

Introdução à Engenharia Química e Bioquímica

**Aula 6 Balanços Energéticos
MIEQB
ano lectivo de 2020/2021**

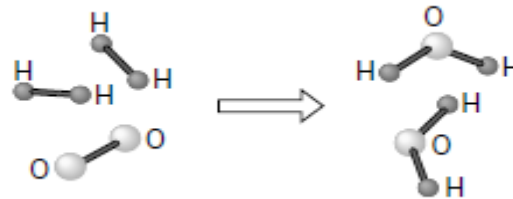
Sumário da aula

Balanços energéticos a sistemas reactivos

- Calores de reacção
 - Lei de Hess
 - Balanço a sistema reactivo
 - Exercícios
-

Calor de reacção

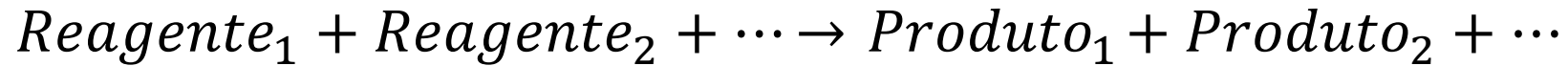
Quando uma reacção ocorre são quebradas ligações entre átomos (reagentes) e são formadas ligações novas (produtos).



3 ligações químicas são quebradas para se formarem 4 ligações novas

Neste caso, é libertada mais energia quando as moléculas de H_2O se formam do que a energia que se consome para quebrar as ligações das moléculas de H_2 e O_2

Calor de reacção



$\Delta\hat{H}_r(T, P)$: Variação de entalpia associada a um processo em que quantidades estequiométricas de reagentes a uma temperatura T e pressão P reagem completamente numa reacção única para originar produtos à mesma temperatura e pressão.

$$\Delta\hat{H}_r(T, P) = \sum \Delta\hat{H}_{\text{produtos}} - \sum \Delta\hat{H}_{\text{reagentes}}$$

Se as novas ligações formadas libertarem mais energia do que a energia necessária para quebrar as ligações anteriores



a reacção é exotérmica, ou seja, liberta calor.

$$\sum \Delta H_{produtos} < \sum \Delta H_{reagentes}$$

$$\Rightarrow \Delta \hat{H}_r(T, P) < 0$$

- Se este **calor de reacção** não for retirado ao sistema a temperatura aumentará constantemente.

Se as novas ligações formadas libertarem menos energia do que a energia necessária para quebrar as ligações anteriores



a reacção é endotérmica, ou seja, consome calor.

$$\sum \Delta H_{\text{produtos}} > \sum \Delta H_{\text{reagentes}}$$

$$\Rightarrow \Delta \hat{H}_r(T, P) > 0$$

- Tem de se fornecer calor ao sistema para que a temperatura não diminua.

As variações de energia associadas às reacções tem um papel predominante no dimensionamento e operação de processos químicos.

O balanço energético ao reactor é extremamente importante em termos económicos!

- Se a **reacção for endotérmica**, o calor necessário fornecer ao reactor para que a temperatura se mantenha constante (e consequentemente a velocidade da reacção) pode ser de tal forma elevado que os custos inerentes sejam suficientes para transformar um processo rentável num economicamente não viável.

As variações de energia associadas às reacções tem um papel
predominante no dimensionamento e operação de processos químicos.

O balanço energético ao reactor é extremamente importante em termos económicos!

- Se a **reacção for exotérmica**, o calor libertado pode ser aproveitado mas uma falha no sistema de controlo de temperatura pode originar um sobreaquecimento e consequente explosão!

Calor de reacção



$$\Delta \hat{H}_r(T, P) = \sum \Delta \hat{H}_{\text{produtos}} - \sum \Delta \hat{H}_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta \hat{H}_r = -50 \text{ kJ/mol}$$

Mas moles de quê?



$$\frac{-50 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } A \text{ consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } B \text{ consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } C \text{ formado}}$$

- Se forem formados 150 mol/s de C então:

-50 kJ ----- 3 mol C formado

x kJ ----- 150 mol C formado

$$\Rightarrow x = - 2500 \text{ kJ/s}$$



$$\frac{-50 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } A \text{ consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } B \text{ consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } C \text{ formado}}$$

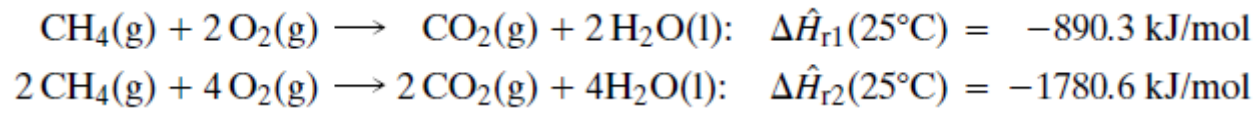
- Ou seja:

$$\Delta H = \frac{\Delta \hat{H}_r(T, P)}{v_A} n_A$$

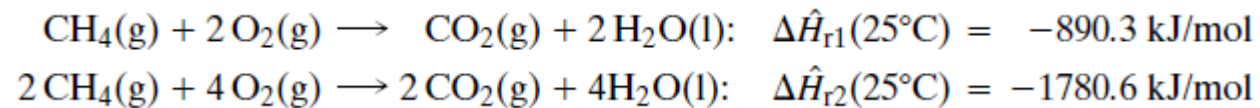
v_A : coeficiente estequiométrico de A
 n_A : nº de mole de A consumido

- A pressões moderadas, $\Delta\hat{H}_r(T, P) \cong f(T)$
-

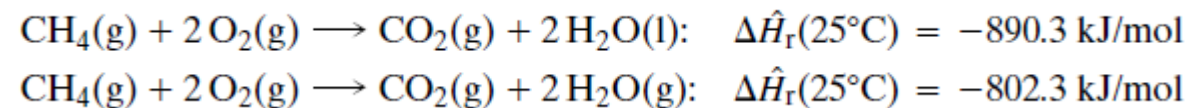
- A pressões moderadas, $\Delta\hat{H}_r(T, P) \cong f(T)$
- $\Delta\hat{H}_r(T, P)$ depende da equação estequiométrica!



- A pressões moderadas, $\Delta\hat{H}_r(T, P) \cong f(T)$
- $\Delta\hat{H}_r(T, P)$ depende da equação estequiométrica!



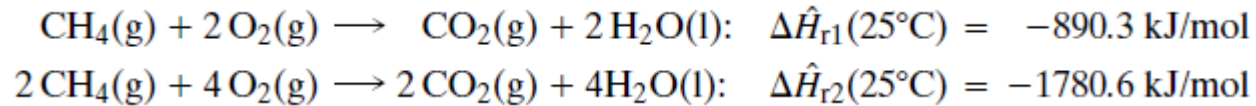
- $\Delta\hat{H}_r(T, P)$ depende do estado físico dos reagentes e produtos



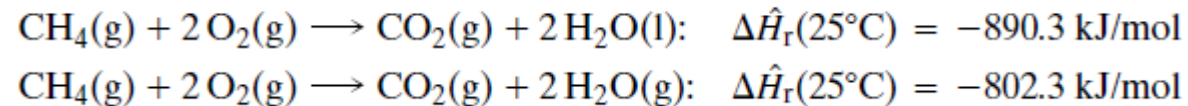
$$\Delta\hat{H}_{r2} - \Delta\hat{H}_{r1} = 2\Delta\hat{H}_{V_{\text{água}}}(25^\circ\text{C})$$

- A pressões moderadas, $\Delta\hat{H}_r(T, P) \cong f(T)$

- $\Delta\hat{H}_r(T, P)$ depende da equação estequiométrica!



