

Introdução à Engenharia Química e Bioquímica

**Aula 3 Balanços Energéticos
MIEQB
ano lectivo de 2020/2021**

Sumário da aula

Balanços energéticos a sistemas não reactivos

- Estado de referência e propriedades de estado
- Variações entálpicas associadas a processos químicos
- Variação de temperatura a pressão constante. Calor específico

Balanço de energia a um sistema aberto

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_c + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

- Não existem partes móveis no sistema $\dot{W}_s = 0$
- As velocidades de todas as correntes são iguais $\Delta\dot{E}_c = 0$
- Todas as correntes entram e saem à mesma altura $\Delta\dot{E}_p = 0$

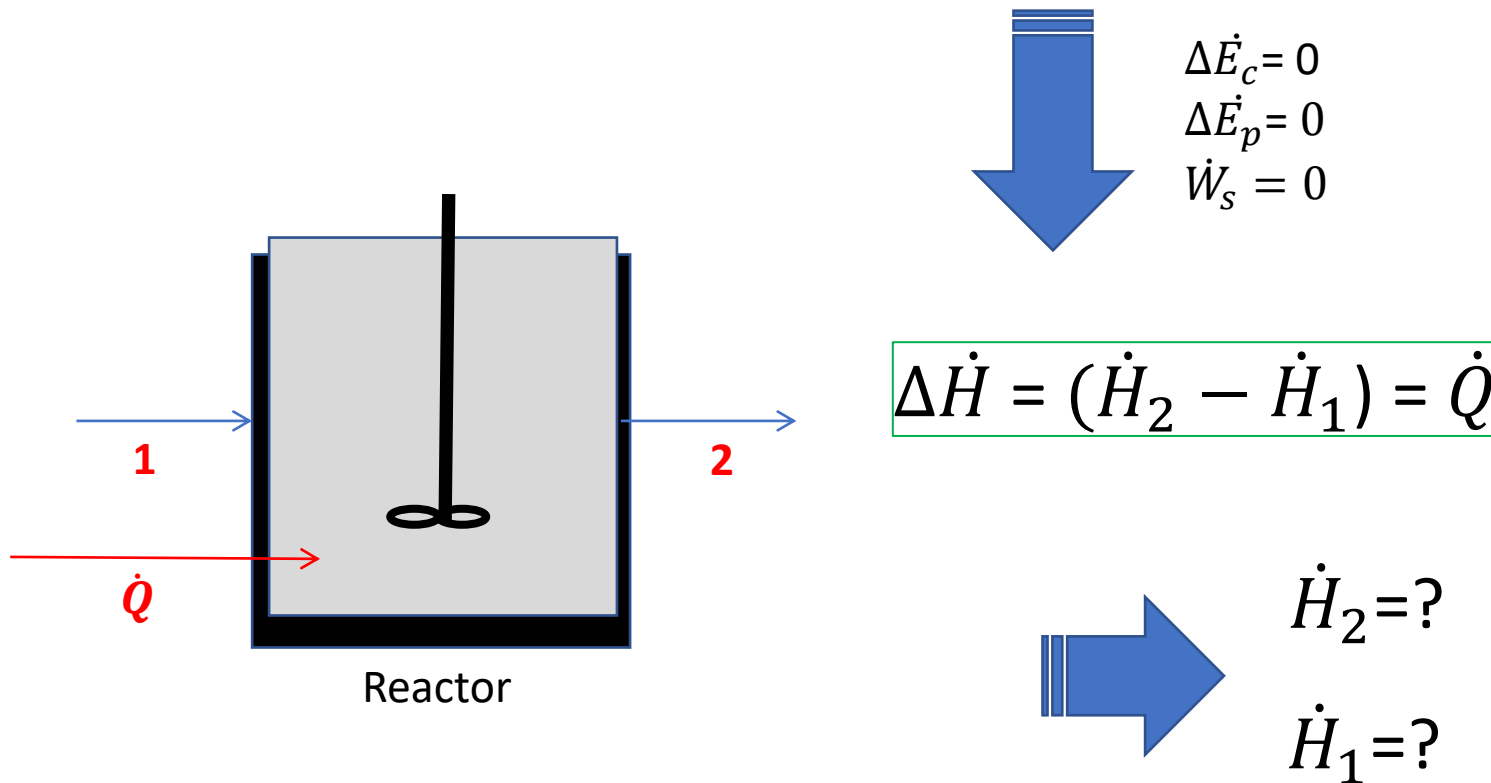


$$\Delta\dot{H} = \dot{Q}$$

Importância da entalpia, H!

