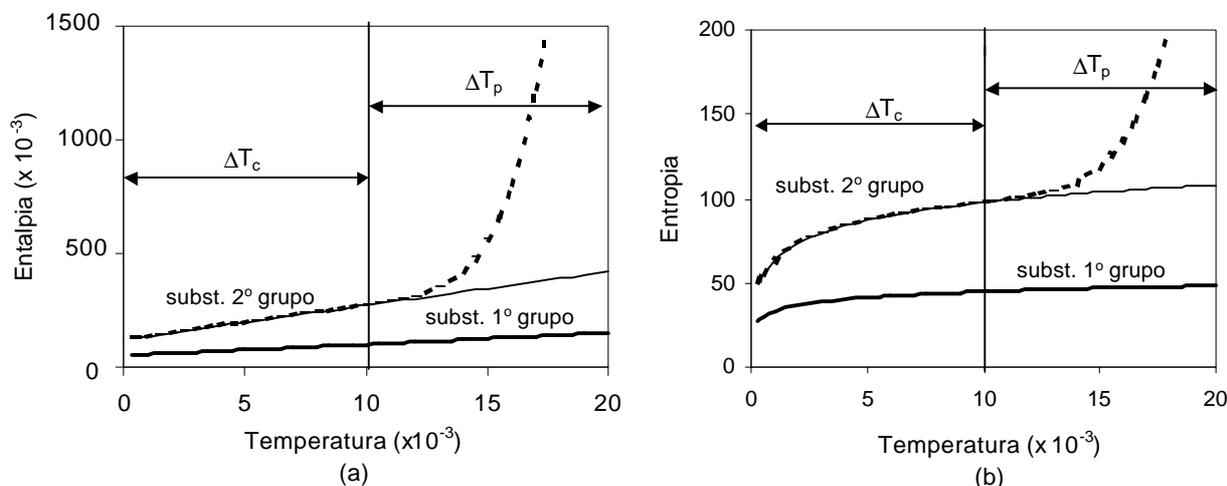


Figura 2. Alterações da H_q e da S_q^o para as substâncias O (1º grupo) e Cl₂ (2º grupo).

Na Figura 2 estão apresentados exemplos das alterações de $H_q(T)$ e $S_q^o(T)$ para as substâncias de ambos os grupos (G1 e G2), e é visível que para a substância do grupo G2, fora do seu intervalo de aproximação, os valores de H_q e S_q^o apresentam um crescimento brusco (linhas tracejadas). Então durante as simulações numéricas uma substância já dissociada no intervalo ΔT_c , pode “ressurgir” no intervalo ΔT_p , o que é fisicamente impossível. Assim para a extrapolação das substâncias do grupo G2, foi considerado o comportamento das espécies do grupo G1 no intervalo ΔT_p , (cujo exemplo na Fig. 2 é a substância O). É evidente que a sua dependência $H_q = f(T)$ é quase linear e que $S_q^o = f(T)$ é alterada logarithmicamente.

Então na extrapolação de $H_q(T)$ e $S_q^o(T)$ das substâncias do grupo G2 no intervalo ΔT_p , foram usados os valores $H_q(T_{c_q}^f)$, $S_q^o(T_{c_q}^f)$ e $C_{p_q}(T_{c_q}^f)$, considerando as dependências:

$$H_q = \Delta H_{f_q}^o + 10^4 [a_{-1_q} + a_{1_q} x] \quad (12)$$

$$C_{p_q} = a_{L_q} \quad (13)$$

$$S_q^o = a_{L_q} + a_{0_q} + a_{L_q} \ln x \quad (14)$$

com $x = T / 10000$, $T = T_{c_q}^f, \dots, 20000$ K e onde os coeficientes a_{-1_q} , a_{L_q} e a_{0_q} são determinados pelas expressões a seguir ($x_{c_q}^f = T_{c_q}^f / 10^4$).

$$a_{L_q} = C_{p_q}(T_{c_q}^f) \quad (15)$$

$$a_{-1_q} = (\Delta H_{f_q}^o - H_q) / 10^4 + a_{L_q} x_{c_q}^f \quad (16)$$

$$a_{0_q} = S_q^o - a_{L_q} \ln x_{c_q}^f - a_{L_q} \cdot \quad (17)$$

No resultado, na base EVT é formado um intervalo da temperatura: $T_{c_q}^f, \dots, 20000$ K, com novos coeficientes a_{-2_q} , a_{-1_q} , a_{L_q} , a_{0_q} , a_{1_q} , a_{2_q} e a_{3_q} que, por exemplo, para as substâncias Cl_2 e Cl , estão mostrados na Tab. 2.

