



CAPÍTULO 4

EFEITOS TÉRMICOS

Termodinâmica I
Engenharia Química – UFTM
Prof. Ricardo Pires

4.1 Efeitos Térmicos Sensíveis



- Para uma substância homogênea $\rightarrow F=2$
- $H=H(T,P) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \rightarrow dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$
- A última parcela pode ser igualada a zero se:
 - $P = \text{constante}$
 - H não é função de $P \rightarrow$ gases ideais
- Nestes casos: $dH = C_p dT$
- Para um processo mecanicamente reversível a pressão constante: $Q = dH = C_p dT$

4.1 Efeitos Térmicos Sensíveis



- Analogamente, para uma substância homogênea:
- $U=U(T,V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \rightarrow dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$
- A última parcela pode ser igualada a zero se:
 - $V = \text{constante}$
 - U não é função de $V \rightarrow$ fluidos incompressíveis e gases ideais
- Nestes casos: $dU = C_V dT$
- Para um processo mecanicamente reversível a volume constante: $Q = dU = C_V dT$

Dependência da Capacidade Calorífica com a Temperatura



$$\frac{C_p^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

-A, B, C e D: Tabela C.1 Apêndice C

Exemplo 4.2 Calcule o calor necessário para elevar a temperatura de **1 mol de metano** de **260 a 600°C** em um processo com escoamento em regime estacionário a uma pressão suficientemente pequena de tal forma que o metano possa ser considerado um **gás ideal**.

Solução:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = R \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{gi}}{R} dT = 8,314 \int_{T_1}^{T_2} (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) dT \\ &= 8,314 \left[A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) - D(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right] \\ &= 8,314 \left[1,702(873,15 - 533,15) + \frac{9,081 \times 10^{-3}}{2}(873,15^2 - 533,15^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{-5,561 \times 10^{-6}}{3}(873,15^3 - 533,15^3) - 0 \times 10^5 (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right] \\ &= 19778 \text{ J/mol} \end{aligned}$$



Exemplo 4.3

Qual é a ***temperatura final*** quando uma quantidade de calor igual a **$0,4 \times 10^6 \text{ Btu}$** é adicionada a **$25 \text{ lbmol}$** de amônia inicialmente a **500°F** em um processo com escoamento em regime estacionário a 1 atm?

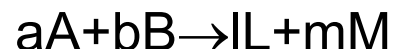


4.2 Calores Latentes

- $F=1$ – $H=H(T)$
- Equação de Clapeyron (exata):
$$\Delta H = T \Delta V \frac{dP^{\text{sat}}}{dT}$$
- APROXIMAÇÕES:
- Calores latentes de vaporização para líquidos puros em seus pontos normais de ebulição
- – regra de Trouton: $\frac{\Delta H_n}{RT_n} = 10$
- - Equação de Riedel:
$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} = \frac{1,092(\ln P_c - 1,013)}{0,930 - Tr_n}$$
- - Método de Watson:
$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right)^{0,38}$$



4.3 Calor de reação padrão



O calor de reação padrão é definido como a variação de entalpia quando a mols de A e b mols de B nos seus estados padrões à temperatura T reagem para formar l mols de L e m mols de M nos seus estados padrões na mesma temperatura T .

Um estado padrão é um estado particular de uma espécie a uma temperatura T em condições específicas de pressão, de composição e de condição física.

Gases: a substância pura no estado de gás ideal a 1 bar - $C_{p}^{gi} = C_p^\circ$

Líquidos e sólidos: o líquido ou o sólido real puro a 1 bar

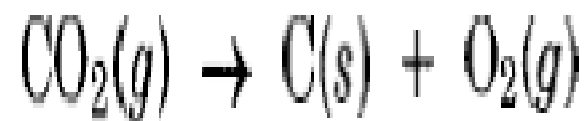
4.4 Calor de formação padrão



- Uma reação de formação é definida como a reação que forma um único composto a partir dos elementos que os constituem

Table C.4 Standard Enthalpies and Gibbs Energies of Formation at 298.15 K (25°C)[†]

Joules per mole of the substance formed				
Chemical species		State (Note 2)	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (Note 1)	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (Note 1)
Paraffins:				
Methane	CH ₄	(g)	−74 520	−50 460
Ethane	C ₂ H ₆	(g)	−83 820	−31 855
Propane	C ₃ H ₈	(g)	−104 680	−24 290
n-Butane	C ₄ H ₁₀	(g)	−125 790	−16 570
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	(g)	−146 760	−8 650
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	(g)	−166 920	150
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	(g)	−187 780	8 260
n-Octane	C ₈ H ₁₈	(g)	−208 750	16 260



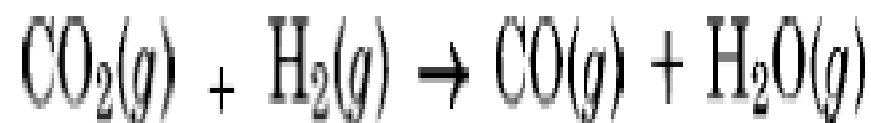
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 393\,509\text{ J}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -110\,525\text{ J}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -241\,818\text{ J}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 41\,166\text{ J}$$

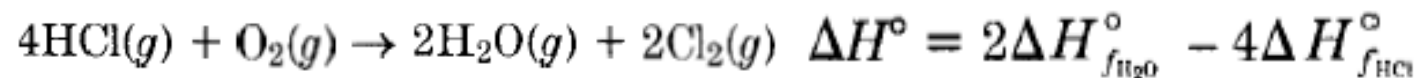


4.6 Dependência de ΔH° com a temperatura



- ν_i são os coeficientes estequiométricos – positivos para os produtos e negativos para os reagentes

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_i^\circ \quad \Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT$$

Sendo :

$$\frac{\langle C_p^\circ \rangle}{R} = \Delta A + \Delta B.T + \Delta C.T^2 + \Delta D.T^{-2}$$

$$\Delta A \equiv \sum \nu_i A_i$$

Sendo a definição análoga para os demais: B, C e D.

Exemplo 4.6 Calcule o calor padrão da reação de síntese de metanol a 800°C:

