

# Introdução à Engenharia Química e Bioquímica

**Aula 7 Balanços Energéticos  
MIEQB  
ano lectivo de 2020/2021**

---

## Sumário da aula

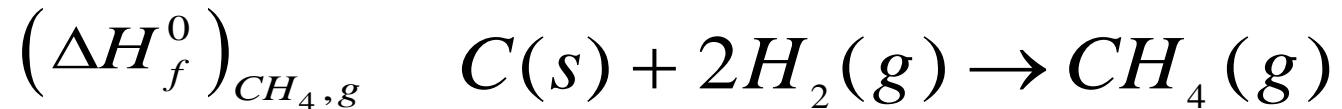
### Balanços energéticos a sistemas reactivos

- Calores de formação e de combustão
- Lei de Hess
- Reações simultâneas- conversão por passe

## Calores de formação

A reacção de formação de um composto é a reacção através da qual esse composto é formado a partir dos seus constituintes elementares.

Exemplo:



- **Calor de formação,  $\Delta \hat{H}_f$ :** a variação de entalpia associada à formação de 1 mol do composto à temperatura e pressão de referência (normalmente 25°C e 1 atm)

$$\left(\Delta H_f^0\right)_{O_2,g} = 0$$

- Reacção a 1 atm, 25°C, estado estável de agregação
- Reagentes – elementos necessários
- Produto - unicamente o composto

Lei de Hess

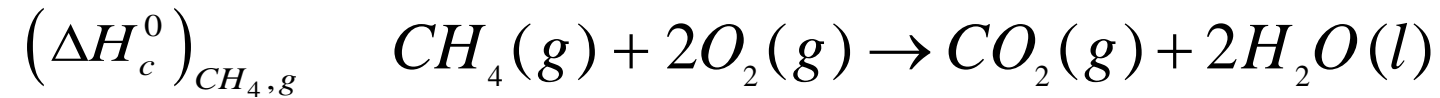
**Calores de formação**

Reagentes → Produtos

$$\Delta \hat{H}_R^0 = \sum_{\text{produtos}} \nu_i \times (\Delta \hat{H}_f^0)_i - \sum_{\text{reagentes}} \nu_i \times (\Delta \hat{H}_f^0)_i$$

- **Calor de combustão,  $\Delta\hat{H}_c$ :** corresponde à variação de entalpia resultante da oxidação completa, a 25°C e 1 atm de uma substância que nestas condições se encontra no seu estado normal de agregação

Exemplo:



- reacção de oxidação do composto com  $O_2$
- estado físico normal do composto
- Produtos finais nos seus estados de agregação normais
- Grau de oxidação completo

As reacções de combustão são geralmente exotérmicas!

## Calores de combustão

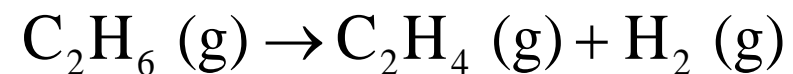
### Lei de Hess

Reagentes → Produtos

$$\Delta \hat{H}_R^0 = \sum_{\text{reagentes}} \nu_i \times (\Delta \hat{H}_c^0)_i - \sum_{\text{produtos}} \nu_i \times (\Delta \hat{H}_c^0)_i$$

**5.18.**

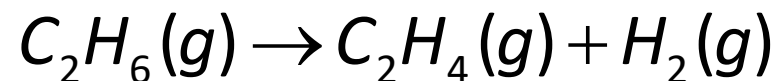
Calcule o calor padrão da seguinte reacção:



- a) Usando os calores de formação;
- b) Usando os calores de combustão.