Tabela 2. Coeficientes de aproximação para as espécies: Cl_2 e Cl após a extrapolação.

Espécie: Cl_2							
ΔT	a_{-2}	a_{-1}	a_0	a_L	a_1	a_2	a_3
298 - 6000	323,227	40,4898	-0,002438	0,437898	-26,3299	46,6683	-26,6228
6000 - 20000	318,932434	40,7004689	0	0,227708	0	0	0
Espécie: Cl							
298 - 6000	226,279007	24,422001	-0,000808	0,144055	-12,744500	10,263400	-4,066850
6000 - 10000	220,719	21,1723	0,007448	-0,240999	-0,673624	0,284512	-0,06276
10000 - 20000	220,859131	21,891325	0	-0,022670	0	0	0

Nas Figuras 2a e 2b as dependências H_q e S_q^o determinadas pelas Eqs. (12) – (14) no intervalo ΔT_p , para a substância Cl_2 , com os novos coeficientes são apresentadas pelas linhas contínuas.

Logo após a extrapolação é necessário realizar reaproximações (como para as substâncias do grupo G1 na forma dos polinômios da base TTI. É evidente que a reaproximação de H_q e S_q^o , na forma das Eqs. (9) e (10), com dois ou três intervalos da temperatura para a forma das Eqs. (7) e (8) com um único intervalo (base TTI) gera alguns erros que são expressos a seguir (ϵ_{H_q} e ϵ_{S_q} são medidos em K).

$$\epsilon_{H_q} (K) = |H_{q(EVT)} - H_{q(TTI)}| / C_{p_q} \quad \text{e} \quad \epsilon_{S_q} (K) = |(S_{q(EVT)}^o - S_{q(TTI)}^o)T| / C_{p_q} \quad (18)$$

Assim para as pesquisas numéricas (mostradas abaixo) foi necessário envolver (além das espécies apresentadas em Spilimbergo et al. (2003)), as substâncias: Cl , Cl^- , Cl_2 , ClO , HCl , $HOCl$, K , K^+ , K_2^+ , KH e KO . Os erros ϵ_{H_q} para estas espécies estão apresentados na Tab. 3.

Tabela 3. Erros máximos (ϵ_{Hq}) nas faixas da T.

T . 10 ⁻³	$\epsilon_H(\text{Cl})$	$\epsilon_H(\text{Cl}^-)$	$\epsilon_H(\text{Cl}_2)$	$\epsilon_H(\text{ClO})$	$\epsilon_H(\text{HCl})$	$\epsilon_H(\text{HOCl})$	$\epsilon_H(\text{K})$	$\epsilon_H(\text{K}^+)$	$\epsilon_H(\text{K}_2^+)$	$\epsilon_H(\text{KH})$	$\epsilon_H(\text{KO})$
1...3	3,676	0,011	26,870	10,074	3,306	5,988	28,019	0,047	7,885	3,285	24,583
3...6	1,3447	0,003	30,544	13,778	4,448	5,932	28,589	0,047	2,256	6,564	31,166
6...9	0,761	0,010	22,504	9,167	3,319	5,897	21,049	0,091	1,157	8,694	14,639
9...12	0,629	0,011	11,318	3,042	0,956	2,772	12,208	0,091	0,855	6,047	8,652
12...15	0,557	0,007	7,103	2,424	0,576	2,170	9,195	0,097	0,767	4,948	6,105
15...18	0,530	0,005	5,671	1,662	1,212	2,124	8,452	0,053	0,713	4,790	3,715
18...20	1,249	0,004	11,402	0,901	1,163	5,173	17,603	0,094	1,665	11,757	3,284