- $\Delta\hat{H}_r(T, P)$ depende do estado físico dos reagentes e produtos



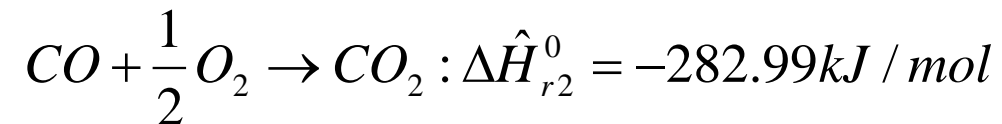
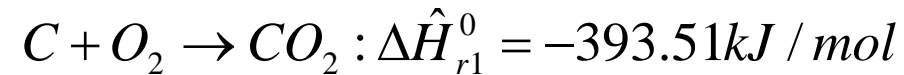
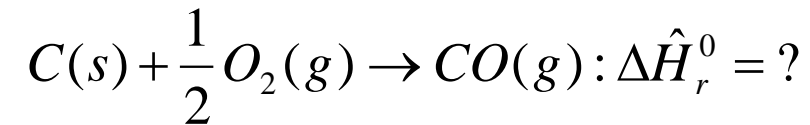
- $\Delta\hat{H}_r^\circ = \Delta\hat{H}_r(25^\circ\text{C}, 1\text{atm})$



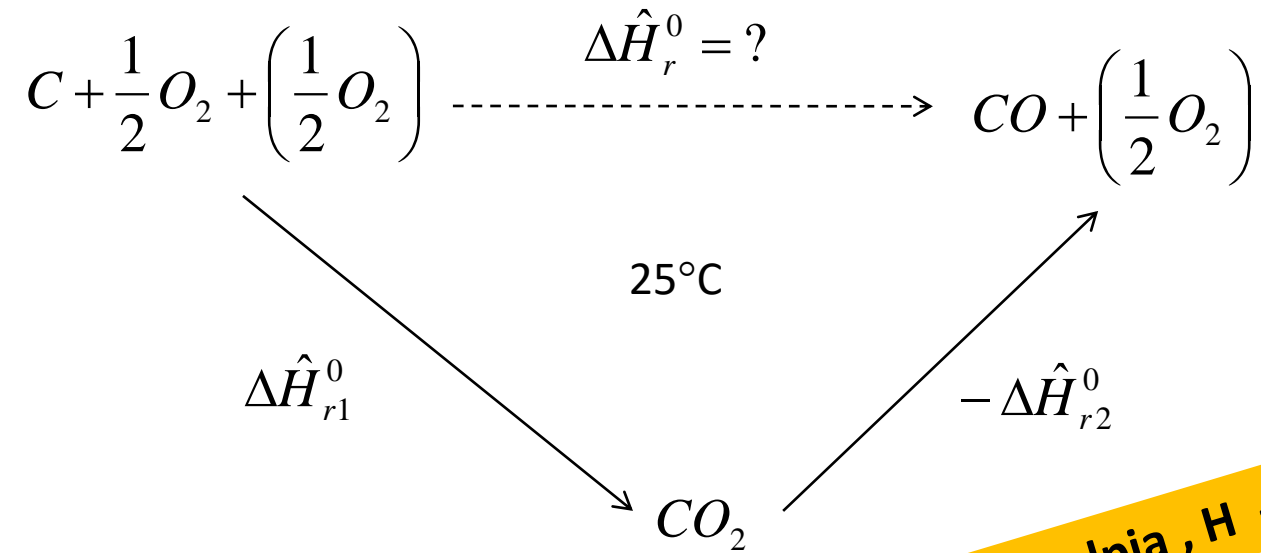
Calor de reacção padrão

Lei de Hess

- Se não for possível calcular o calor de reacção de uma reacção específica, é possível calcular esse calor através de outras reacções.



É possível construir caminhos alternativos para calcular o calor de reacção desejado:



Entalpia, H - Função estado

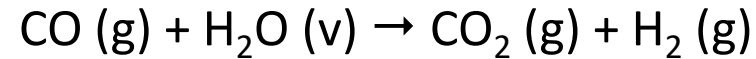
$$\Delta\hat{H}_r^0 = \Delta\hat{H}_{r1}^0 + (-\Delta\hat{H}_{r2}^0) = (-393.51 + 282.99) = -110.52 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Lei de Hess

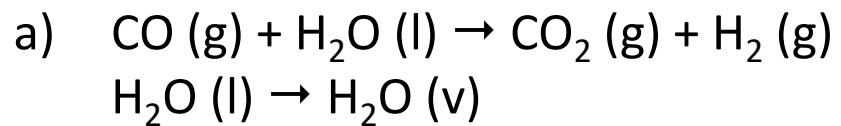
O calor da reacção 1 pode ser obtido pela soma e/ou subtracção dos calores das reacções parcelares, se a equação estequiométrica da reacção 1 for a soma e/ou subtracção das equações estequiométricas das reacções parcelares

5.16.