Dados:

	$\Delta H^\circ_f (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ_c (\text{kJ.mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	-84.67	-1559.9
$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$	+52.88	-1410.99
$\text{H}_2 (\text{g})$	0	-285.84



a) Usando os calores de formação

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(C_2H_4) - \Delta H_f^0(C_2H_6) = 52.88 + 84.67 = 137.55 \text{ kJ/mol}$$

b) Usando os calores de combustão

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_c^0(C_2H_6) - \Delta H_c^0(C_2H_4) - \Delta H_c^0(H_2)$$

$$\Delta H_R^0 = -1559.9 + 1410.99 + 285.84 = 136.93 \text{ kJ/mol}$$



### 5.19.

Na literatura estão tabelados os seguintes valores para o calor de formação padrão do propano,

$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -119.8 \text{ kJ/mol para o propano líquido}$$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -103.8 \text{ kJ/mol para o propano gasoso}$$

Qual o significado físico da diferença entre estes dois valores? Justifique.

$$\Delta \hat{H}_f^\circ(g) - \Delta \hat{H}_f^\circ(l) = \Delta \hat{H}_{vap}(\textit{propano})$$

$$\Delta \hat{H}_{vap}(\textit{propano}) = -103.8 - (-119.8)$$

$$\Delta \hat{H}_{vap}(\textit{propano}) = 16.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_{vap}(1\text{atm}, -42.07^\circ\text{C}) = 18.77 \text{ kJ/mol}$$

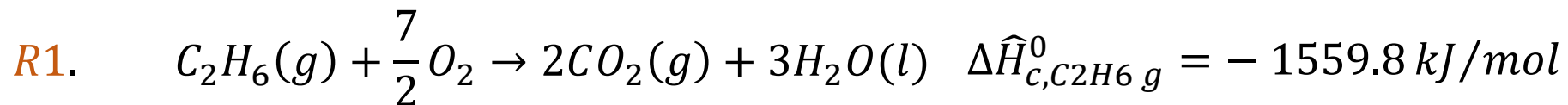
## 5.20.

Calcule o calor de formação do etano gasoso com base nos seguintes valores,

$$\Delta \hat{H}_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 \text{ g}) = -1559.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ (\text{CO}_2 \text{ g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O l}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

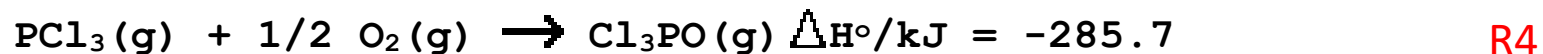
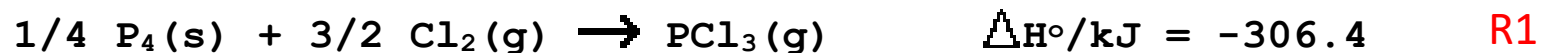
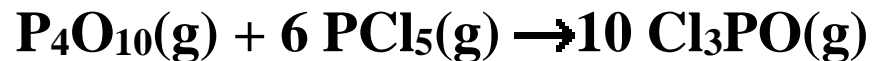


$$\Rightarrow \quad \text{R}_4 = 2\text{R}_2 + 3\text{R}_3 - \text{R}_1$$

$$\Delta \hat{H}_{r4}^0 = 2\Delta \hat{H}_{r2}^0 + 3\Delta \hat{H}_{r3}^0 - \Delta \hat{H}_{r1}^0 = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

EXTRA.

Calcular a entalpia da reacção seguinte utilizando a Lei de Hess.



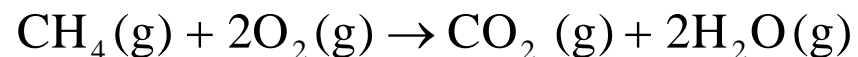
$$-\text{R2} - 6 \times \text{R3} + 10 \times \text{R4} + 4 \times \text{R1} =$$

$$-(-2967.3) - 6 \times (-84.2) + 10 \times (-285.7) + 4 \times (-306.4) = -610.1 \text{ kJ}$$

## 5.22.

Num reactor contínuo produz-se formaldeído por oxidação do metano com ar.

Simultaneamente dá-se a oxidação do metano:



A conversão do metano é de 30% na primeira reacção e de 10% na segunda reacção. A alimentação do reactor é feita de modo a ter uma razão molar de 1:1 entre o metano e o oxigénio. Sabe-se que o metano é alimentado a 25°C e o ar a 100°C. Calcule a quantidade de calor a fornecer ou a retirar ao sistema quando a temperatura de corrente efluente é de 150°C.