4. Cálculos numéricos

As simulações numéricas foram realizadas para o meio reagente H – K – O – Ar – Cl (considerando a composição inicial do plasma: Ar = 48%, H₂O = 48%, K = 2% e Cl = 2%) com a temperatura no intervalo T = 1000...20000 K e a pressão no intervalo P = 0,1...1 atm. Foram consideradas as espécies neutras H, Ar, K, O, Cl, HO₂, H₂O, H₂, O₂, OH, Cl₂, ClO, HCl, HOCl, KH, KO e as ionizadas H₂O⁺, O⁺, e, OH⁻, H₂⁺, H⁺, O⁻, H₃O⁺, OH⁺, Ar⁺, O₂⁻, O₂⁺, H⁻, Cl⁻, K⁺, K₂⁺, H₃⁺. As espécies do tipo KCl, K₂Cl₂ e KOH não foram consideradas, pois para as temperaturas do plasma suas concentrações são praticamente invisíveis. As substâncias H₂O, ClO, HCl, HOCl, KH, KO, H₂⁺ e K₂⁺ foram apresentadas na base EVT no intervalo T = 300...6000 K, enquanto que K, Cl, Cl₂, OH⁻, Cl⁻ e K⁺ no intervalo T = 300...10000 K; devido a isso as informações sobre todas elas foram extrapoladas até 20000 K utilizando a técnica descrita acima.

Na Fig. 3 estão mostradas as dependências das principais espécies neutras em função da temperatura para o meio reagente M1 = H + O + C + Ar + Al, apresentado em Spilimbergo et al. (2003) e do meio M2, pesquisado neste trabalho. A composição inicial do meio M1 foi: 48% de Ar, 48% de H₂O, 2% de Al e 2% de C. As alterações das concentrações nas principais substâncias (Ar, H₂O, H, O e H₂) são semelhantes para ambos os meios. A concentração do argônio começa a diminuir quando a temperatura se encontra ao redor de 4000 K devido à ionização e porque o argônio não forma moléculas e radicais com os demais átomos. A água é estável até aproximadamente 3000 K e logo após começa a diminuir devido a formação do H₂ e do OH, que posteriormente com o aumento da temperatura, vão gerar os átomos O e H.

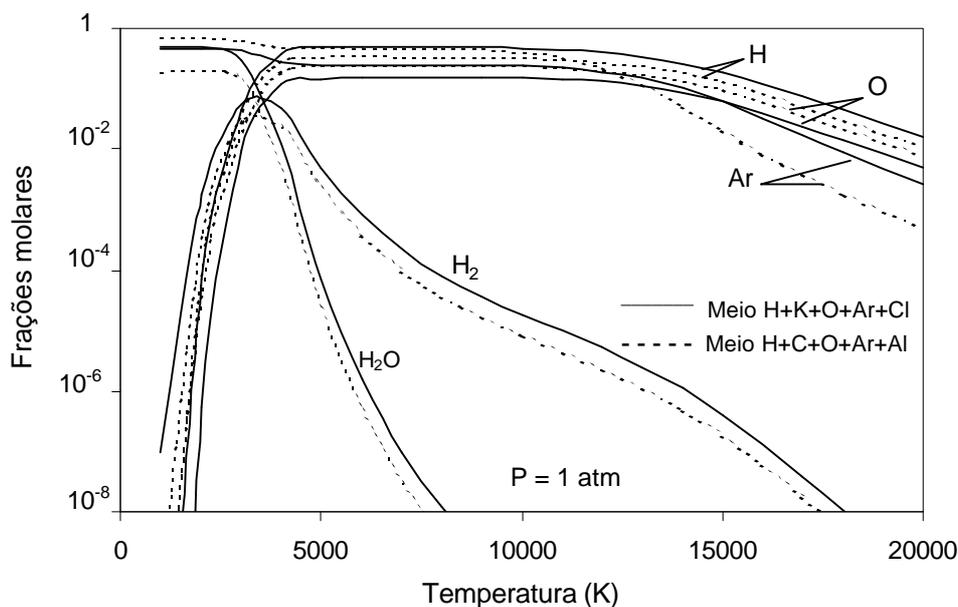


Figura 3. Alterações das principais espécies neutras para dois meios reagentes.