Usando a lei de Hess calcule o calor padrão da reacção

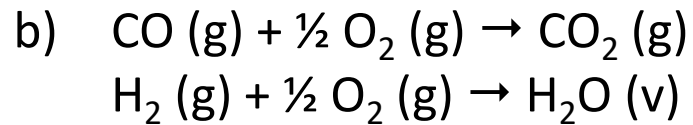


Recorra para tal aos seguintes dados:



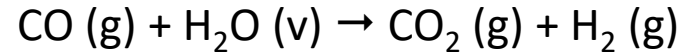
$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +1226 \text{ Btu/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +18,935 \text{ Btu/mol}$$



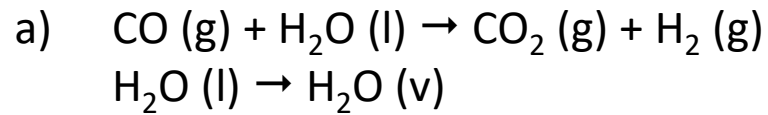
$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -121,740 \text{ Btu/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -104,040 \text{ Btu/mol}$$



R_1

Recorra para tal aos seguintes dados:

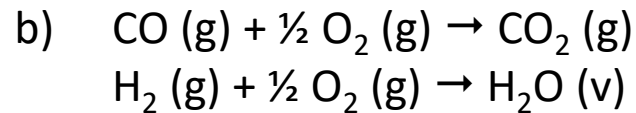


$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +1226 \text{ Btu/mol}$$

R_2

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +18935 \text{ Btu/mol}$$

R_3



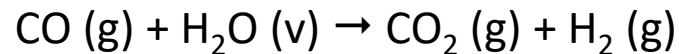
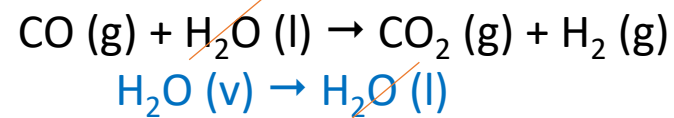
$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -121740 \text{ Btu/mol}$$

R_4

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -104040 \text{ Btu/mol}$$

R_5

a)



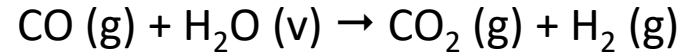
$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +1226 \text{ Btu/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -18935 \text{ Btu/mol}$$

$$-17709 \text{ Btu/mol}$$

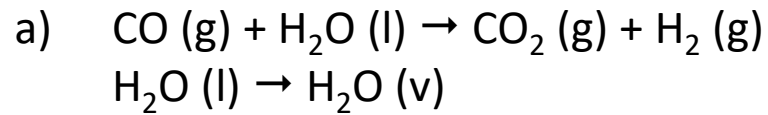
$$R_1 = R_2 - R_3$$

$$\Rightarrow \Delta \hat{H}_{r1}^0 = \Delta \hat{H}_{r2}^0 - \Delta \hat{H}_{r3}^0 = +1226 - 18935 = -17709 \text{ Btu/mol}$$



R_1

Recorra para tal aos seguintes dados:

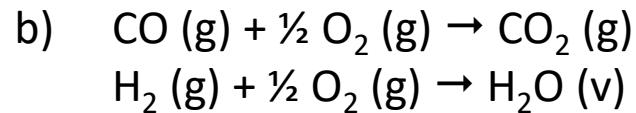


$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +1226 \text{ Btu/mol}$$

R_2

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +18935 \text{ Btu/mol}$$

R_3



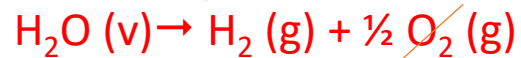
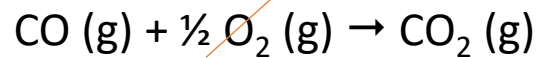
$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -121740 \text{ Btu/mol}$$

