

USP

Universidade de São Paulo

B R A S I L

AdOx

Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados

Research in Advanced Oxidation Processes

PQI 3103

Conservação de Massa e Energia

Balanço de Energia IV

Prof. Dr. Antonio Carlos S. C. Teixeira (acscteix@usp.br)

Centro de Engenharia de Sistemas Químicos – Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx)

Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da USP

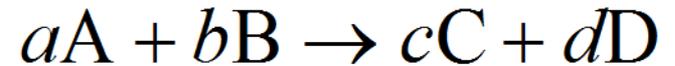
Edifício Semi-Industrial, bloco A, 3º andar

<http://sites.usp.br/adox>

entalpia de reação ou “calor” de reação

$$\Delta\tilde{H}_R(T, P) = \sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{H}_s(T, P)$$

$s = 1, \dots, S$ espécies químicas



σ_s está associado ao
coeficiente
estequiométrico da
espécie s na reação

$\sigma_s < 0$ para reagentes ($\sigma_A = -a; \sigma_B = -b$)

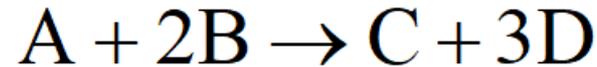
$\sigma_s > 0$ para produtos ($\sigma_C = c; \sigma_D = d$)

$\sigma_s = 0$ para inertes ou não participantes da reação

$\Delta\tilde{H}_R < 0 \rightarrow$ reação exotérmica

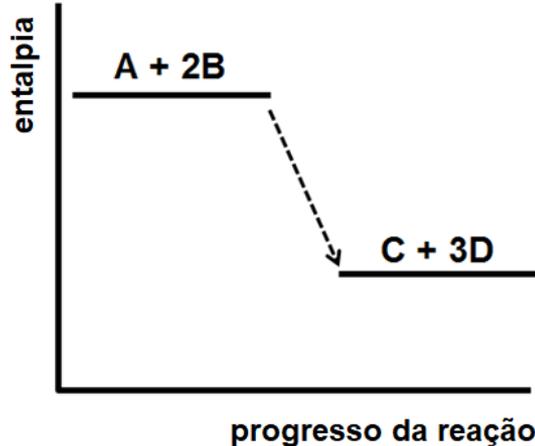
$\Delta\tilde{H}_R > 0 \rightarrow$ reação endotérmica

exemplo 1



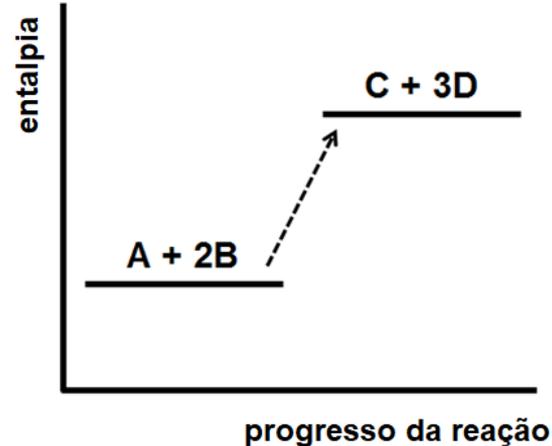
$$\Delta \tilde{H}_R = \underbrace{\tilde{H}_C + 3\tilde{H}_D}_{\text{entalpia dos produtos}} - \underbrace{(\tilde{H}_A + 2\tilde{H}_B)}_{\text{entalpia dos reagentes}}$$

entalpia dos produtos *entalpia dos reagentes*



$$\Delta \tilde{H}_R < 0$$

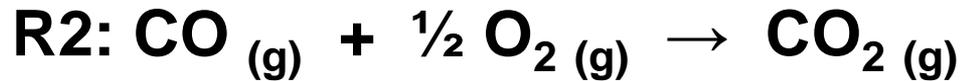
reação exotérmica



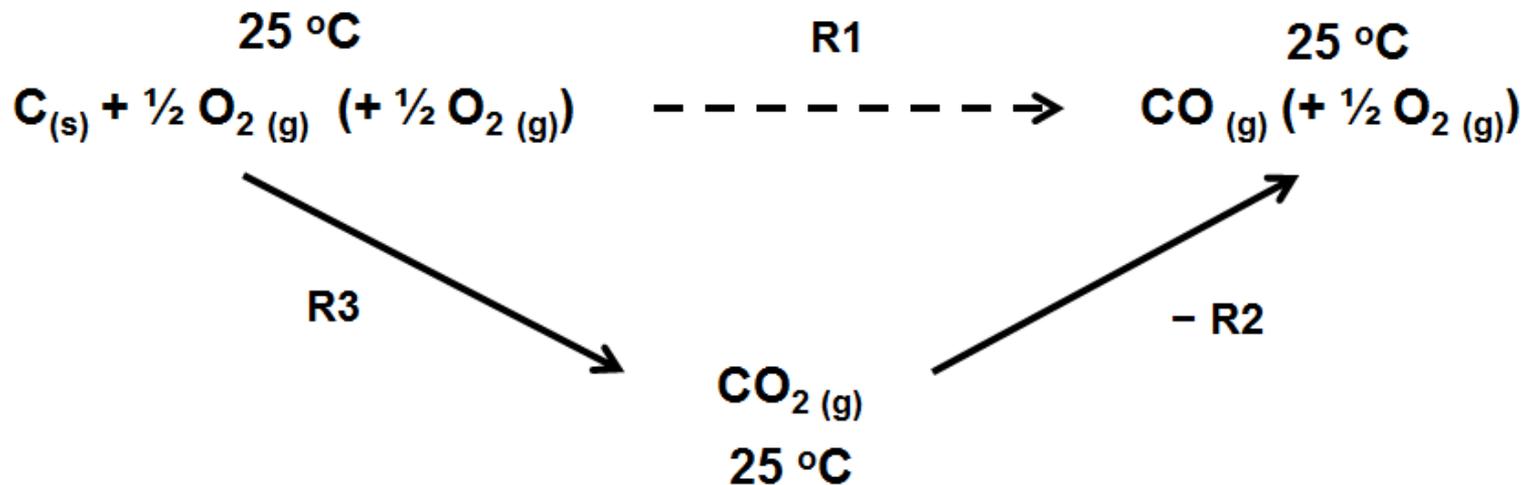
$$\Delta \tilde{H}_R > 0$$

reação endotérmica

Lei de Hess



Germain Henri Hess
(1802-1850)



$$\Delta \tilde{H}_{R1}^\circ = \Delta \tilde{H}_{R3}^\circ - \Delta \tilde{H}_{R2}^\circ$$

entalpia padrão de formação da substância s

$$\Delta\tilde{H}_{f,s}^{\circ}$$

estado padrão: 25 °C, 1 atm, fase normal para a espécie s nestas condições

reação de formação da substância s: reação química (real ou hipotética) para produzir 1 mol da substância s no estado padrão a partir de seus elementos constituintes na forma alotrópica mais estável no estado padrão

convenção: forma alotrópica mais estável a 25 °C e 1 atm:

$$\Delta\tilde{H}_{f,s}^{\circ} = 0$$

para muitas substâncias: valores tabelados de $\Delta\tilde{H}_{f,s}^{\circ}$
25 °C e 1 atm

exemplo 2 – entalpia padrão de formação do metanol (25 °C, 1 atm)

metanol líquido nas condições-padrão



carbono grafite (não diamante)

oxigênio (não ozônio, O₃)

Tabela B.1 Propriedades Físicas Seleccionadas*

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20 ^o /4 ^o)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,f}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Acetaldeído	CH ₃ CHO	44,05	0,783 ¹⁸	-123,7	—	20,2	25,1	461,0	—	-166,2(g)	-1192,4(g)
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	0,901	-83,8	—	77,0	—	523,1	37,8	-463,2(l)	-2246,4(l)
Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	0,933	-98,9	—	57,1	—	506,7	46,30	-426,8(g)	-1595(l)
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	—	—	—	-81,5	17,6	309,5	61,6	+226,75(g)	-1299,6(g)
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	0,791	-95,0	5,69	56,0	30,2	508,0	47,0	-248,2(l)	-1785,7(l)
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	1,049	16,6	12,09	118,2	24,39	594,8	57,1	-216,7(g)	-1821,4(g)
Ácido benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	1,266 ¹⁵	122,2	—	249,8	—	—	—	-438,15(g)	-919,73(g)
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,03	1,220	8,30	12,68	100,5	22,25	—	—	-409,2(l)	-262,8(l)
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98,00	1,834 ¹⁸	42,3	10,54	(-½H ₂ O a 213°C)	—	—	—	-362,6(g)	—
Ácido nítrico	HNO ₃	63,02	1,502	-41,6	10,47	86	30,30	—	—	-1281,1(c)	—
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90,04	1,90	—	Se decompõe a 186°C	—	—	—	—	-1278,6(aq, 1H ₂ O)	—
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	1,834 ¹⁸	10,35	9,87	Se decompõe a 340°C	—	—	—	-173,23(l)	—
Água	H ₂ O	18,016	1,00 ¹⁸	0,00	6,0095	100,00	40,656	647,4	218,3	-206,57(aq)	—
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	108,13	1,045	-15,4	—	205,2	—	—	—	-826,8(c)	-251,9(s)
Álcool etílico (etanol)	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	-114,6	5,021	78,5	38,58	516,3	63,0	-811,32(l)	—
Álcool isopropílico	C ₃ H ₇ OH	60,09	0,785	-89,7	—	82,24	—	508,8	53,0	-907,51(aq)	—
Álcool metílico (metanol)	CH ₃ OH	32,04	0,792	-97,9	3,167	64,7	35,27	513,20	78,50	-285,84(l)	—
Álcool	C ₃ H ₅ OH	60,09	0,804	-127	—	97,04	—	536,7	49,95	-241,83(g)	—
										—	-3741,8(l)
										-277,63(l)	-1366,91(l)
										-235,31(g)	-1409,25(g)
										-310,9(l)	-1986,6(l)
										-238,6(l)	726,6(l)
										-201,2(g)	-764,0(g)
										-300,70(l)	-2010,4(l)

*Ponto de fusão a 1 atm.

^bCalor de fusão a T_m e 1 atm.

*Ponto de ebulição a 1 atm.