A Figura 4 apresenta as evoluções das substâncias que envolvem o potássio (K) na sua composição, pela temperatura e para pressões de 0,1 e 1 atm. Para $T = 1000$ K o potássio praticamente não forma ligações com outras espécies (exceto o KO). Mas com o aumento da temperatura o potássio ioniza-se expressivamente, crescendo no intervalo de 1000 a 3000 K em aproximadamente mil vezes. Também surge a substância KH, que atinge o seu máximo e depois para $T \approx 6000$ K praticamente desaparece. A concentração da substância KO também diminui. Com o aumento posterior da temperatura o potássio decresce rapidamente formando K^+ (até a temperatura de 6000 K). Logo após as concentrações de K^+ e K estabilizam-se. Mas aproximadamente ao redor de 12000 K adquirem ligeiras inclinações, devido à ionização das principais substâncias.

Na Figura 5 estão apresentadas as alterações das substâncias com cloro, para $P = 0,1$ atm e 1 atm. Para $T = 1000$ K todo o cloro do meio reagente se encontra na substância HCl, mas com o aumento da temperatura (até 3000 K) são formadas as espécies ClO e HOCl (em pequenas escalas) e principalmente os íons Cl^- e os átomos Cl. Esse elemento é halogênio e por isso mais inclinado à formação de íons negativos. O íon Cl^- cresce rapidamente de 10^{-6} até 10^{-3} com o aumento da temperatura de 1000 até 3000 K, influenciando essencialmente na concentração dos elétrons. Após 3000 K, as concentrações de todas as espécies (salvo o átomo Cl) começam a diminuir: HOCl (ao redor de 4000 K), ClO (10000 K) e HCl (12000 K). Para temperatura de aproximadamente 10000 K as concentrações de Cl^- e Cl estabilizam-se.

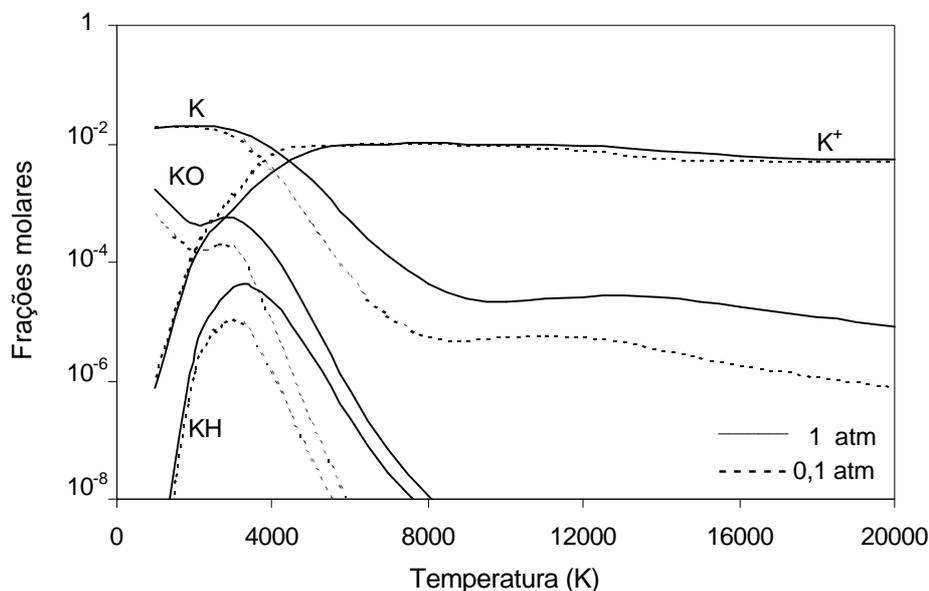


Figura 4. Alterações das concentrações das espécies que contém potássio.