Dados: calores específicos **médios**, entre 25°C e T(°C)

$$c_p(\text{O}_2, 100^\circ\text{C}) = 7.083 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{O}_2, 150^\circ\text{C}) = 7.132 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{CH}_4, 150^\circ\text{C}) = 9.30 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, 150^\circ\text{C}) = 8.13 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{N}_2, 100^\circ\text{C}) = 6.972 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{N}_2, 150^\circ\text{C}) = 6.984 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{CO}_2, 150^\circ\text{C}) = 9.48 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p(\text{HCHO}, 150^\circ\text{C}) = 9.08 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

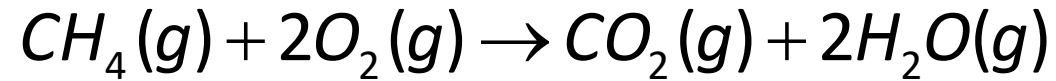
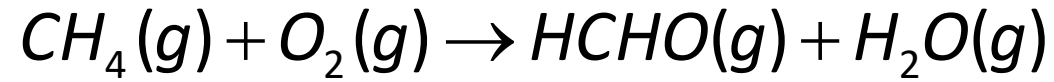
**Calores de formação padrão:**

$$\Delta H_f^\circ(\text{HCHO}(\text{g})) = -27.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -17.89 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

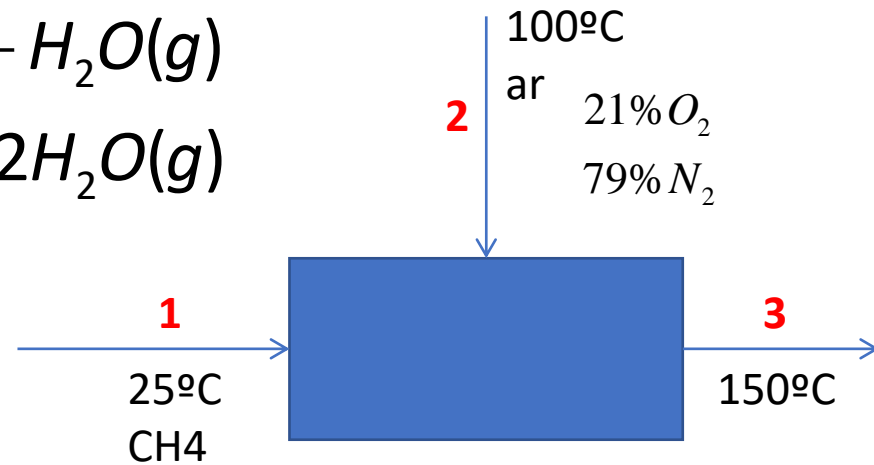
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -57.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -94.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Base de cálculo: 100 moles de CH<sub>4</sub>

CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 1:1

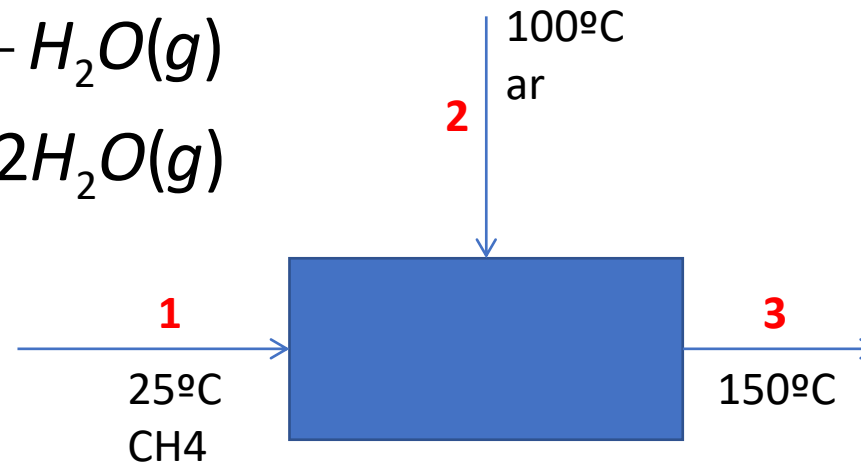
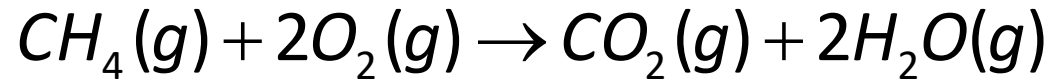
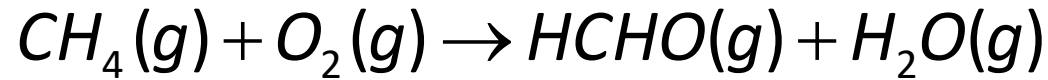