R_4

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -104040 \text{ Btu/mol}$$

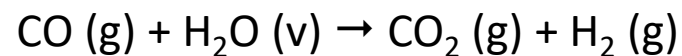
R_5

b)



$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -121740 \text{ Btu/mol}$$

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = +104040 \text{ Btu/mol}$$



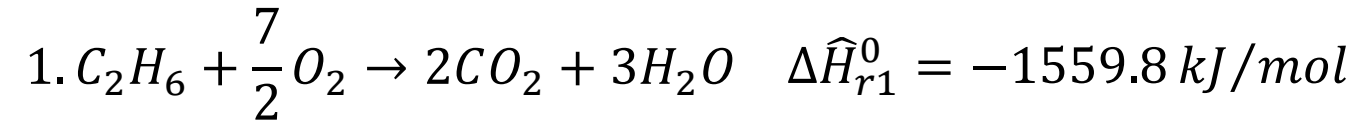
$$-17700 \text{ Btu/mol}$$

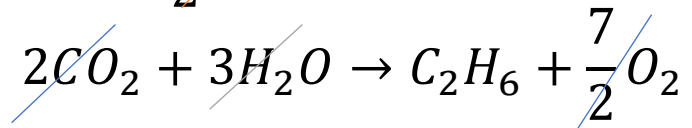
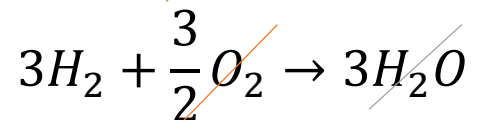
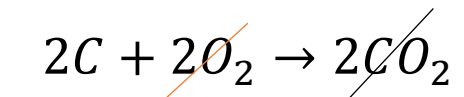
$$R_1 = R_4 - R_5$$

$$\Rightarrow \Delta \hat{H}_{r1}^0 = \Delta \hat{H}_{r4}^0 - \Delta \hat{H}_{r5}^0 = -121740 - (-104040) = -17700 \text{ Btu/mol}$$

5.17.

Através das reacções em baixo calcular o calor de reacção da reacção 4





$$\Delta\hat{H}_{r2}^0 = 2 \times (-393.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta\hat{H}_{r3}^0 = 3 \times (-285.8 \text{ kJ/mol})$$

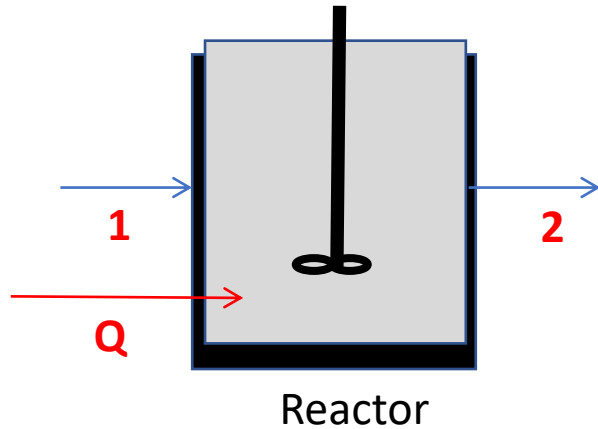
$$\Delta\hat{H}_{r1}^0 = +1559.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\hat{H}_{r4}^0 = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow R_4 = 2R_2 + 3R_3 - R_1$$

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

Neste tipo de cálculos estamos dependentes da maior ou menor precisão dos valores dos $\Delta\hat{H}_r$ parcelares!



$$\Delta H_{in} + Q = \Delta H_{out} + \Delta H_R$$

$$\Delta H_R = \sum H_{produtos} - \sum H_{reagentes}$$

$$\Delta H_R < 0, \text{ reacção_exotérmica}$$

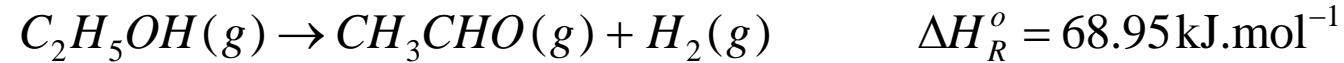
$$\sum H_{produtos} < \sum H_{reagentes}$$

$$\Delta H_R > 0, \text{ reacção_endotérmica}$$

$$\sum H_{produtos} > \sum H_{reagentes}$$

5.21.