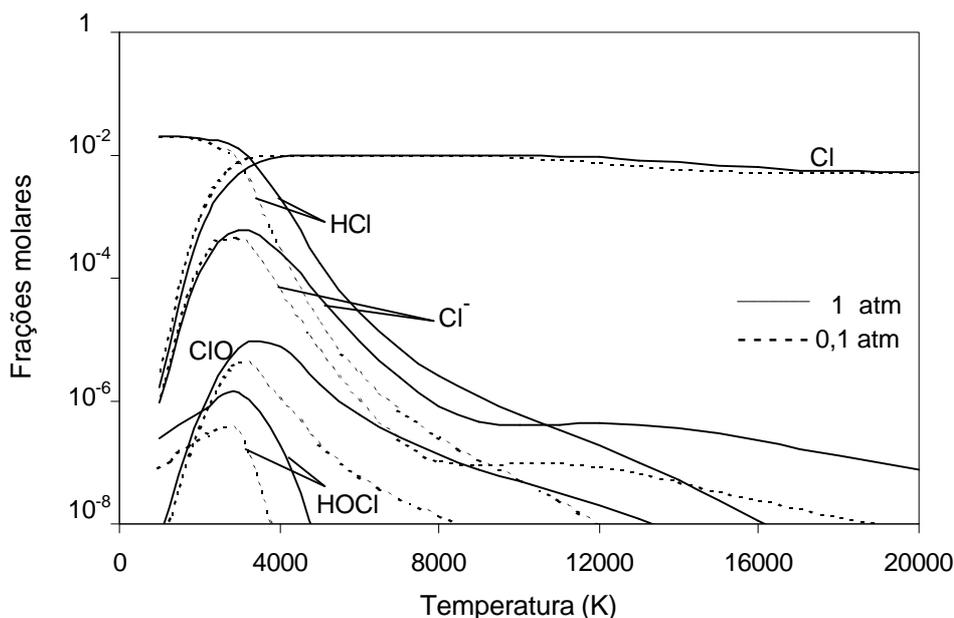


Figura 5. Alterações das concentrações das espécies que contém cloro.

A Fig. 6 apresenta as alterações de todos os íons (exceto Ar^+) e de elétrons para os meios M1 e M2. Estes dados mostram uma grande diferença entre os meios reagentes, pelas concentrações de íons e conseqüentemente pelas propriedades eletrofísicas (por exemplo, a condutibilidade elétrica). Considerando que a concentração limiar é 10^{-5} , a ionização no meio M2 inicia-se muito antes (em torno de 1500 K) do que no meio M1 ($T = 3500$ K), devido à propensão à ionização dos átomos K e Cl. Mas os elétrons no meio M2 são formados com atraso, pois aqueles que são liberados dos átomos de K, são capturados pelos átomos de Cl. Ao mesmo tempo os elétrons do meio M2 são gerados antes ($T = 2500$ K) do que no meio M1. A presença de pequenas quantidades dos átomos de K ou Cl alteram essencialmente as propriedades elétricas do meio reagente (até 1000 vezes). Esta particularidade é revelada no intervalo de temperatura de 2000 a 6000 K, mas com o aumento posterior da temperatura as linhas correspondentes aos elétrons se aproximam pois se inicia a ionização dos átomos que apresentam quantidades mais consideráveis (H, O e Ar), que são iguais para os meios M1 e M2.