	1	2	3
CH <sub>4</sub>	100	-	60
O <sub>2</sub>	-	100	50
N <sub>2</sub>	-	376	376
HCHO	-	-	30
CO <sub>2</sub>	-	-	10
H <sub>2</sub> O	-	-	50

% Conversão CH<sub>4</sub>:

Reacção 1 = 30%

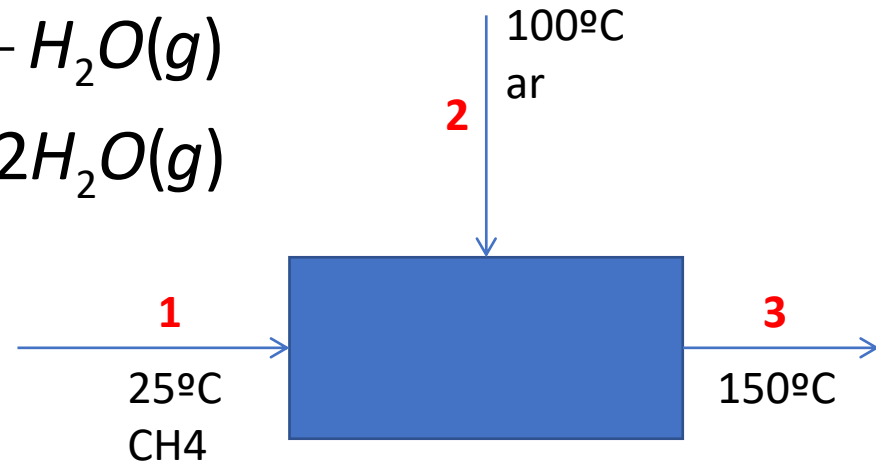
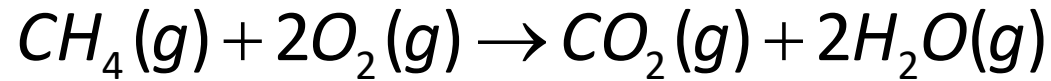
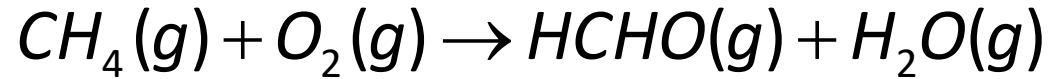
Reacção 2 = 10%



Estado de referência: T = 25°C; P = 1 atm; estado gasoso

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{produtos}} \sigma_i * (\Delta H_f^0)_i - \sum_{\text{reagentes}} \sigma_i * (\Delta H_f^0)_i$$

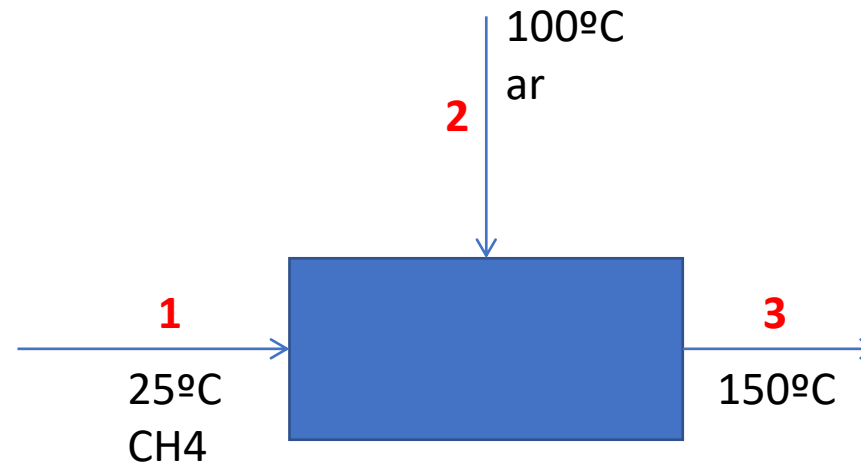
$$\begin{aligned} \Delta H_{R1}^0 &= (\Delta H_{f\_HCHO}^0 + \Delta H_{f\_H2O}^0 - \Delta H_{f\_CH4}^0) \times n = \\ &= [(-27.7 \text{ kcal/mol}) + (-57.8 \text{ kcal/mol}) - (-17.89 \text{ kcal/mol})] \times 30 \text{ mol} \\ &= -2028.3 \text{ kcal} \end{aligned}$$



Estado de referência: T = 25°C; P = 1 atm; estado gasoso

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{produtos}} \sigma_i * (\Delta H_f^0)_i - \sum_{\text{reagentes}} \sigma_i * (\Delta H_f^0)_i$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{R2}^0 &= (\Delta H_{f\_CO2}^0 + 2 \times \Delta H_{f\_H2O}^0 - \Delta H_{f\_CH4}^0) \times n = \\ &= [(-94.05 \text{ kcal/mol}) + 2 \times (-57.8 \text{ kcal/mol}) - (-17.89 \text{ kcal/mol})] \times 10 \text{ mol} \\ &= -1917.6 \text{ kcal} \end{aligned}$$



Estado de referência:  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ; estado gasoso

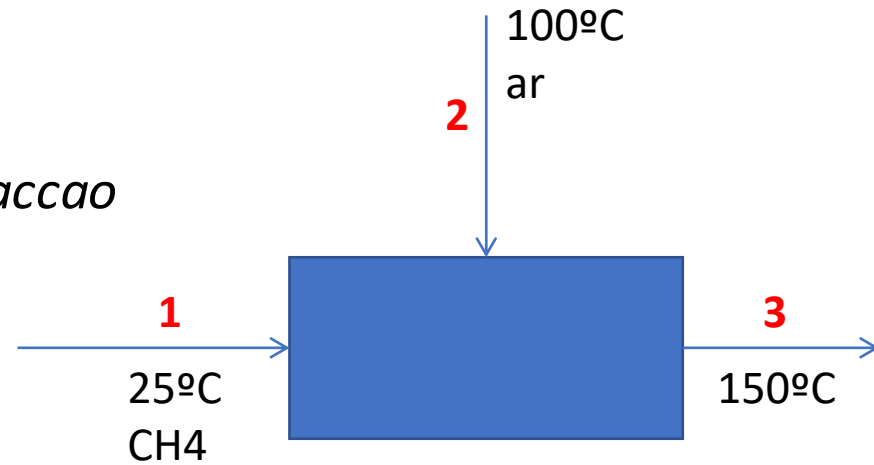
## Balanço Entálpico

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + Q = \Delta H_3 + \Delta H_{\text{reacao}}$$

$$\Delta H_1 = 0(\text{estado\_referência})$$



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + Q = \Delta H_3 + \Delta H_{reacao}$$



$$\Delta H_2 = \int_{25}^{100} ((100 \times 7.083) + (376 \times 6.972)) dT = 249.7 kcal$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \int_{25}^{150} ((50 \times 7.132) + (376 \times 6.984) + (60 \times 9.3) \\ &\quad + (10 \times 9.476) + (50 \times 8.13) + (30 \times 9.08)) dT \\ &= 539.2 kcal \end{aligned}$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + Q = \Delta H_3 + \Delta H_{reacao}$$

$$\Delta H_{R1}^0 = -2028.3kcal$$

$$\Delta H_{R2}^0 = -1917.6kcal$$

$$\Delta H_2 = 249.7kcal$$

$$\Delta H_3 = 539.2kcal$$

$$Q = -3656.5kcal$$