Num reactor adiabático produz-se acetaldeído a partir de etanol segundo a reacção:



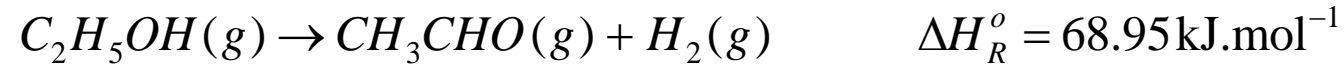
A temperatura da alimentação é de 300°C e a temperatura final de 112 °C. Calcule a conversão da reacção química nessas condições.

Dados: calores específicos médios, entre 25°C e 300°C

$$c_p (C_2H_5OH, g) = 0.11 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p (H_2, g) = 0.029 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

$$c_p (CH_3CHO, g) = 0.08 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$



$$\%C = x\%$$

Balanço Mássico

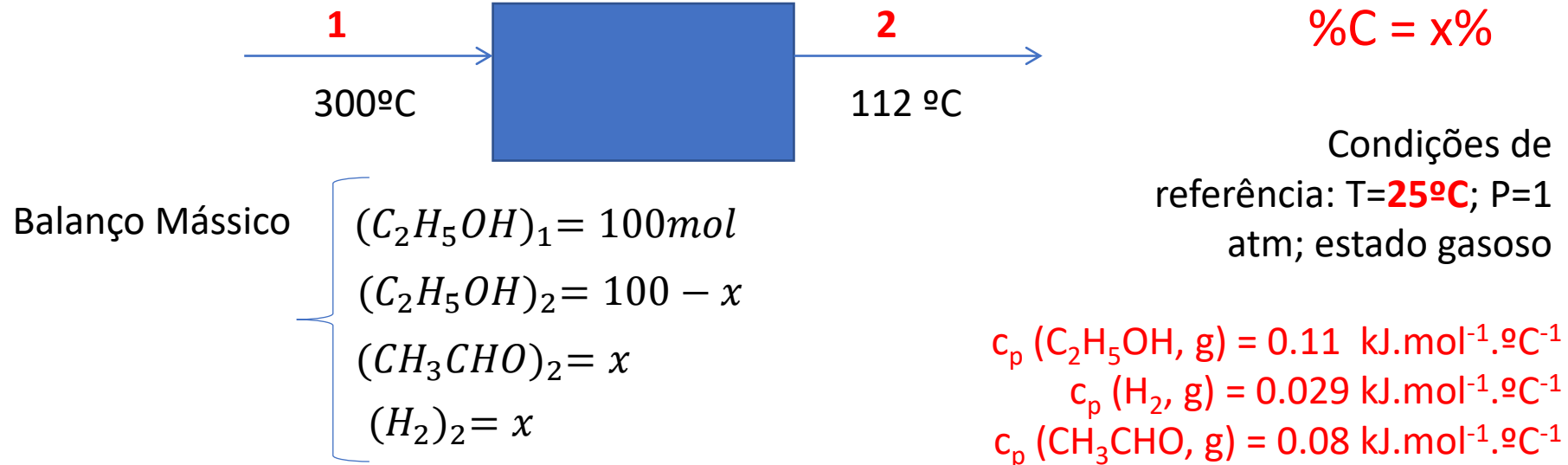
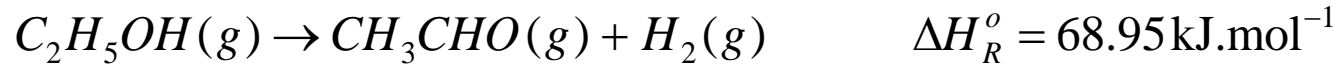
$$\left\{ \begin{array}{l} (C_2H_5OH)_1 = 100 \text{ mol} \\ (C_2H_5OH)_2 = 100 - x \\ (CH_3CHO)_2 = x \\ (H_2)_2 = x \end{array} \right.$$