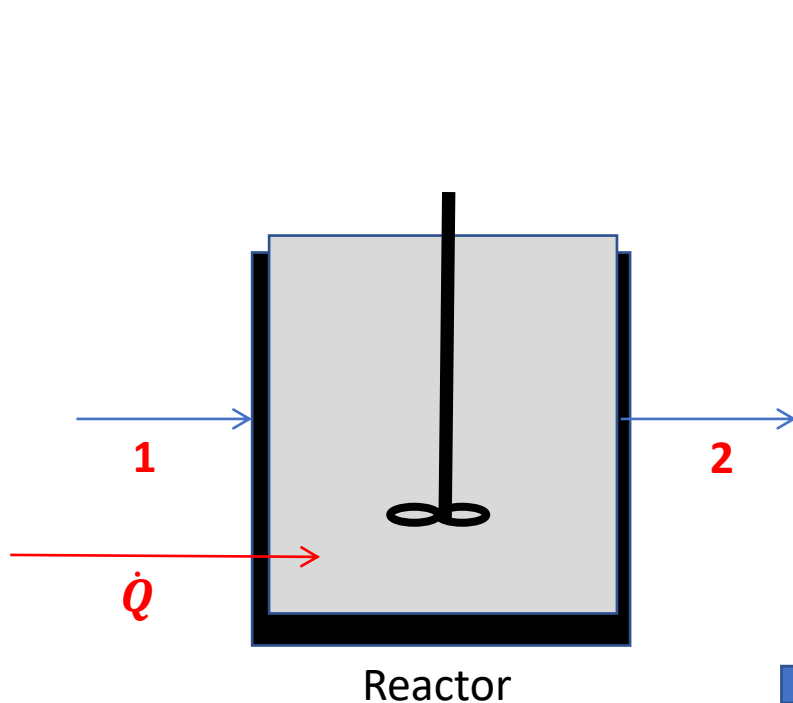
Balanço de energia a um Reactor

Energia que entra = Energia que sai



Balanço de energia a um Reactor

Energia que entra = Energia que sai



$$\Delta \dot{H} = (\dot{H}_2 - \dot{H}_1) = \dot{Q}$$

É possível determinar a variação de \dot{H}
do estado termodinâmico 1 ao estado
termodinâmico 2

H é uma função de estado!

Calcular a variação de entalpia associada ao processo em que fenol sólido a 25°C e 1atm é convertido em fenol vapor a 300°C e 3atm

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_{(vapor, 300^{\circ}C, 3 atm)} - \hat{H}_{(sólido, 25^{\circ}C, 1 atm)}$$

PROBLEMA: não existem valores medidos!!!

Calcular a variação de entalpia associada ao processo em que fenol sólido a 25°C e 1atm é convertido em fenol vapor a 300°C e 3atm

SOLUÇÃO?  **Entalpia é uma Função de estado**

- **H depende apenas das variáveis termodinâmicas temperatura, pressão e estado físico (para misturas, também a composição)**
- **Não depende da forma – percurso - como as espécies atingem esse estado termodinâmico**

Calcular a variação de entalpia associada ao processo em que fenol sólido a 25°C e 1atm é convertido em fenol vapor a 300°C e 3atm

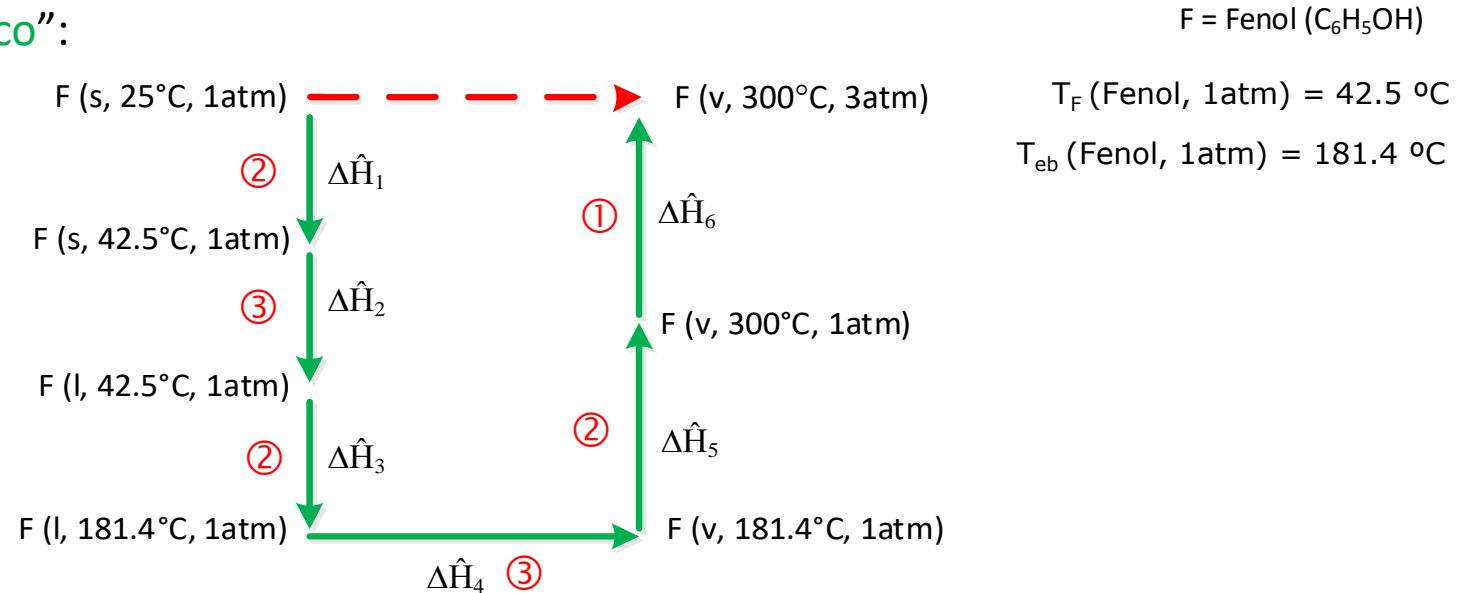
F = Fenol (C₆H₅OH)

- Percurso “**real**”: F (s, 25°C, 1atm) — — — — ➤ F (v, 300°C, 3atm)

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_{(vapor, 300^{\circ}C, 3 atm)} - \hat{H}_{(sólido, 25^{\circ}C, 1 atm)}$$

Calcular a variação de entalpia associada ao processo em que fenol sólido a 25°C e 1atm é convertido em fenol vapor a 300°C e 3atm

- Percurso “**hipotético**”:

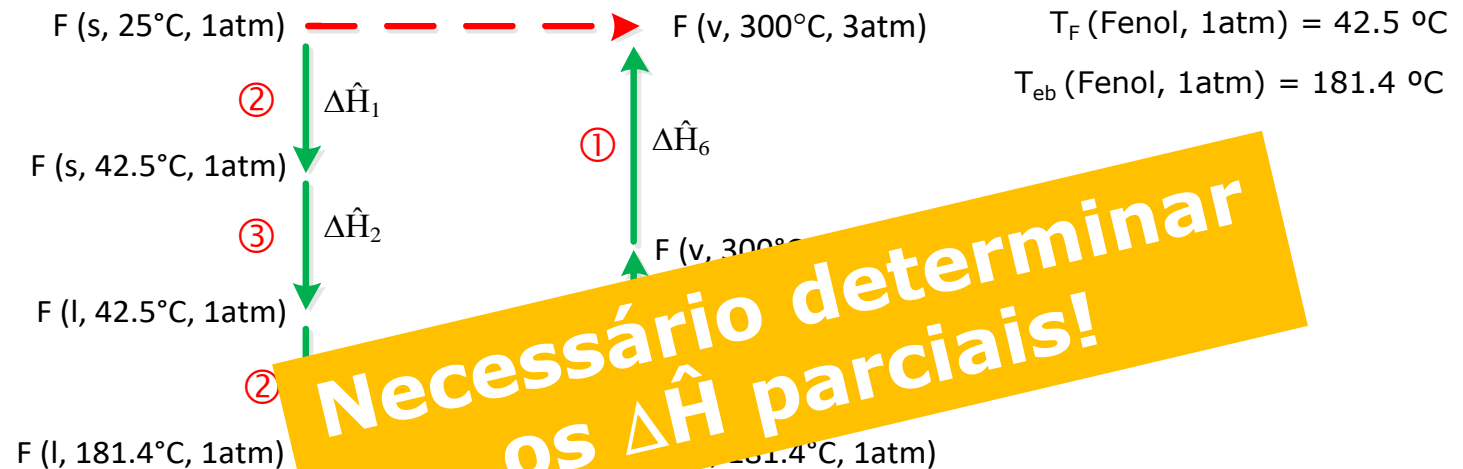


- ①: Processo com variação de pressão (T e estado físico constantes)
- ②: Processo com variação de temperatura (P e estado físico constantes)
- ③: Processo com mudança de fase (p,T constantes)

Calcular a variação de entalpia associada ao processo em que fenol sólido a 25°C e 1atm é convertido em fenol vapor a 300°C e 3atm

- Percurso “hipotético”:

F = Fenol (C_6H_5OH)



Necessário determinar os $\Delta \hat{H}$ parciais!

$$\Delta \hat{H} = \sum_{i=1}^6 \hat{H}_i$$

Variações entálpicas associadas aos processos com interesse na indústria química

1. Variações de pressão a T e estado físico constantes
2. Variações de temperatura a P e estado físico constantes
3. Mudança de fase a P, T constantes
4. Mistura de dois líquidos ou solubilização de um gás ou sólido num líquido a P, T constantes
5. Reacção química a P, T constantes

1. Variações de pressão a T e estado físico constantes

☛ Comprimir hidrogénio de 1 atm até 300 atm a 25°C

2. Variações de temperatura a P e estado físico constantes

3. Mudança de fase a P, T constantes

☛ Fundir gelo a 0°C e de seguida aquecer a água líquida até 30°C , à pressão de 1 atm

4. Mistura de dois líquidos ou solubilização de um gás ou sólido num líquido a P, T constantes

☛ Misturar ácido sulfúrico e água a 20°C e 1 atm

5. Reacção química a P, T constantes

☛ Reagir ácido sulfúrico com hidróxido de sódio a 25°C e 1 atm

Variações entálpicas associadas aos processos com interesse na indústria química

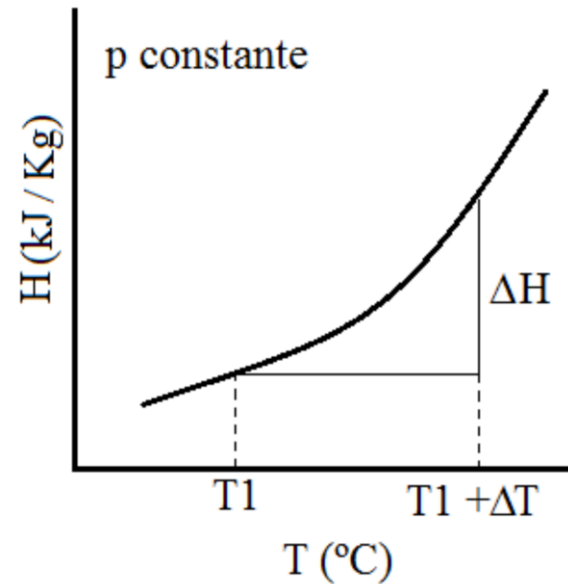
1. Variações de pressão a T e estado físico constantes
2. Variações de temperatura a P e estado físico constantes
3. Mudança de fase a P, T constantes
4. Mistura de dois líquidos ou solubilização de um gás ou sólido num líquido a P, T constantes
5. Reacção química a P, T constantes