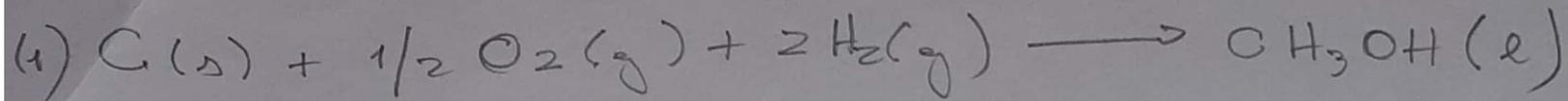
*Calor de vaporização a T_b e 1 atm.

*Temperatura crítica.

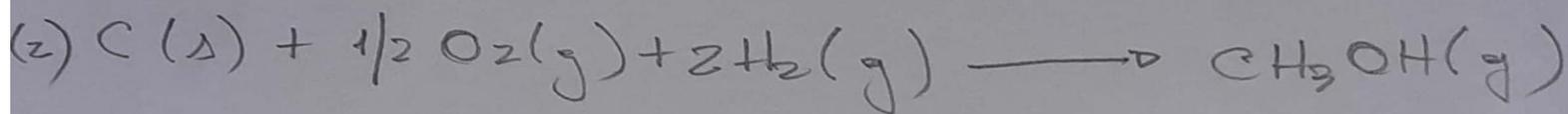
*Pressão crítica.

*Calor de formação a 25°C e 1 atm.

*Calor de combustão a 25°C e 1 atm. Os estados de referência dos produtos são CO₂(g), H₂O(l), SO₂(g), HCl(aq) e N₂(g). Para calcular $\Delta\hat{H}_c^{\circ}$ com H₂O(g) como produto, adicione 44,01 n_w ao valor tabelado, onde n_w = moles de H₂O formados/mol de combustível queimado.*Para converter ΔH em kcal/mol, divida os valores dados por 4,184; para converter em Btu/lb-mol, multiplique por 430,28.

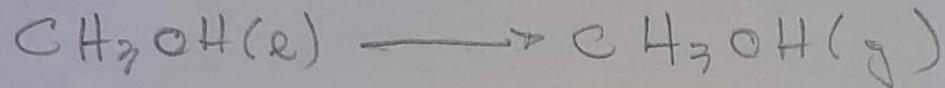


$$\Delta H_f^\circ, \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -238,6 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_f^\circ, \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = -201,2 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Fazendo (2) - (1), tem-se:



$$\Delta \tilde{H}_{lv} = -201,2 - (-238,6) = 37,4 \text{ KJ/mol}^* \left(\begin{array}{l} \uparrow 25^\circ\text{C} \\ \uparrow 1 \text{ atm} \\ \downarrow 298 \text{ K} \end{array} \right)$$

Tabela 7-1. Calores de Formação Padrão a 25°C¹⁰

Composto	ΔH_f^0 , kcal/mol	Composto	ΔH_f^0 , kcal/mol
O ₃ (g)	34,0	ZnO(s)	- 83,17
H ₂ O(g)	- 57,797 9	HgO(s, vermelho)	- 21,68
H ₂ O(l)	- 68,317 4	CuO(s)	- 37,1
HF(g)	- 64,2	Cu ₂ O(s)	- 39,84
HCl(g)	- 22,063	Ag ₂ O(s)	- 7,306
Br ₂ (g)	7,34	AgCl(s)	- 30,362
HBr(g)	- 8,66	Ag ₂ S(s)	- 7,60
HI(g)	6,20	FeO(s, wurstita)	- 63,7
SO ₂ (g)	- 70,96	Fe ₂ O ₃ (s)	- 196,5
SO ₃ (g)	- 94,45	Fe ₃ O ₄ (s)	- 267,0
H ₂ S(g)	- 4,815	FeS(s, α)	- 22,72
H ₂ SO ₄ (l)	-193,91	FeS ₂ (s)	- 42,52
NO(g)	21,600	TiO ₂ (s, rutilo)	- 218,0
NO ₂ (g)	8,091	TiCl ₄ (l)	- 179,3
N ₂ O(g)	19,49	Al ₂ O ₃ (s, α)	- 399,09
N ₂ O ₃ (g)	20,0	MgO(s)	- 143,84
N ₂ O ₄ (g)	2,309	MgCO ₃ (s)	- 266
N ₂ O ₅ (g)	3,6	CaO(s)	- 151,9
NH ₃ (g)	- 11,04	CaC ₂ (s)	- 15,0
HNO ₃ (l)	- 41,404	Ca(OH) ₂ (s)	- 235,80
NOCl(g)	12,57	CaCO ₃ (s, calcita)	- 288,45
NH ₄ Cl(s)	- 75,38	SrO(s)	- 141,1
PCl ₃ (g)	- 73,22	SrCO ₃ (s)	- 291,2
PCl ₅ (g)	- 95,35	BaO(s)	- 133,4
C(s, diamante)	0,453 2	BaCO ₃ (s)	- 291,3
CO(g)	- 26,415 7	Na ₂ O(s)	- 99,4
CO ₂ (g)	- 94,051 8	NaOH(s)	- 101,99
CH ₄ (g)	- 17,889	NaF(s)	- 136,0
HCHO(g)	- 27,7	NaCl(s)	- 98,232
CH ₃ OH(l)	- 57,02	NaBr(s)	- 86,030
C₂H₂(g)	37,194	NaI(s)	- 68,84
C ₂ H ₄ (g)	12,496	Na ₂ SO ₄ (s)	- 330,90
C ₂ H ₆ (g)	- 20,236	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O(s)	- 1.033,48
C ₂ H ₅ OH(l)	- 66,356	NaNO ₃ (s)	- 111,54
C ₆ H ₆ (g)	19,820	KF(s)	- 134,46
SiO ₂ (s, quartzo)	-205,4	KCl(s)	- 104,175
SiH ₄ (g)	- 14,8	KClO ₃ (s)	- 93,50
SiF ₄ (g)	-370	KClO ₄ (s)	- 103,6
PbO(s, vermelho)	- 52,40	KB (s)	- 93,73
PbS(s)	- 22,4	KI(s)	- 78,31

Castellan, G.W. Físico- Química.
Livros Técnicos e Científicos
Editora S. A., Rio de Janeiro,
1984. 490 p.

-57,02 kcal/mol
(-238,9 kJ/mol)

¹⁰ Circular NBS 500. U.S. G. P. O., Washington, D. C., 1952.

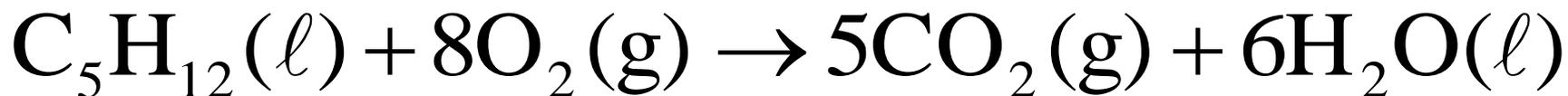
7 Standard Heats of Formation (kcal/mol) para H₂O líquida: -68,32 kcal/mol

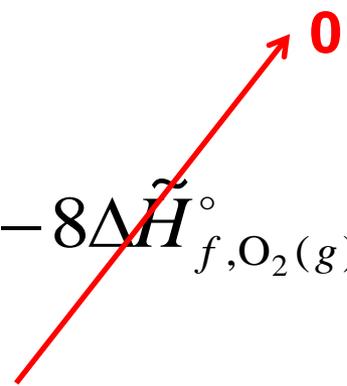
Formula	Name	ΔH_f°	Formula	Name	ΔH_f°
Ar	Argon	0.0	CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane	-22.80
Br ₂	Bromine	0.0	CH ₂ O	Formaldehyde	-27.70
ClNO	Nitrosyl chloride	12.57	CH ₂ O ₂	Formic acid	-90.49
Cl ₂	Chlorine	0.0	CH ₃ Br	-48,08 kcal/mol	
D ₂	Deuterium	0.0	CH ₃ Cl	(-201,5 kJ/mol)	
D ₂ O	Deuterium oxide	-59.57	CH ₃ F		
F ₂	Fluorine	0.0	CH ₃ I		
F ₃ N	Nitrogen trifluoride	-29.78	CH ₃ NO ₂	Nitromethane	-17.86
F ₆ S	Sulfur hexafluoride	-291.8	CH ₄	Methane	-17.89
HBr	Hydrogen bromide	-8.66	CH ₄ O	Methanol vapor	-48.08
HCl	Hydrogen chloride	-22.06	CH ₄ S	Methyl mercaptan	-5.49
HF	Hydrogen fluoride	-64.60	CH ₅ N	Methyl amine	-5.5
HI	Hydrogen iodide	6.30	CH ₆ N ₂	Methyl hydrazine	20.4
H ₂	Hydrogen	0.0	C ₂ Cl ₂ F ₄	1,2-Dichloro-1,1,2,2-	-214.6
H ₂ O	Water vapor	-57.80	C ₂ Cl ₃ F ₃	1,2,2-Trichloro-1,1,2	-178.10
H ₂ S	Hydrogen sulfide	-4.82	C ₂ Cl ₄	Tetrachloroethylene	-2.9
H ₃ N	Ammonia	-10.92	C ₂ F ₄	Perfluoroethene	-157.40
H ₄ N ₂	Hydrazine	22.75	C ₂ F ₆	Perfluoroethane	-321.00
He(4)	Helium-4	0.0	C ₂ N ₂	Cyanogen	73.84
I ₂	Iodine	0.0	C ₂ HCl ₃	Trichloroethylene	-1.40
Kr	Krypton	0.0	C ₂ H ₂	Acetylene	54.19
NO	Nitric oxide	21.60	C ₂ H ₂ F ₂	1,1-Difluoroethylene	-82.50
NO ₂	Nitrogen dioxide	8.09	C ₂ H ₂ O	Ketene	-14.60

cálculo de $\Delta\tilde{H}_R^\circ$ a partir de entalpias-padrão de formação

$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta\tilde{H}_{f,s}^\circ$$

exemplo 3 – combustão de n-pentano líquido



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 5\Delta\tilde{H}_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 6\Delta\tilde{H}_{f,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ - 8\Delta\tilde{H}_{f,\text{O}_2(\text{g})}^\circ$$


$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 5\Delta\tilde{H}_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 6\Delta\tilde{H}_{f,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ$$

Tabela B.1

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^e$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{j}$ kJ/mol
Cicloexano	C_6H_{12}	84,16	0,779	6,7	2,677	80,7	30,1	553,7	40,4	-156,2(l) 123,1(g)	-3919,9(l) -3953,0(g)
Ciclopentano	C_5H_{10}	70,13	0,745	-93,4	0,609	49,3	27,30	511,8	44,55	-105,9(l) -77,2(g)	-3290,9(l) -3319,5(g)
Cloreto de cálcio	CaCl_2	110,99	2,152 ^{15'}	782	28,37	>1600	—	—	—	-794,96(c)	—
Cloreto de etila	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	64,52	0,903 ^{15'}	-138,3	4,452	13,1	24,7	460,4	52,0	-105,0(g)	—
Cloreto de hidrogênio	HCl	36,47	—	-114,2	1,99	-85,0	16,1	324,6	81,5	-92,31(g)	—
Cloreto de magnésio	MgCl_2	95,23	2,325 ^{25'}	714	43,1	1418	136,8	—	—	-641,8(c)	—
Cloreto de metila	CH_3Cl	50,49	—	-97,9	—	-24	—	416,1	65,80	-81,92(g)	—
Cloreto de sódio	NaCl	58,45	2,163	808	28,5	1465	170,7	—	—	-411,0(c)	—
Cloro	Cl_2	70,91	—	-101,00	6,406	-34,06	20,4	417,0	76,1	0(g)	—
Clorobenzeno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112,56	1,107	-45	—	132,10	36,5	632,4	44,6	—	—
Cloroetano	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Veja cloreto de etila									
Clorofórmio	CHCl_3	119,39	1,489	-63,7	—	61,0	—	536,0	54,0	-131,8(l)	-373(l)
Cobre	Cu	63,54	8,92	1083	13,01	2595	304,6	—	—	0(c)	—
n-Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142,28	0,730	-29,9	—	173,8	—	619,0	20,8	-249,7(l)	-6778,3(l)
Diétil éter	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	74,12	0,708 ^{25'}	-116,3	7,30	34,6	26,05	467	35,6	-272,8(l)	-2726,7(l)
Dióxido de carbono	CO_2	44,01	—	-56,6	8,33	(Sublima a -78°C)	—	304,2	72,9	-412,9(l) -393,5(g)	—
Dióxido de enxofre	SO_2	64,07	—	-75,48	7,402	-10,02	24,91	430,7	77,8	-296,90(g)	—
Dióxido de nitrogênio	NO_2	46,01	—	-9,3	7,335	21,3	14,73	431,0	100,0	+33,8(g)	—
Dióxido de silício	SiO_2	60,09	2,25	1710	14,2	2230	—	—	—	-851,0(c)	—
Dissulfeto de carbono	CS_2	76,14	1,261 ^{22'/20'}	-112,1	4,39	46,25	26,8	552,0	78,0	+87,9(l) +115,3(g)	-1075,2(l) 1102,6(g)
Enxofre (monoclínico)	S_8	256,53	1,96	119	14,17	444,6	83,7	—	—	+0,30(c)	—
Enxofre (rômbico)	S_8	256,53	2,07	113	10,04	444,6	83,7	—	—	0(c)	—

(continua)

Tabela B.1 Propriedades Físicas Seleccionadas*

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20 ^o /4 ^o)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,f}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Acetaldeído	CH ₃ CHO	44,05	0,783 ¹⁸	-123,7	—	20,2	25,1	461,0	—	-166,2(g)	-1192,4(g)
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	0,901	-83,8	—	77,0	—	523,1	37,8	-463,2(l)	-2246,4(l)
Acetato de metila	C ₃ H ₄ O ₂	74,08	0,933	-98,9	—	57,1	—	506,7	46,30	-426,8(g)	—
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	—	—	—	-81,5	17,6	309,5	61,6	+226,75(g)	-1299,6(g)
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	0,791	-95,0	5,69	56,0	30,2	508,0	47,0	-248,2(l)	-1785,7(l)
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	1,049	16,6	12,09	118,2	24,39	594,8	57,1	-216,7(g)	-1821,4(g)
Ácido benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	1,266 ¹⁵	122,2	—	249,8	—	—	—	-438,15(g)	-919,73(g)
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,03	1,220	8,30	12,68	100,5	22,25	—	—	-409,2(l)	-262,8(l)
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98,00	1,834 ¹⁸	42,3	10,54	(-½H ₂ O a 213°C)	—	—	—	-362,6(g)	—
Ácido nítrico	HNO ₃	63,02	1,502	-41,6	10,47	86	30,30	—	—	-1281,1(c)	—
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90,04	1,90	—	Se decompõe a 186°C	—	—	—	—	-1278,6(aq, 1H ₂ O)	—
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	1,834 ¹⁸	10,35	9,87	Se decompõe a 340°C	—	—	—	-173,23(l)	—
Água	H ₂ O	18,016	1,00 ¹⁸	0,00	6,0095	100,00	40,656	647,4	218,3	-206,57(aq)	—
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	108,13	1,045	-15,4	—	205,2	—	—	—	-826,8(c)	-251,9(s)
Álcool etílico (etanol)	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	-114,6	5,021	78,5	38,58	516,3	63,0	-811,32(l)	—
Álcool isopropílico	C ₃ H ₇ OH	60,09	0,785	-89,7	—	82,24	—	508,8	53,0	-907,51(aq)	—
Álcool metílico (metanol)	CH ₃ OH	32,04	0,792	-97,9	3,167	64,7	35,27	513,20	78,50	-285,84(l)	—
Álcool	C ₃ H ₅ OH	60,09	0,804	-127	—	97,04	—	536,7	49,95	-241,83(g)	—
										—	-3741,8(l)
										-277,63(l)	-1366,91(l)
										-235,31(g)	-1409,25(g)
										-310,9(l)	-1986,6(l)
										-238,6(l)	726,6(l)
										-201,2(g)	-764,0(g)
										-300,70(l)	-2010,4(l)

*Ponto de fusão a 1 atm.

^bCalor de fusão a T_m e 1 atm.

*Ponto de ebulição a 1 atm.

*Calor de vaporização a T_b e 1 atm.

*Temperatura crítica.

*Pressão crítica.

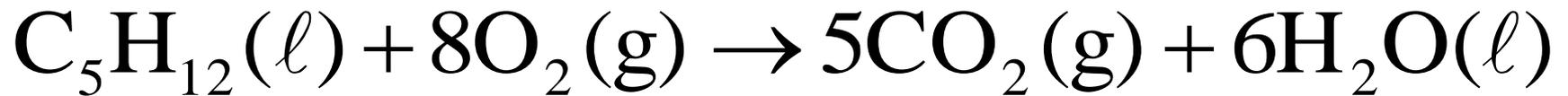
*Calor de formação a 25°C e 1 atm.

*Calor de combustão a 25°C e 1 atm. Os estados de referência dos produtos são CO₂(g), H₂O(l), SO₂(g), HCl(aq) e N₂(g). Para calcular $\Delta\hat{H}_c^{\circ}$ com H₂O(g) como produto, adicione 44,01 n_w ao valor tabelado, onde n_w = moles de H₂O formados/mol de combustível queimado.*Para converter ΔH em kcal/mol, divida os valores dados por 4,184; para converter em Btu/lb-mol, multiplique por 430,28.

Tabela B.1

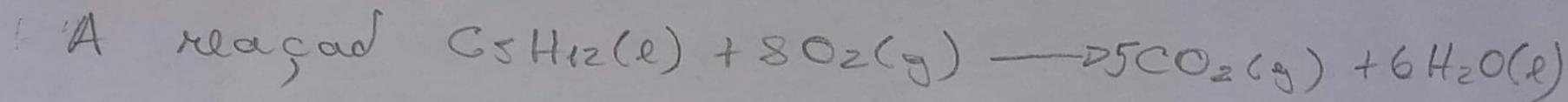
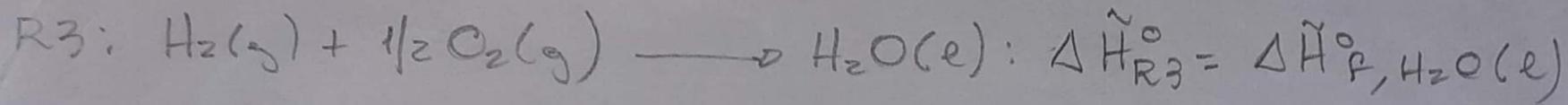
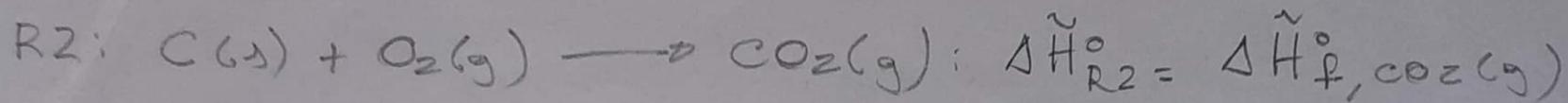
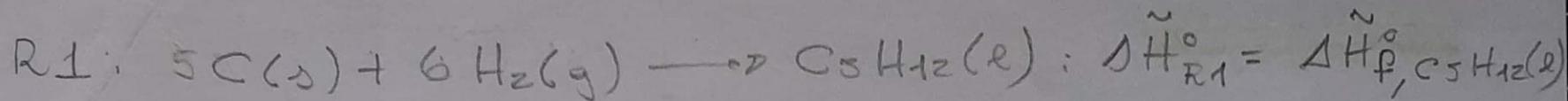
Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,j}$ kJ/mol
Metano	CH ₄	16,04	—	-182,5	0,94	-161,5	8,179	190,70	45,8	-74,85(g)	-890,36(g)
Metil etil cetona	C ₅ H ₈ O	72,10	0,805	-87,1	—	78,2	32,0	—	—	—	-2436(l)
Metilamina	CH ₅ N	31,06	0,699 ^{-11*}	-92,7	—	-6,9	—	429,9	73,60	-28,0(g)	-1071,5(l)
Monóxido de carbono	CO	28,01	—	-205,1	0,837	-191,5	6,042	133,0	34,5	-110,52(g)	-282,99(g)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,16	1,145	80,0	—	217,8	—	—	—	—	-5157(g)
Níquel	Ni	58,69	8,90	1452	—	2900	—	—	—	0(c)	—
Nitrato de amônia	NH ₄ NO ₃	80,05	1,725 ^{22*}	169,6	5,4	—	—	Se decompõe a 210°C		-365,14(c)	—
Nitrato de sódio	NaNO ₃	85,00	2,257	310	15,9	—	—	Se decompõe a 380°C		-399,36(aq)	—
Nitrito de sódio	NaNO ₂	69,00	2,168 ⁰⁷	271	—	—	—	Se decompõe a 320°C		-466,7(c)	—
Nitrobenzeno	C ₆ H ₅ O ₂ N	123,11	1,203	5,5	—	210,7	—	—	—	—	-3092,8(l)
Nitrogênio	N ₂	28,02	—	-210,0	0,720	-195,8	5,577	126,20	33,5	0(g)	—
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128,25	0,718	-53,8	—	150,6	—	595	23,0	-229,0(l)	-6124,5(l)
n-Octano	C ₈ H ₁₈	114,22	0,703	-57,0	—	125,5	—	568,8	24,5	—	-6171,0(g)
Óxido de cálcio	CaO	56,08	3,32	2570	50	2850	—	—	—	-249,9(l)	-5470,7(l)
Óxido de chumbo	PbO	223,21	9,5	886	11,7	1472	213	—	—	-208,4(g)	-5512,2(g)
Óxido de magnésio	MgO	40,32	3,65	2900	77,4	3600	—	—	—	-635,6(c)	—
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	159,70	5,12	—	—	—	—	Se decompõe a 1560°C		-822,2(c)	—
Óxido ferroso	FeO	71,85	5,7	—	—	—	—	—	—	-266,5(c)	—
Óxido nítrico	NO	30,01	—	-163,6	2,301	-151,8	13,78	179,20	65,0	+90,37(g)	—
Óxido nítrico	N ₂ O	44,02	1,226 ^{-89*}	-91,1	—	-88,8	—	309,5	71,70	+81,5(g)	—
Oxigênio	O ₂	32,00	—	-218,75	0,444	-182,97	6,82	154,4	49,7	0(g)	—
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	0,63 ^{18*}	-129,6	8,393	36,07	25,77	469,80	33,3	-173,0(l)	-3509,5(l)
n-Penteno	C ₅ H ₁₀	70,13	0,641 ^{18*}	-165,2	4,94	39,97	—	474	39,9	-146,4(g)	-3536,1(g)
Pentóxido de nitrogênio	N ₂ O ₅	108,02	1,63 ^{18*}	30	—	47	—	—	—	-20,9(g)	-3375,8(g)
Pentóxido fosforoso	P ₂ O ₅	141,95	2,387	—	—	—	—	—	—	-1506,2(c)	—
Propano	C ₃ H ₈	44,09	—	-187,69	3,52	-42,07	18,77	369,9	42,0	-119,8(l)	-2204,0(l)
										-103,8(g)	-2220,0(g)

(continua)



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 5\Delta\tilde{H}_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 6\Delta\tilde{H}_{f,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ$$

$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 5(-393,5) + 6(-285,84) - (-173,0) = -3509 \text{ kJ/mol}$$



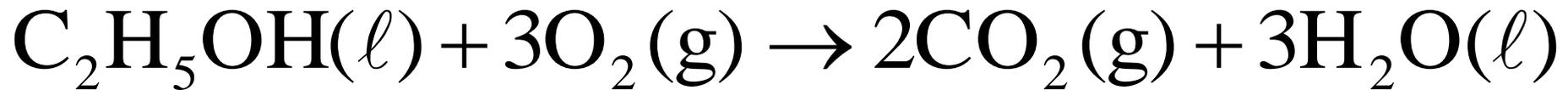
podé ser obtida fazendo: $5R_2 + 6R_3 - R_1$

\therefore a eq. p/ $\Delta \tilde{H}_R^{\circ}$ é uma consequência das leis de Hess.

entalpia padrão de combustão ou calor padrão de combustão

energia envolvida na combustão de uma substância com oxigênio para produzir os produtos específicos (por exemplo, CO_2 (g), H_2O (l), SO_2 (g), N_2 (g)), estando os reagentes e produtos a 25 °C e 1 atm (estado arbitrário de referência convencional)

**exemplo 4 – entalpia padrão de combustão
do etanol líquido (25 °C, 1 atm)**



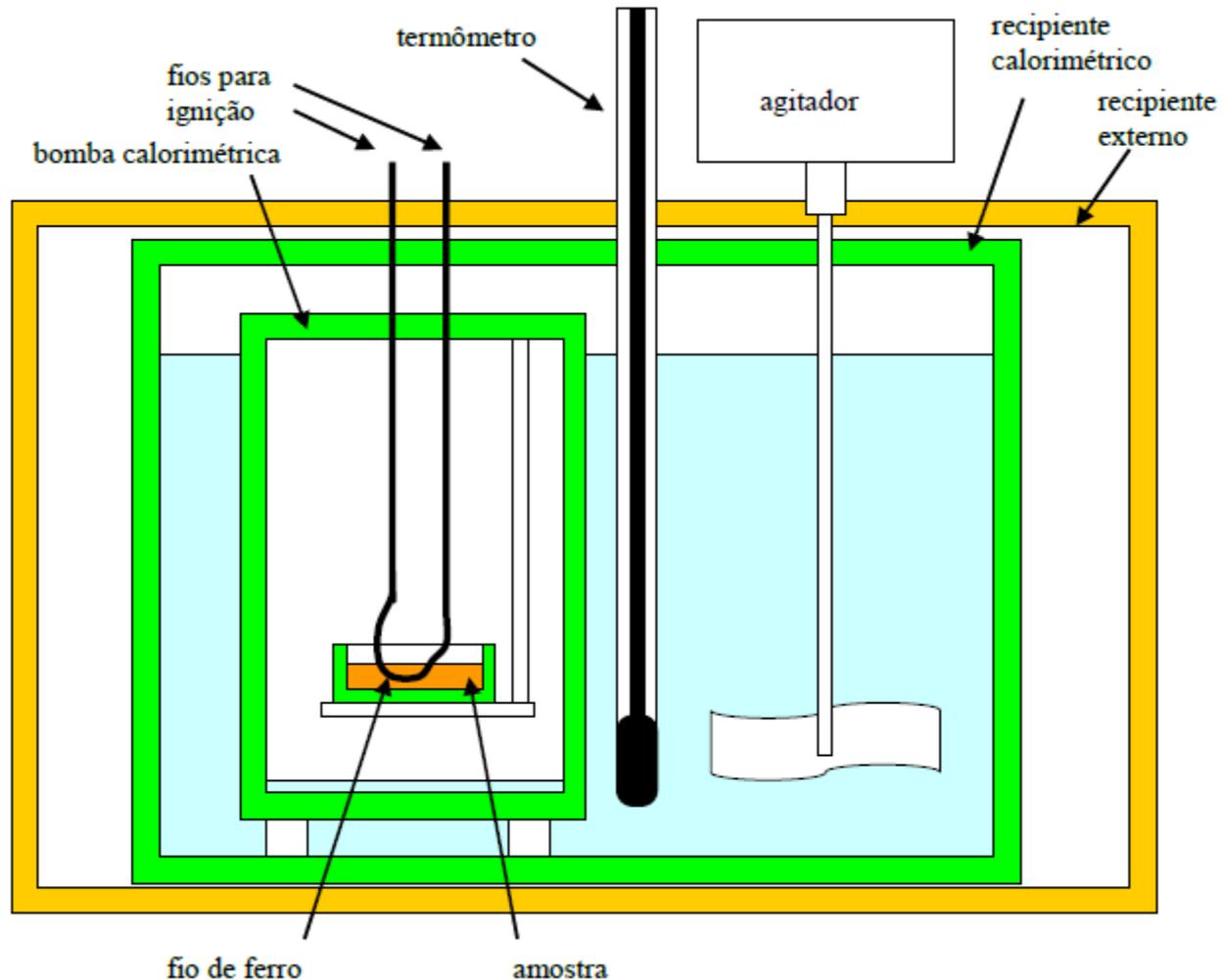
$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \Delta\tilde{H}_{\text{combustão}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)}^\circ = \Delta\tilde{H}_{c, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)}^\circ = -1366,9 \text{ kJ/mol}$$

Tabela B.1 Propriedades Físicas Seleccionadas*

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,f}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{j,k}$ kJ/mol
Acetaldeído	CH ₃ CHO	44,05	0,783 ^{18*}	-123,7	—	20,2	25,1	461,0	—	-166,2(g)	-1192,4(g)
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	0,901	-83,8	—	77,0	—	523,1	37,8	-463,2(l)	-2246,4(l)
Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	0,933	-98,9	—	57,1	—	506,7	46,30	-426,8(g)	-1595(l)
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	—	—	—	-81,5	17,6	309,5	61,6	+226,75(g)	-1299,6(g)
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	0,791	-95,0	5,69	56,0	30,2	508,0	47,0	-248,2(l)	-1785,7(l)
										-216,7(g)	-1821,4(g)
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	1,049	16,6	12,09	118,2	24,39	594,8	57,1	-486,18(l)	-871,69(l)
										-438,15(g)	-919,73(g)
Ácido benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	1,266 ^{15*}	122,2	—	249,8	—	—	—	—	-3226,7(g)
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,03	1,220	8,30	12,68	100,5	22,25	—	—	-409,2(l)	-262,8(l)
										-362,6(g)	—
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98,00	1,834 ^{18*}	42,3	10,54	(-½H ₂ O a 213°C)	—	—	—	-1281,1(c)	—
										-1278,6(aq, 1H ₂ O)	—
Ácido nítrico	HNO ₃	63,02	1,502	-41,6	10,47	86	30,30	—	—	-173,23(l)	—
										-206,57(aq)	—
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90,04	1,90	—	Se decompõe a 186°C		—	—	—	-826,8(c)	-251,9(s)
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	1,834 ^{18*}	10,35	9,87	Se decompõe a 340°C	—	—	—	-811,32(l)	—
										-907,51(aq)	—
Água	H ₂ O	18,016	1,00 ^{4*}	0,00	6,0095	100,00	40,656	647,4	218,3	-285,84(l)	—
										-241,83(g)	—
Álcool benzílico	C ₇ H ₉ O	108,13	1,045	-15,4	—	205,2	—	—	—	—	-3741,8(l)
Álcool etílico (etanol)	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	-114,6	5,021	78,5	38,58	516,3	63,0	-277,63(l)	-1366,91(l)
										-235,31(g)	-1409,25(g)
Álcool isopropílico	C ₃ H ₇ OH	60,09	0,785	-89,7	—	82,24	—	508,8	55,0	-310,9(l)	-1980,6(l)
Álcool metílico (metanol)	CH ₃ OH	32,04	0,792	-97,9	3,167	64,7	35,27	513,20	78,50	-238,6(l)	726,6(l)
										-201,2(g)	-764,0(g)
Álcool n-propílico	C ₃ H ₇ OH	60,09	0,804	-127	—	97,04	—	536,7	49,95	-300,70(l)	-2010,4(l)
										-255,2(g)	-2068,6(g)
Amônia	NH ₃	17,03	—	-77,8	5,653	-33,43	23,351	405,5	111,3	-67,20(l)	—
										-46,19(g)	-382,58(g)
Anilina	C ₆ H ₅ N	93,12	1,022	-6,3	—	184,2	—	699	52,4	—	—
Benzaldeído	C ₆ H ₅ CHO	106,12	1,046	-26,0	—	179,0	38,40	—	—	-88,83(l)	-3520,0(l)
										-40,04(g)	—
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,879	5,53	9,837	80,10	30,765	562,6	48,6	+48,66(l)	-3267,6(l)
										+82,93(g)	-3301,5(g)

(continua)

medida do “calor” de combustão



entalpia padrão de combustão ou calor padrão de combustão

cálculo de $\Delta\tilde{H}_R^\circ$ a partir de entalpias de combustão

$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = -\sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta\tilde{H}_{c,s}^\circ$$

exemplo 5 – cálculo da entalpia padrão da reação de desidrogenação de etano a partir de entalpias padrão de combustão (25 °C, 1 atm)



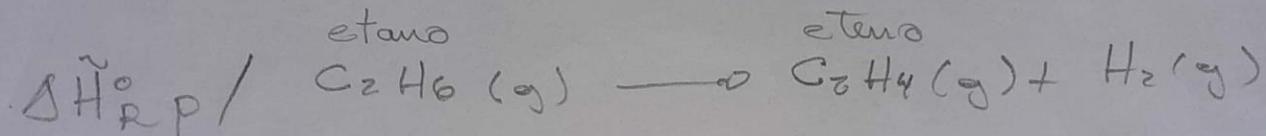
Tabela B.1 (Continuação)

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^f$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Etano	C_2H_6	30,07	—	-183,3	2,859	-88,6	14,72	305,4	48,2	-84,67(g)	-1559,9(g)
Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,16	0,867	-94,67	9,163	136,2	35,98	619,7	57,0	-12,46(l)	-4564,9(l)
Etileno	C_2H_4	28,05	—	-169,2	3,350	-103,7	13,54	283,1	50,5	+29,79(g)	-4607,1(g)
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	1,113 ²⁰	-13	11,23	197,2	36,9	—	—	+52,28(g)	-1410,99(g)
3-Etilxano	C_8H_{18}	114,22	0,717	—	—	118,5	34,27	567,0	26,4	-451,5(l)	-1179,5(l)
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,11	1,071 ²⁵	42,5	11,43	181,4	—	692,1	60,5	-387,1(g)	—
Ferro	Fe	55,85	7,7	1535	15,1	2800	354,0	—	—	-250,5(l)	-5407,1(l)
Fluoreto de hidrogênio	HF	20,0	—	-83	—	20	—	503,2	—	-210,9(g)	-5509,8(g)
Formaldeído	H_2CO	30,03	0,815 ²⁰	-92	—	-19,3	24,48	—	—	-158,1(l)	-3063,5(s)
Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,19	3,14	1670	—	—	—	—	—	-90,8(g)	—
Fósforo (branco)	P_4	123,90	1,82	44,2	2,51	280	49,71	—	—	0(c)	—
Fósforo (vermelho)	P_4	123,90	2,20	590 ⁴³ atm	81,17	Inflama no ar, 725°C	—	—	—	-115,90(g)	-563,46(g)
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	1,260 ³⁰	18,20	18,30	290,0	—	—	—	-4138(c)	—
Hélio	He	4,00	—	-269,7	0,02	-268,9	0,084	5,26	2,26	-17,6(c)	—
n-Heptano	C_7H_{16}	100,20	0,684	-90,59	14,03	98,43	31,69	540,2	27,0	0(c)	-1661,1(l)
n-Hexano	C_6H_{14}	86,17	0,659	-95,32	13,03	68,74	28,85	507,9	29,9	-665,9(l)	-1661,1(l)
Hidrogênio	H_2	2,016	—	-259,19	0,12	-252,76	0,904	33,3	12,8	-187,8(g)	-4853,5(g)
Hidróxido de amônia	NH_4OH	35,03	—	—	—	—	—	—	—	-198,8(l)	-4163,1(l)
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,10	2,24	—	—	(-H ₂ O a 580°C)	—	—	—	-167,2(g)	-4194,8(a)
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58,34	2,4	—	—	Se decompõe a 350°C	—	—	—	0(g)	-285,84(g)
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	2,130	319	8,34	1390	—	—	—	-366,48(aq)	—
Iodo	I_2	253,8	4,93	113,3	—	184,2	—	826,0	—	-426,6(c)	—
Isobutano	C_4H_{10}	58,12	—	-159,6	4,540	-11,73	21,292	408,1	36,0	-469,4(aq)	—
Isopentano	C_5H_{12}	72,15	0,62 ¹⁹	-160,1	—	27,7	—	461,00	32,9	0(c)	—
Magnésio	Mg	24,32	1,74	650	9,2	1120	131,8	—	—	-158,4(l)	-2849,0(l)
Mercúrio	Hg	200,61	13,546	-38,87	—	-356,9	—	—	—	-179,3(l)	-3507,5(l)
										-152,0(g)	-3529,2(g)
										0(c)	—
										0(c)	—



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \Delta\tilde{H}_{c,\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})}^\circ - \Delta\tilde{H}_{c,\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}^\circ - \Delta\tilde{H}_{c,\text{H}_2(\text{g})}^\circ$$

$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = -1599,9 - (-1410,99) - (-285,84) = 136,9 \text{ kJ/mol}$$



Tab. B1 do Felder: $\Delta \tilde{H}_{c,C_2H_6(g)}^{\circ} = -1559,9 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta \tilde{H}_{c,C_2H_4(g)}^{\circ} = -1410,99 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \tilde{H}_{c,H_2(g)}^{\circ} = -285,84 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \tilde{H}_R^{\circ} = \Delta \tilde{H}_{c,C_2H_6(g)}^{\circ} - \Delta \tilde{H}_{c,C_2H_4(g)}^{\circ} - \Delta \tilde{H}_{c,H_2(g)}^{\circ}$$

$$\Delta \tilde{H}_R^{\circ} = 136,9 \text{ kJ/mol}$$

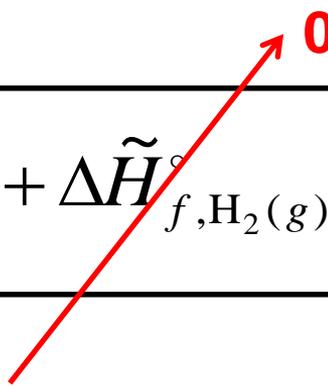
Usando a lei de Hess:



∴ A reação $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
pode ser obtida fazendo: $R1 - R2 - R3$

usando valores de $\Delta\tilde{H}_f^\circ$:



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}^\circ + \Delta\tilde{H}_{f,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})}^\circ$$


$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 52,28 - (-84,67) = 136,95 \text{ kJ/mol}$$

Tabela B.1 (Continuação)

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^f$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Etano	C_2H_6	30,07	—	-183,3	2,859	-88,6	14,72	305,4	48,2	-84,67(g)	-1559,9(g)
Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,16	0,867	-94,67	9,163	136,2	35,98	619,7	57,0	-12,46(l)	-4564,9(l)
Etileno	C_2H_4	28,05	—	-169,2	3,350	-103,7	13,54	283,1	50,5	+29,79(g)	-4607,1(g)
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	1,113 ²⁰	-13	11,23	197,2	36,9	—	—	+52,28(g)	-1410,99(g)
3-Etilxano	C_8H_{18}	114,22	0,717	—	—	118,5	34,27	567,0	26,4	-451,5(l)	-1179,5(l)
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,11	1,071 ²⁵	42,5	11,43	181,4	—	692,1	60,5	-387,1(g)	—
Ferro	Fe	55,85	7,7	1535	15,1	2800	354,0	—	—	-250,5(l)	-5407,1(l)
Fluoreto de hidrogênio	HF	20,0	—	-83	—	20	—	503,2	—	-210,9(g)	-5509,8(g)
Formaldeído	H_2CO	30,03	0,815 ²⁰	-92	—	-19,3	24,48	—	—	-158,1(l)	-3063,5(s)
Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,19	3,14	1670	—	—	—	—	—	-90,8(g)	—
Fósforo (branco)	P_4	123,90	1,82	44,2	2,51	280	49,71	—	—	0(c)	—
Fósforo (vermelho)	P_4	123,90	2,20	590 ⁴³ atm	81,17	Inflama no ar, 725°C	—	—	—	-115,90(g)	-563,46(g)
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	1,260 ³⁰	18,20	18,30	290,0	—	—	—	-4138(c)	—
Hélio	He	4,00	—	-269,7	0,02	-268,9	0,084	5,26	2,26	-17,6(c)	—
n-Heptano	C_7H_{16}	100,20	0,684	-90,59	14,03	98,43	31,69	540,2	27,0	0(c)	-1661,1(l)
n-Hexano	C_6H_{14}	86,17	0,659	-95,32	13,03	68,74	28,85	507,9	29,9	-665,9(l)	-1661,1(l)
Hidrogênio	H_2	2,016	—	-259,19	0,12	-252,76	0,904	33,3	12,8	-187,8(g)	-4853,5(g)
Hidróxido de amônia	NH_4OH	35,03	—	—	—	—	—	—	—	-198,8(l)	-4163,1(l)
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,10	2,24	—	—	(-H ₂ O a 580°C)	—	—	—	-167,2(g)	-4194,8(a)
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58,34	2,4	—	—	Se decompõe a 350°C	—	—	—	0(g)	-285,84(g)
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	2,130	319	8,34	1390	—	—	—	-366,48(aq)	—
Iodo	I_2	253,8	4,93	113,3	—	184,2	—	826,0	—	-426,6(c)	—
Isobutano	C_4H_{10}	58,12	—	-159,6	4,540	-11,73	21,292	408,1	36,0	-469,4(aq)	—
Isopentano	C_5H_{12}	72,15	0,62 ¹⁹	-160,1	—	27,7	—	461,00	32,9	0(c)	—
Magnésio	Mg	24,32	1,74	650	9,2	1120	131,8	—	—	-158,4(l)	-2849,0(l)
Mercúrio	Hg	200,61	13,546	-38,87	—	-356,9	—	—	—	-179,3(l)	-3507,5(l)
										-152,0(g)	-3529,2(g)
										0(c)	—
										0(c)	—

exemplo 6 – determinação de entalpias de formação padrão (25 °C, 1 atm) para substâncias combustíveis cujas reações de formação não ocorrem naturalmente



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ = 5\Delta\tilde{H}_{c,\text{C}(\text{s})}^\circ + 6\Delta\tilde{H}_{c,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \Delta\tilde{H}_{c,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ$$

Tabela B.1 (Continuação)

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	84,01	2,20	Se decompõe a 270°C			—	—	—	-945,6(c)	—
Bissulfato de sódio	NaHSO ₄	120,07	2,742	—	—	—	—	—	—	-1126,3(c)	—
Brometo de etila	C ₂ H ₅ Br	108,98	1,460	-119,1	—	38,2	—	504	61,5	-54,4(g)	—
Brometo de hidrogênio	HBr	80,92	—	-86	—	-67	—	—	—	-36,23(g)	—
Bromo	Br ₂	159,83	3,119	-7,4	10,8	58,6	31,0	584	102	0(l)	—
1,2-Butadieno	C ₄ H ₆	54,09	—	-136,5	—	10,1	—	446	—	—	—
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	54,09	—	-109,1	—	-4,6	—	425	42,7	—	—
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	—	-138,3	4,661	-0,6	22,305	425,17	37,47	-147,0(l) -124,7(g)	-2855,6(l) -2878,5(g)
1-Buteno	C ₄ H ₈	56,10	—	-185,3	3,8480	-6,25	21,916	419,6	39,7	+1,17(g)	-2718,6(g)
Carbeto de cálcio	CaC ₂	64,10	2,22 ¹⁸	2300	—	—	—	—	—	-62,76(c)	—
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	100,09	2,93	Se decompõe a 825°C			—	—	—	-1206,9(c)	—
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	105,99	2,533	Se decompõe a 854°C			—	—	—	-1130,9(c)	—
Carbônio (grafite)	C	12,010	2,26	3600	46,0	4200	—	—	—	0(c)	-393,51(c)
Chumbo	Pb	207,21	11,357 ^{20,120}	327,4	5,10	1750	179,9	—	—	0(c)	—
Cianeto de hidrogênio	HCN	27,03	—	-14	—	26	—	—	—	+130,54(g)	—
Cianeto de sódio	NaCN	49,01	—	562	16,7	1497	155	—	—	-89,79(c)	—

Tabela B.1 (Continuação)

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^f$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f)^{c,d}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{c,d}$ kJ/mol
Etano	C_2H_6	30,07	—	-183,3	2,859	-88,6	14,72	305,4	48,2	-84,67(g)	-1559,9(g)
Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,16	0,867	-94,67	9,163	136,2	35,98	619,7	37,0	-12,46(l) +29,79(g)	-4564,9(l) -4607,1(g)
Etileno	C_2H_4	28,05	—	-169,2	3,350	-103,7	13,54	283,1	50,5	+52,28(g)	-1410,99(g)
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	1,113 ^{19f}	-13	11,23	197,2	56,9	—	—	-451,5(l) -387,1(g)	-1179,5(l) —
3-Etilhexano	C_8H_{18}	114,22	0,717	—	—	118,5	34,27	567,0	26,4	-250,5(l) -210,9(g)	-5407,1(l) -5509,8(g)
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,11	1,071 ^{25f}	42,5	11,43	181,4	—	692,1	60,5	-158,1(l) -90,8(g)	-3063,5(s) —
Ferro	Fe	55,85	7,7	1535	15,1	2800	354,0	—	—	0(c)	—
Fluoreto de hidrogênio	HF	20,0	—	-83	—	20	—	503,2	—	-268,6(g) -316,9(aq, 200)	— —
Formaldeído	H_2CO	30,03	0,815 ^{-20f}	-92	—	-19,3	24,48	—	—	-115,90(g)	-563,46(g)
Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,19	3,14	1670	—	—	—	—	—	-4138(c)	—
Fósforo (branco)	P_4	123,90	1,82	44,2	2,51	280	49,71	—	—	—	—
Fósforo (vermelho)	P_4	123,90	2,20	590 ⁴³ atm	81,17	Inflama no ar, 725°C	—	—	—	-17,6(c) 0(c)	—
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	1,260 ^{30f}	18,20	18,30	290,0	—	—	—	-665,9(l) 0(g)	-1661,1(l) —
Hélio	He	4,00	—	-269,7	0,02	-268,9	0,084	5,26	2,26	—	—
n-Heptano	C_7H_{16}	100,20	0,684	-90,59	14,03	98,43	31,69	540,2	27,0	-224,4(l) -187,8(g)	-4816,9(l) -4853,5(g)
n-Hexano	C_6H_{14}	86,17	0,659	-95,32	13,03	68,74	28,85	507,9	29,9	-198,8(l) -167,2(g)	-4163,1(l) -4194,8(g)
Hidrogênio	H_2	2,016	—	-259,19	0,12	-252,76	0,904	33,3	12,8	0(g)	-285,84(g)
Hidróxido de amônia	NH_4OH	35,03	—	—	—	—	—	—	—	-366,48(aq)	—
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,10	2,24	—	—	(-H ₂ O a 580°C)	—	—	—	-986,59(c)	—
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58,34	2,4	—	—	Se decompõe a 350°C	—	—	—	—	—
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	2,130	319	8,34	1390	—	—	—	-426,6(c) -469,4(aq)	— —
Iodo	I_2	253,8	4,93	113,3	—	184,2	—	826,0	—	0(c)	—
Isobutano	C_4H_{10}	58,12	—	-159,6	4,540	-11,73	21,292	408,1	36,0	-158,4(l)	-2849,0(l)
Isopentano	C_5H_{12}	72,15	0,62 ^{19f}	-160,1	—	27,7	—	461,00	32,9	-179,3(l) -152,0(g)	-3507,5(l) -3529,2(g)
Magnésio	Mg	24,32	1,74	650	9,2	1120	131,8	—	—	0(c)	—
Mercúrio	Hg	200,61	13,546	-38,87	—	-356,9	—	—	—	0(c)	—

Tabela B.1

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Metano	CH ₄	16,04	—	-182,5	0,94	-161,5	8,179	190,70	45,8	-74,85(g)	-890,36(g)
Metil etil cetona	C ₅ H ₈ O	72,10	0,805	-87,1	—	78,2	32,0	—	—	—	-2436(l)
Metilamina	CH ₅ N	31,06	0,699 ^{-11*}	-92,7	—	-6,9	—	429,9	73,60	-28,0(g)	-1071,5(l)
Monóxido de carbono	CO	28,01	—	-205,1	0,837	-191,5	6,042	133,0	34,5	-110,52(g)	-282,99(g)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,16	1,145	80,0	—	217,8	—	—	—	—	-5157(g)
Níquel	Ni	58,69	8,90	1452	—	2900	—	—	—	0(c)	—
Nitrato de amônia	NH ₄ NO ₃	80,05	1,725 ^{22*}	169,6	5,4	—	—	Se decompõe a 210°C		-365,14(c)	—
Nitrato de sódio	NaNO ₃	85,00	2,257	310	15,9	—	—	Se decompõe a 380°C		-399,36(aq)	—
Nitrito de sódio	NaNO ₂	69,00	2,168 ⁰⁷	271	—	—	—	Se decompõe a 320°C		-466,7(c)	—
Nitrobenzeno	C ₆ H ₅ O ₂ N	123,11	1,203	5,5	—	210,7	—	—	—	—	-3092,8(l)
Nitrogênio	N ₂	28,02	—	-210,0	0,720	-195,8	5,577	126,20	33,5	0(g)	—
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128,25	0,718	-53,8	—	150,6	—	595	23,0	-229,0(l)	-6124,5(l)
n-Octano	C ₈ H ₁₈	114,22	0,703	-57,0	—	125,5	—	568,8	24,5	—	-6171,0(g)
Óxido de cálcio	CaO	56,08	3,32	2570	50	2850	—	—	—	-249,9(l)	-5470,7(l)
Óxido de chumbo	PbO	223,21	9,5	886	11,7	1472	213	—	—	-208,4(g)	-5512,2(g)
Óxido de magnésio	MgO	40,32	3,65	2900	77,4	3600	—	—	—	-635,6(c)	—
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	159,70	5,12	—	—	Se decompõe a 1560°C		—	—	-822,2(c)	—
Óxido ferroso	FeO	71,85	5,7	—	—	—	—	—	—	-266,5(c)	—
Óxido nítrico	NO	30,01	—	-163,6	2,301	-151,8	13,78	179,20	65,0	+90,37(g)	—
Óxido nítrico	N ₂ O	44,02	1,226 ^{-89*}	-91,1	—	-88,8	—	309,5	71,70	+81,5(g)	—
Oxigênio	O ₂	32,00	—	-218,75	0,444	-182,97	6,82	154,4	49,7	0(g)	—
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	0,63 ^{18*}	-129,6	8,393	36,07	25,77	469,80	33,3	-173,0(l)	-3509,5(l)
n-Penteno	C ₅ H ₁₀	70,13	0,641 ^{18*}	-165,2	4,94	39,97	—	474	39,9	-146,4(g)	-3536,1(g)
Pentóxido de nitrogênio	N ₂ O ₅	108,02	1,63 ^{18*}	30	—	47	—	—	—	-20,9(g)	-2275,8(g)
Pentóxido fosforoso	P ₂ O ₅	141,95	2,387	—	—	Sublima a 250°C		—	—	-1506,2(c)	—
Propano	C ₃ H ₈	44,09	—	-187,69	3,52	-42,07	18,77	369,9	42,0	-119,8(l)	-2204,0(l)
										-103,8(g)	-2220,0(g)

(continua)



$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = \Delta\tilde{H}_{f,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ = 5\Delta\tilde{H}_{c,\text{C}(\text{s})}^\circ + 6\Delta\tilde{H}_{c,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \Delta\tilde{H}_{c,\text{C}_5\text{H}_{12}(\ell)}^\circ$$

$$\Delta\tilde{H}_R^\circ = 5(-393,51) + 6(-285,84) - (-3509,5) = -173,08 \text{ kJ/mol}$$

correção da entalpia de reação

de modo geral ($T^\circ, P^\circ, \Pi^\circ$: condição padrão):

$$\Delta\tilde{H}_R(T, P, \Pi) = \Delta\tilde{H}_R^\circ(T^\circ, P^\circ, \Pi^\circ) + \sum_{s=1}^S \sigma_s \left[\tilde{H}_s(T, P, \Pi_s) - \tilde{H}_s(T^\circ, P^\circ, \Pi_s^\circ) \right]$$

- se $T \neq T^\circ, P = P^\circ$ e $\Pi_s = \Pi_s^\circ$ (correção com temperatura apenas):

$$\Delta\tilde{H}_R(T, P^\circ, \Pi^\circ) = \Delta\tilde{H}_R^\circ(T^\circ, P^\circ, \Pi^\circ) + \sum_{s=1}^S \sigma_s \int_{T^\circ}^T \tilde{C}_{ps}(T) dT$$

ou

$$\Delta\tilde{H}_R(T, P^\circ, \Pi^\circ) = \Delta\tilde{H}_R^\circ(T^\circ, P^\circ, \Pi^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta\tilde{C}_p(T) dT \quad \text{com} \quad \Delta\tilde{C}_p(T) = \sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{C}_{ps}(T)$$

balanço de energia com reação(ões) química(s)



balanço de energia com reações químicas sistema aberto, estado estacionário

hipóteses simplificadoras

- *sistema em estado estacionário;*
- *variações de energia cinética e de energia potencial desprezíveis;*
- *variação de entalpia considerada função somente da temperatura;*
- *efeitos da pressão sobre a entalpia admitidos nulos ou desprezíveis.*

**sistema aberto, estado estacionário,
 ΔE_p e ΔE_c desprezíveis**

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{k=1}^K F_{s,k} \tilde{H}_{s,k} - \sum_{j=1}^J F_{s,j} \tilde{H}_{s,j} \right] = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

$s = 1, \dots, S$ espécies químicas

$j = 1, \dots, J$ correntes de entrada

$k = 1, \dots, K$ correntes de saída

balanço molar com reações químicas sistema aberto, estado estacionário

$$\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} + \sum_{q=1}^Q \sigma_{s,q} r_q = 0$$

- $s = 1, \dots, S$ espécies químicas
 $j = 1, \dots, J$ correntes de entrada
 $k = 1, \dots, K$ correntes de saída
 $q = 1, \dots, Q$ reações

sistema aberto, estado estacionário, ΔE_p e ΔE_c desprezíveis, sem reações químicas

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} \tilde{H}_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} \tilde{H}_{s,k} \right] + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

Agregam-se os seguintes termos à equação do BE para todo $s = 1, \dots, S$:

$$F_{s,j} \tilde{H}_{s,ref} - F_{s,j} \tilde{H}_{s,ref} \quad \text{para todo } j = 1, \dots, J$$

$$F_{s,k} \tilde{H}_{s,ref} - F_{s,k} \tilde{H}_{s,ref} \quad \text{para todo } k = 1, \dots, K$$

$$\tilde{H}_{s,ref} = \tilde{H}_s(T_{ref}, P_{ref}, \Pi_{ref})$$

entalpia em uma condição de referência arbitrária

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} \tilde{H}_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} \tilde{H}_{s,k} \right] + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

$$\begin{aligned} & \sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] + \\ & + \sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} \tilde{H}_{s,ref} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} \tilde{H}_{s,ref} \right] + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] + \\ & + \sum_{s=1}^S \tilde{H}_{s,ref} \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} \right] + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0 \end{aligned}$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$+ \sum_{s=1}^S \tilde{H}_{s,ref} \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} \right] + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

Em um sistema com reações químicas:

$$\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} = - \sum_{q=1}^Q \sigma_{sq} r_q$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$- \sum_{s=1}^S \tilde{H}_{s,ref} \sum_{q=1}^Q \sigma_{sq} r_q + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$- \sum_{s=1}^S \tilde{H}_{s,ref} \sum_{q=1}^Q \sigma_{sq} r_q + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$- \sum_{q=1}^Q r_q \sum_{s=1}^S \sigma_{sq} \tilde{H}_{s,ref} + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$- \sum_{q=1}^Q r_q \sum_{s=1}^S \sigma_{sq} \tilde{H}_{s,ref} + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

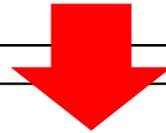
$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_{j=1}^J F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_{k=1}^K F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] +$$

$$- \sum_{q=1}^Q r_q \Delta \tilde{H}_{R,q,ref} + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

balanço de energia com reações químicas sistema aberto, estado estacionário

no caso de $\tilde{H}_s = \tilde{H}_s(T)$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_j F_{s,j} (\tilde{H}_{s,j} - \tilde{H}_{s,ref}) - \sum_k F_{s,k} (\tilde{H}_{s,k} - \tilde{H}_{s,ref}) \right] - \sum_{q=1}^Q r_q \Delta \tilde{H}_{R,q,ref} + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$



$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_j F_{s,j} (\tilde{H}_s(T_j) - \tilde{H}_s(T_{ref})) - \sum_k F_{s,k} (\tilde{H}_s(T_k) - \tilde{H}_s(T_{ref})) \right] - \sum_{q=1}^Q r_q \Delta \tilde{H}_{R,q}(T_{ref}) + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

$s = 1, \dots, S$ espécies químicas

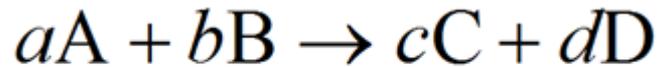
$j = 1, \dots, J$ correntes de entrada

$k = 1, \dots, K$ correntes de saída

$q = 1, \dots, Q$ reações

$\tilde{H}_{s,ref} = \tilde{H}_s(T_{ref})$ entalpia em uma temperatura de referência

resumo das equações: balanço de energia com reações químicas sistema aberto, estado estacionário



$\sigma_s < 0$ para reagentes ($\sigma_A = -a; \sigma_B = -b$)

$\sigma_s > 0$ para produtos ($\sigma_C = c; \sigma_D = d$)

$\sigma_s = 0$ para inertes ou não participantes da reação

$$\Delta \tilde{H}_R^\circ = \sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta \tilde{H}_{f,s}^\circ$$

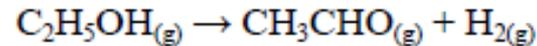
$$\Delta \tilde{H}_R^\circ = - \sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta \tilde{H}_{c,s}^\circ$$

$$\Delta \tilde{H}_R(T, P^\circ, \Pi^\circ) = \Delta \tilde{H}_R^\circ(T^\circ, P^\circ, \Pi^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta \tilde{C}_p(T) dT \quad \Delta \tilde{C}_p(T) = \sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{C}_{ps}(T)$$

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_j F_{s,j} (\tilde{H}_s(T_j) - \tilde{H}_s(T_{ref})) - \sum_k F_{s,k} (\tilde{H}_s(T_k) - \tilde{H}_s(T_{ref})) \right] - \sum_{q=1}^Q r_q \Delta \tilde{H}_{R,q}(T_{ref}) + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

exemplo 7 – desidrogenação de etanol

A desidrogenação do etanol a acetaldeído em fase gasosa é dada pela reação:

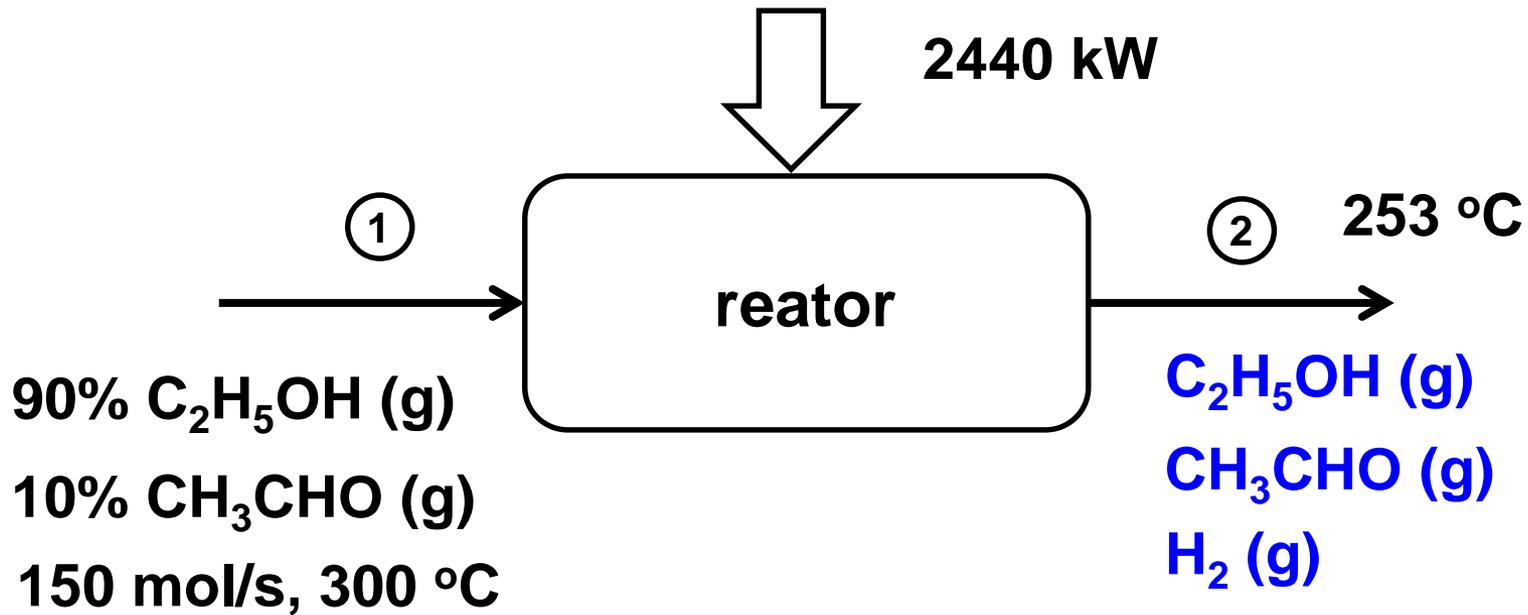


A corrente de alimentação de um reator industrial, que opera em estado estacionário, contém 90% de etanol e o restante de acetaldeído (base molar) e entra no reator à vazão de 150 mol/s e temperatura de 300 °C. Para evitar que a temperatura caia demais e, portanto, diminua a taxa de reação até um valor inaceitavelmente baixo, transfere-se calor ao reator. Para uma taxa de adição de calor de 2440 kW, a temperatura da corrente de saída do reator é 253 °C.