Balanço Entálpico

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

$$Q = 0 \Leftarrow \text{adiabático}$$

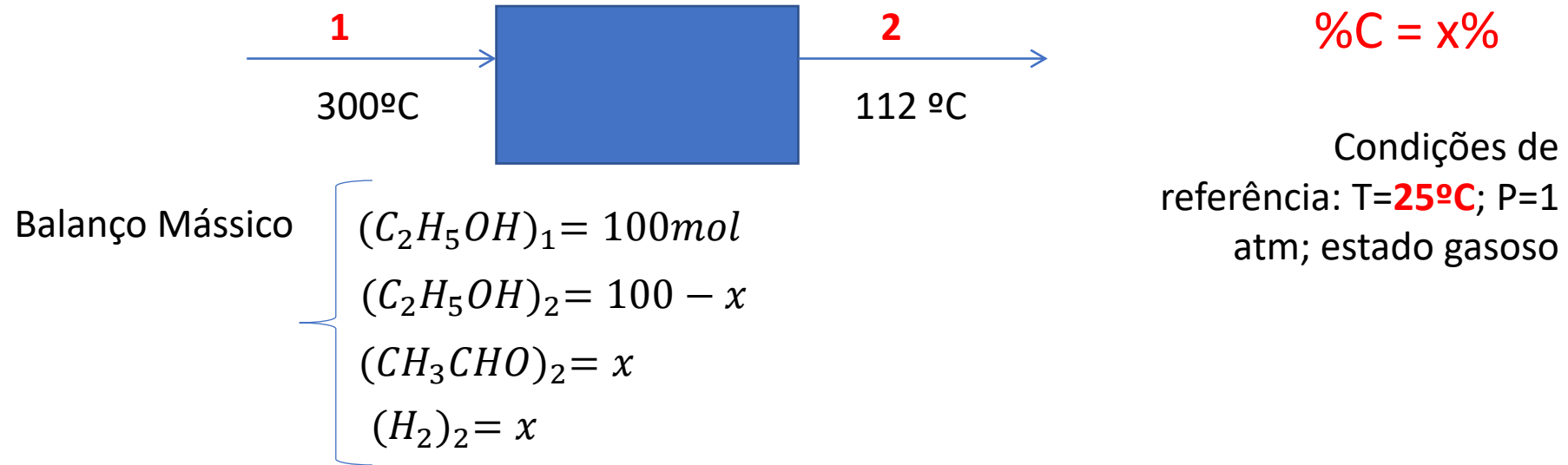
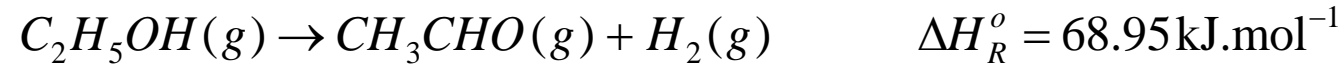
Condições de referência: T=25°C; P=1 atm; estado gasoso



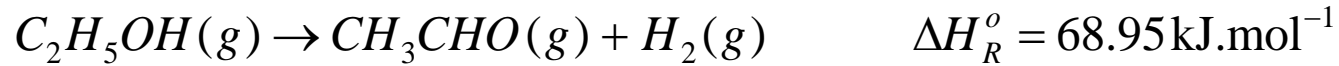
$$\Delta H_1 = \int_{25}^{300} 100 \times 0.11 dT = 3025 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = \int_{25}^{112} [((100 - x) \times 0.11) + (x \times 0.08) + (x \times 0.029)] dT$$

$$\Delta H_2 = 957 - 0.087x$$



$$\Delta H_{\text{reação}} = n_{\text{reagiram}} \times \Delta \hat{H}_r^0 = x \text{ mol} \times 68.95 \text{ kJ/mol} = 68.95x \text{ kJ}$$



1

300°C

→

→

2

112 °C

%C = x%

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

Balanço Mássico

{

$(C_2H_5OH)_1 = 100 \text{ mol}$

$(C_2H_5OH)_2 = 100 - x$

$(CH_3CHO)_2 = x$

$(H_2)_2 = x$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_R$$

$\Delta H_{reacção} = 68.95x \text{ kJ}$

$\Delta H_1 = 3025 \text{ kJ}$

$\Delta H_2 = 957 - 0.087x$

$3025 = 957 - 0.087x + 68.95x$

$\Rightarrow x = 30$

30% de conversão