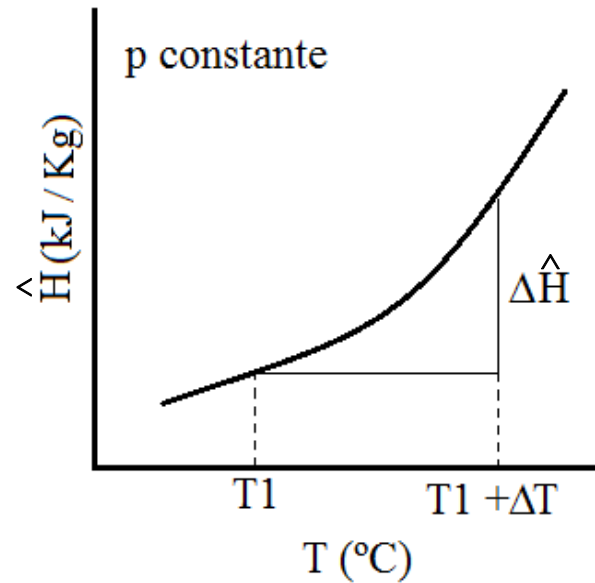
Variações entálpicas associadas aos processos com interesse na indústria química

1. Variações de pressão a T e estado físico constantes
2. Variações de temperatura a P e estado físico constantes
3. Mudança de fase a p, T constantes
4. Mistura de dois líquidos ou solubilização de um gás ou sólido num líquido a T, P constantes
5. Reacção química a p, T constantes

Processos com variação da temperatura (P e estado físico constantes)

Num processo de aquecimento a **pressão** constante, a variação de **entalpia** do sistema depende fortemente da temperatura





$$C_P(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P$$

C_p : Calor específico a pressão constante

Quantidade de energia (entalpia) necessária fornecer a uma unidade de matéria de substância para fazer elevar a sua temperatura de 1 grau térmico

Calor específico a pressão constante, C_p

- É uma propriedade física dos materiais

Tabela de calores específicos a 25 °C

Substância	Fase	Calor específico, C_p (massa) $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Calor específico, C_p (molar) $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ar (nível do mar, seco, 0°C)	gás	1.0035	29.07
Ar (condições ambiente)	gás	1.012	29.19
Dióxido de carbono	gás	0.839	36.94
Etanol	líquido	2.44	112
Octano	líquido	2.22	228
Mercúrio	líquido	0.1395	27.98
Metanol	líquido	2.14	68.62
Néon	gás	1.0301	20.7862
Azoto	gás	1.04	29.12
Oxigénio	gás	0.918	29.38

Calor específico a pressão constante, C_p

- ❑ É uma propriedade física dos materiais
- ❑ **Depende da temperatura e do estado físico da matéria!**

Expressões polinomiais em função da temperatura

<- derivados de valores experimentais!

$$\text{Form 1: } C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] \text{ or } [\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\text{Form 2: } C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] \text{ or } [\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = a + bT + cT^{-2}$$

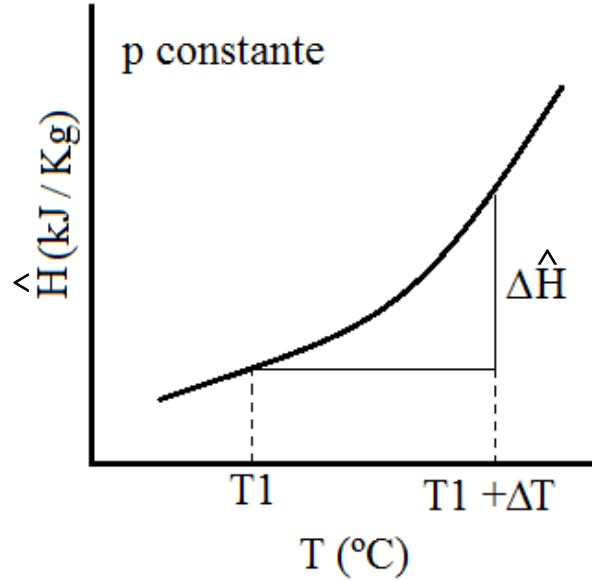
$$\text{Example: } (C_p)_{\text{acetone(g)}} = 0.07196 + (20.10 \times 10^{-5})T - (12.78 \times 10^{-8})T^2 + (34.76 \times 10^{-12})T^3, \text{ where } T \text{ is in } ^\circ\text{C}.$$

Calor específico a pressão constante, C_p

- ❑ É uma propriedade física dos materiais
- ❑ Depende da temperatura e do estado físico da matéria!
- ❑ Unidades de J/mol.K; J/g.K; Btu/lbm.°F

Pergunta:

$$C_p = 1 \text{ J/mol.K} \quad \longleftrightarrow \quad C_p = ? \text{ J/mol.}^\circ\text{C}$$



$$C_P(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

ou

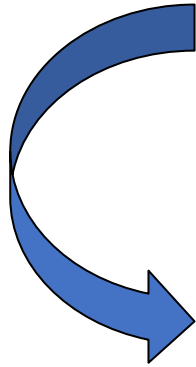
$$\Delta H = m \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

Equação que nos permite
estimar variações de
entalpia associadas a
processos com variação
da temperatura

Caso de misturas

- Misturas gasosas ou líquidas

$$(C_P)_{mix}(T) = \sum_{\text{todos os componentes}} y_i C_{Pi}(T)$$



$$\Delta \hat{H}_{mix} = \int_{T_1}^{T_2} (C_P)_{mix}(T) dT$$

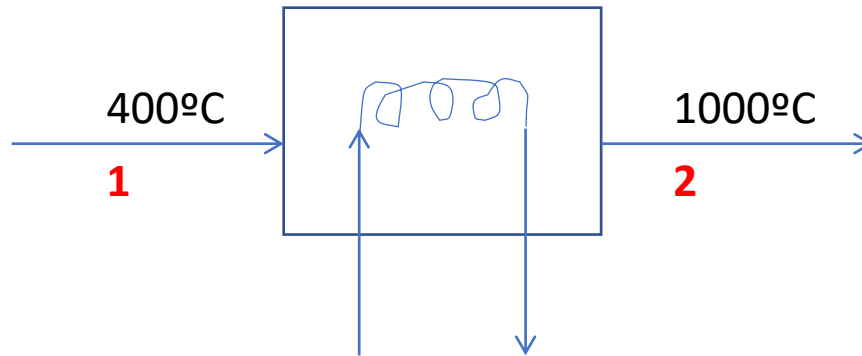
5.9.

Calcule o calor necessário para aquecer uma mole de ar de 400 a 1000°C a pressão constante (1 atm).

Dados:

$$c_p \text{ (cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)} = 6.713 + 0.04697 \times 10^{-2} T \text{ (T em Kelvin, p=1 atm)}$$

Calor transferido para aquecer ou arrefecer a temperatura de uma ou mais substâncias sem mudança de fase: **Calor sensível**



Base de cálculo: 1 mole de ar

$$\Delta H^{p,T} = \int_{T_{ref}}^T n.C_p(T).dT$$

$$\Delta H_1 + Q = \Delta H_2$$

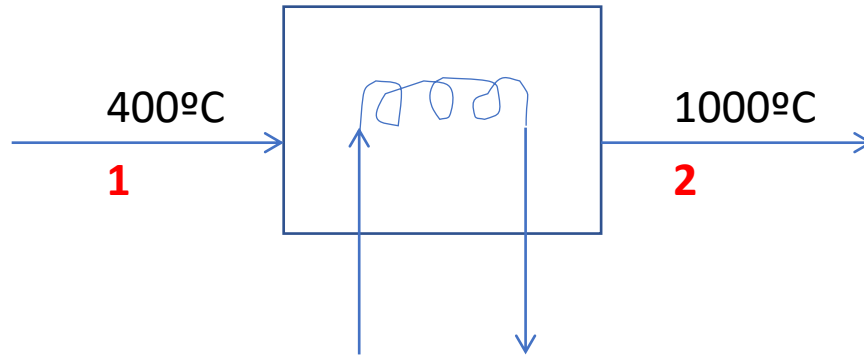
$$Q = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_{ref}}^{1000+273} 1 * C_p(T) * dT$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_{ref}}^{400+273} 1 * C_p(T) * dT$$

$$Q = \int_{T_{ref}}^{1000+273} 1 * C_p(T) * dT - \int_{T_{ref}}^{400+273} 1 * C_p(T) * dT$$

$$Q = \int_{400+273}^{1000+273} 1 * C_p(T) * dT$$



Base de cálculo: 1 mole de ar

$$\Delta H^{p,T} = \int_{T_{ref}}^T n.C_p(T).dT$$

$$Q = \int_{400+273}^{1000+273} 1 * C_p(T) * dT$$

$$Q = \int_{400+273}^{1000+273} (6,713 + 0,04697 \times 10^{-2} T) dT$$

$$Q = \left[6,713 * (T_f - T_i) \right] + \left[\frac{1}{2} * 0,04697 \times 10^{-2} * (T_f^2 - T_i^2) \right]$$

$$Q = 4690 cal$$

$$\int x^n = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$C_{p_{ar}} (cal / mol.K) = 6,713 + 0,04697 \times 10^{-2} T$$

5.10.

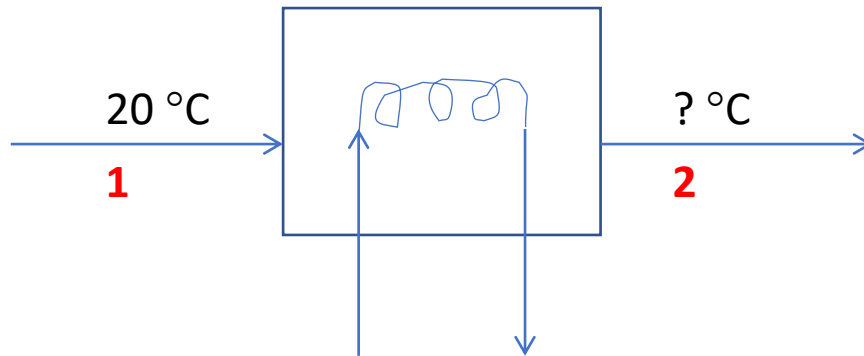
2,000 L (STP)/min de metano são aquecidos de 20 °C até à temperatura final.

Sabendo que a quantidade de calor fornecida ao sistema pelo exterior foi de 12.9 kW, determine a temperatura de saída da corrente gasosa.

Dados:

$$c_p \text{ CH}_4 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 19.87 + 5.021\text{E-}2 T \text{ (T em Kelvin, } p=1 \text{ atm)}$$

2,000 L (STP)/min de metano são aquecidos de 20 °C até à temperatura final. Sabendo que a quantidade de calor fornecida ao sistema pelo exterior foi de 12.9 kW, determine a temperatura de saída da corrente gasosa.



$$\Delta H^{p,T} = \int_{T_{ref}}^T n \cdot C_p(T) \cdot dT$$

$$V_{\text{molar STP}} = 22.711 \text{ L/mol}$$

$$Q = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$Q = n \int_{20+273}^T C_p(T) dT$$

$$n = \frac{2000 \text{ L/min}}{22.711 \text{ L/mol}} = 88.1 \text{ mol/min}$$

$$12,900 \text{ J/s} = \frac{88.1}{60} \text{ mol/s} \int_{293}^T (19.87 + 5.021 \times 10^{-2} T) dT$$

$$12,900 J/s = \frac{88.1}{60} mol/s \int_{293}^T (19.87 + 5.021 \times 10^{-2} T) dT$$

$$12,900 = \frac{88.1}{60} \left[19.87(T - 293) + \frac{1}{2} 5.021 \times 10^{-2} (T^2 - 293^2) \right]$$

$$T_2 = 512K = 239^{\circ}C$$

$$\int x^n = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$