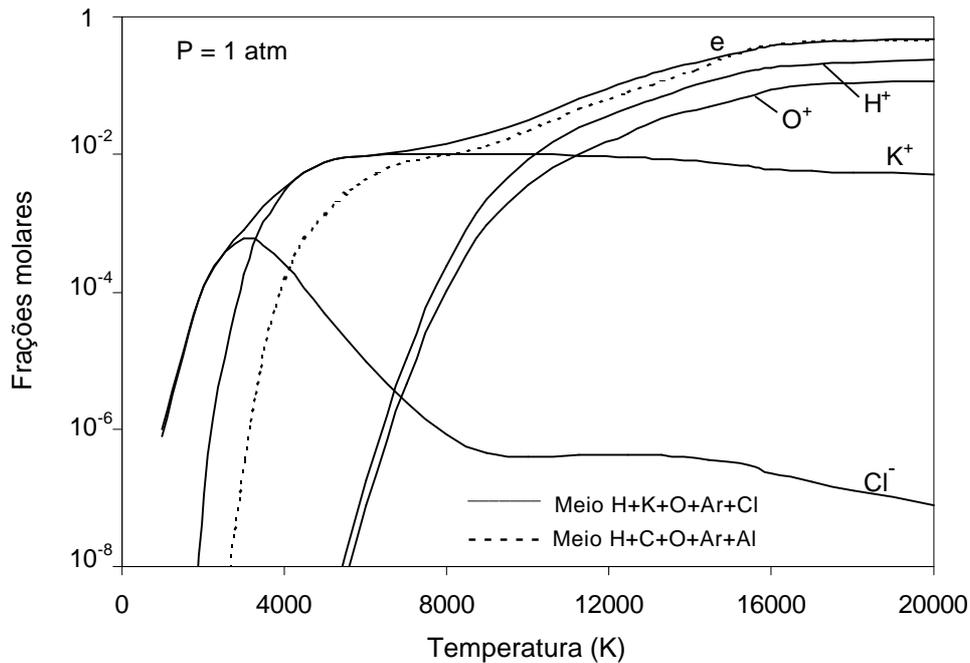


Figura 6. Alteração de íons e elétrons para dois meios reagentes.

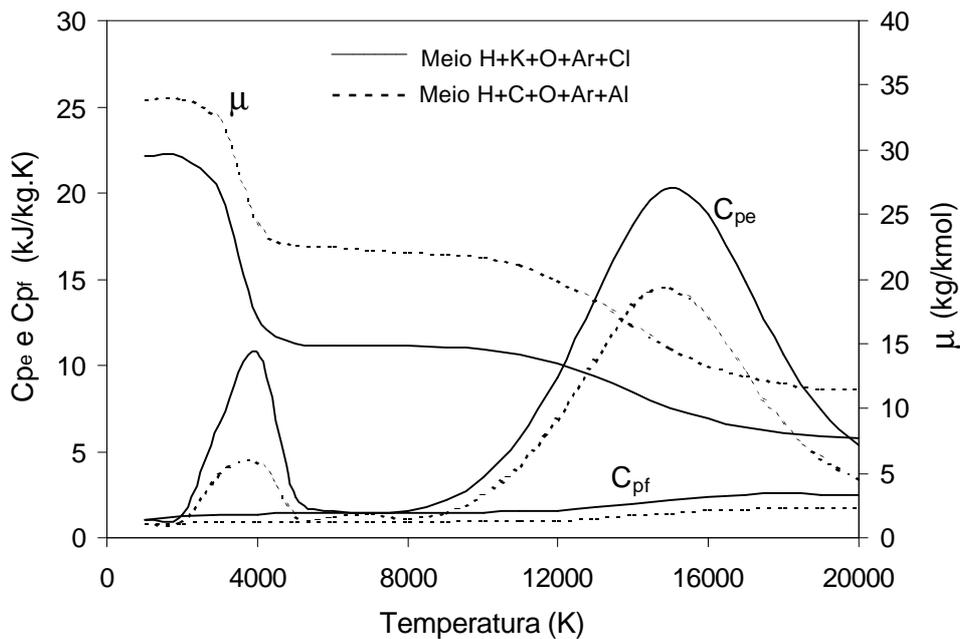


Figura 7. Alterações de propriedades termodinâmicas para dois meios reagentes.

As propriedades termodinâmicas μ - massa molecular média, C_{pe} - calor específico equilibrado (quando se considera o equilíbrio químico do meio reagente) e C_{pf} - calor específico “congelado” (quando se considera que o meio reagente não se altera) são mostrados na Fig. 7. Os seus comportamentos são semelhantes para os dois meios reagentes (o que já era esperado), pois estas propriedades são determinadas pelas principais substâncias.

5. Conclusões

1. Foram realizadas alterações no *software* ADTIJUÍ, utilizado para o cálculo dos sistemas em equilíbrio químico. Este *software* foi adaptado para ser utilizado para meios reagentes ionizados, além dos meios neutros usuais. Para isso foi necessário realizar uma ampliação no intervalo de temperatura da base TTI, ampliando-o até 20000 K.
2. Foram realizadas simulações numéricas para o meio H – O – Ar – K – Cl com pequenas adições de potássio e cloro no intervalo de temperatura de 1000 até 20000 K. Estes resultados foram comparados com os dados obtidos em Spilimbergo et al. (2003), para o meio H – O – Ar – C – Al.
3. Os cálculos numéricos realizados, mostraram que:
 - as principais substâncias (H_2O , O, H e Ar) e as propriedades termodinâmicas (μ , C_{pe} e C_{pf}) são alteradas, em ambos os meios, de forma semelhante;
 - os átomos K e Cl (meio M2) são facilmente ionizados em comparação com os átomos C e Al (meio M1). Apesar de suas quantidades serem pequenas, elas determinam uma grande diferença (em mil vezes) em relação às concentrações de elétrons e íons no intervalo de temperatura de 2000 até 6000 K;
 - devido a serem gerados simultaneamente íons positivos (K^+) e negativos (Cl^-), a formação de elétrons no meio M2 é retardada, mas mesmo assim começa a ocorrer antes do que no meio M1.

6. Referências

- Alemassov, V. E., Dregalin, A. F. e Tishin, A. P., 1971, “Propriedades Termodinâmicas e Termofísicas dos Produtos de Combustão”, Guia, Vol. 1, VINITI, Moscou.
- Dregalin, A. F. e Cherencov, A. S., 1997, “Principais Métodos da Teoria de Processos de Alta Temperatura em Motores Térmicos”, Ianus-K, Moscou, 328 p.
- Burcat, A., 2001, “Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion”, Technion Aerospace Engineering (TAE), Report N° 867, New York.
- Glushko, V. P., et al., 1982, “Guia das Propriedades Termodinâmicas e Termofísicas de Substâncias Individuais”, Nauka, Moscou.
- Gordon, S. e McBride, B. J., 1971, “NASA SP273- Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonation”, Washington.
- Lochte, W. e Greven, H., 1968, “Plasma Diagnostics”, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. e Vetterling, W. T., 1988, “Numerical Recipes in C”, Cambridge University PRESS, New York.
- Spilimbergo, A. P., Kriukov, V. G., Iskhakova, R. e Auth, C. J., 2003, “Modelo de Equilíbrio Químico Aplicado a um Meio Reagente Ionizado Complexo”, Proceedings do XXIV CILAMCE, Ouro Preto, CD – ROM.
- Spilimbergo, A. P., Auth, C. J. e Castelli, C. A., 2001, “Carvão + Pedra Calcária: Características Termodinâmicas dos Produtos de Combustão”, Tendências em Matemática Aplicada e Computacional, Vol. 2, pp. 223 - 232.

NUMERICAL RESEARCH OF EQUILIBRIUM COMPOSITION AND PROPERTIES OF TECHNOLOGICAL PLASMA: H – K – O – Ar – Cl

Ângela Patricia Spilimbergo e Gilmar de Oliveira Veloso

Regional University of Northwest of the State of Rio Grande do Sul – UNIJUÍ – Department of Physics, Statistics and Mathematics
Mail Box 560 – Ijuí, RS – 98700-000
patspi@unijui.tche.br e gilmar.veloso@unijui.tche.br

Raísa L. Ishkakova

Kazan State University – UETK – Department of Engines of Automobiles
Mail Box 420111, K. Marx Street, 10 - Kazan, Russia
vkrujkov@kai.ru

Abstract. The present work concerns with theoretical investigations of ionized reacting media. It is importance for the diagnostic of combustion products and of technological plasmas. In previous works the mathematical model that describes chemical equilibrium in neutral reacting media was improved to obtain the characteristics of the ionized media. For this purpose the concept of positive electrons was introduced and the neutrality equation was considered an “electron conservation equation”. In this case it was necessary to increase the upper limit of the temperature database from 6000 K to 20000 K. In this work the numerical simulations

were performed for the complex ionized media (H + O + K + Ar + Cl). Several effects were observed: the tri-molecular species were destroyed at temperatures up to 6000 K; ion generation starts at 2000K, however the electrons appear at higher temperatures. Dissociation of diatomic molecules occurs at temperatures up to 8000 K and 9000 K. Atomic ionization starts in the range of 12000 K – 14000 K. In the investigated range of temperature molecular mass reveals two reduction intervals while the equilibrated specific heat presents two peaks.

Keywords. Ionized media, Chemical equilibrium, Modeling, Thermodynamic properties.