- Realizar a análise de graus de liberdade completa para o problema e interpretar o resultado.
- Calcular a conversão do etanol no reator. (*Resposta: 32%*)

Dados: 1 kcal=4,18 kJ

Espécie	Calor específico molar [\tilde{C}_p , em J/(mol.K)] em função da temperatura (T , K)	Entalpias-padrão de formação das espécies a 25 °C ($\Delta\tilde{H}_{f,s}^\circ$, kcal/mol)
$\text{H}_2_{(g)}$	$\tilde{C}_p = 29,4$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	$\tilde{C}_p = 0,142 T + 24,2$	-56,29
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$	$\tilde{C}_p = 0,1052 T + 23,7$	-39,76



X C₂H₅OH = ?

$$\sum_{s=1}^S \left[\sum_j F_{s,j} \left(\tilde{H}_s(T_j) - \tilde{H}_s(T_{ref}) \right) - \sum_k F_{s,k} \left(\tilde{H}_s(T_k) - \tilde{H}_s(T_{ref}) \right) \right] - \sum_{q=1}^Q r_q \Delta \tilde{H}_{R,q}(T_{ref}) + \dot{Q} - \dot{W}_s = 0$$

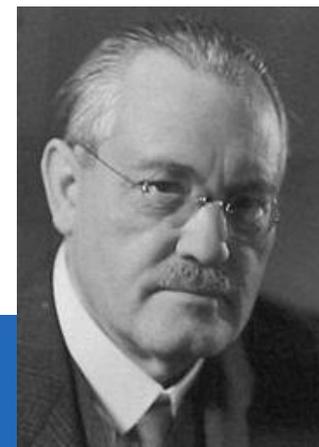
Tabela B.1 Propriedades Físicas Selecionadas*

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°C)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{s,l}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{l,g}$ kJ/mol	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{atm})$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{s,l}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{l,g}$ kJ/mol
Acetaldeído	CH_3CHO	44,05	0,783 ^{18f}	-123,7	—	20,2	25,1	461,0	—	-166,2(g)	-1192,4(g)
Acetato de etila	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,10	0,901	-8,58	—	77,0	—	523,1	57,8	-463,2(l)	-2246,4(l)
Acetato de metila	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	0,933	-98,9	—	57,1	—	506,7	46,30	-426,8(g)	—
Acetileno	C_2H_2	26,04	—	—	—	-81,5	17,6	309,5	61,6	+226,75(g)	-1299,6(g)
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	0,791	-95,0	5,69	56,0	30,2	508,0	47,0	-248,2(l)	-1785,7(l)
Ácido acético	CH_3COOH	60,05	1,049	16,6	12,09	118,2	24,39	594,8	57,1	-216,7(g)	-1821,4(g)
Ácido benzóico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	1,266 ^{15f}	122,2	—	249,8	—	—	—	-486,18(l)	-871,69(l)
Ácido fórmico	CH_2O_2	46,03	1,220	8,30	12,68	100,5	22,25	—	—	-438,15(g)	-919,73(g)
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98,00	1,834 ^{18f}	42,3	10,54	(-½H ₂ O a 213°C)	—	—	—	-362,6(g)	—
Ácido nítrico	HNO_3	63,02	1,502	-41,6	10,47	86	30,30	—	—	-1278,6(aq, 1H ₂ O)	—
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	90,04	1,90	—	—	Se decompõe a 186°C	—	—	—	-173,23(l)	—
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	1,834 ^{18f}	10,35	9,87	Se decompõe a 340°C	—	—	—	-206,57(aq)	—
Água	H_2O	18,016	1,00 ^e	0,00	6,0095	100,00	40,656	647,4	218,3	-826,8(c)	-251,9(s)
Álcool benzílico	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$	108,13	1,045	-15,4	—	205,2	—	—	—	-811,32(l)	—
Álcool etílico (etanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,789	-114,6	5,021	78,5	38,58	516,3	63,0	-907,51(aq)	—
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	0,785	-89,7	—	82,24	—	508,6	53,0	-285,84(l)	—
Álcool metílico (metanol)	CH_3OH	32,04	0,792	-97,9	3,167	64,7	35,27	513,20	78,50	-241,83(g)	—
Álcool n-propílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	0,804	-127	—	97,04	—	536,7	49,95	-277,63(l)	-1366,91(l)
Amônia	NH_3	17,03	—	-77,8	5,653	-33,43	23,351	405,3	111,3	-235,31(g)	-1409,25(g)
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,12	1,022	-6,3	—	184,2	—	699	52,4	-316,9(c)	-1900,6(c)
Benzaldeído	$\text{C}_8\text{H}_7\text{CHO}$	106,12	1,046	-26,0	—	179,0	38,40	—	—	-227,63(l)	-1366,91(l)
Benzeno	C_6H_6	78,11	0,879	5,53	9,837	80,10	30,765	562,6	48,6	-235,31(g)	-1409,25(g)
										-46,19(g)	-382,58(g)
										—	—
										-88,83(l)	-3520,0(l)
										-40,04(g)	—
										+48,66(l)	-3267,6(l)
										+82,93(g)	-3301,5(g)

(continua)

síntese de NH₃ (processo Haber-Bosch)

Carl Bosch (1874-1940)



Fonte: Wikipedia

Fritz Haber (1868-1934)

Tabela B.1 Propriedades Físicas Seleccionadas*

Composto	Fórmula	Peso Molecular	DR (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,d}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{c,d}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,i}$ kJ/mol
Acetaldeído	CH_3CHO	44,05	0,783 ^{18f}	-123,7	—	20,2	25,1	461,0	—	-166,2(g)	-1192,4(g)
Acetato de etila	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,10	0,901	-83,8	—	77,0	—	523,1	37,8	-463,2(l) -426,8(g)	-2246,4(l)
Acetato de metila	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	0,933	-98,9	—	57,1	—	506,7	46,30	-409,4(l)	-1595(l)
Acetileno	C_2H_2	26,04	—	—	—	-81,5	17,6	309,5	61,6	+226,75(g)	-1299,6(g)
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	0,791	-95,0	5,69	56,0	30,2	508,0	47,0	-248,2(l) -216,7(g)	-1785,7(l) -1821,4(g)
Ácido acético	CH_3COOH	60,05	1,049	16,6	12,09	118,2	24,39	594,8	57,1	-486,18(l) -438,15(g)	-871,69(l) -919,73(g)
Ácido benzóico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	1,266 ^{15f}	122,2	—	249,8	—	—	—	—	-3226,7(g)
Ácido fórmico	CH_2O_2	46,03	1,220	8,30	12,68	100,5	22,25	—	—	-409,2(l)	-262,8(l)
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98,00	1,834 ^{18f}	42,3	10,54	(-½H ₂ O a 213°C)	—	—	—	-362,6(g) -1281,1(c) -1278,6(aq, 1H ₂ O)	— — —
Ácido nítrico	HNO_3	63,02	1,502	-41,6	10,47	86	30,30	—	—	-173,23(l) -206,57(aq)	— —
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	90,04	1,90	—	Se decompõe a 186°C		—	—	—	-826,8(c)	-251,9(s)
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	1,834 ^{18f}	10,35	9,87	Se decompõe a 340°C	—	—	—	-811,32(l) -907,51(aq)	— —
Água	H_2O	18,016	1,00 ^e	0,00	6,0095	100,00	40,656	647,4	218,3	-285,84(l) -241,83(g)	— —
Álcool benzílico	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$	108,13	1,045	-15,4	—	205,2	—	—	—	—	-3741,8(l)
Álcool etílico (etanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,789	-114,6	5,021	78,5	38,58	516,3	63,0	-277,63(l) -235,31(g)	-1366,91(l) -1409,25(g)
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	0,785	-89,7	—	82,24	—	508,8	53,0	-310,9(l)	-1986,6(l)
Álcool metílico (metanol)	CH_3OH	32,04	0,792	-97,9	3,167	64,7	35,27	513,20	78,50	-238,6(l) -201,2(g)	726,6(l) -764,0(g)
Álcool <i>n</i> -propílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	0,804	-127	—	97,04	—	536,7	49,95	-300,70(l) -255,2(g)	-2010,4(l) -2068,6(g)
Amônia	NH_3	17,03	—	-77,8	5,653	-33,43	23,331	405,3	111,3	-67,20(l) -46,19(g)	— -382,58(g)
Amônia	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,12	1,022	-6,3	—	184,2	—	699	52,4	—	—
Benzaldeído	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	106,12	1,046	-26,0	—	179,0	38,40	—	—	-88,83(l) -40,04(g)	-3520,0(l) —
Benzeno	C_6H_6	78,11	0,879	5,53	9,837	80,10	30,765	562,6	48,6	+48,66(l) +82,93(g)	-3267,6(l) -3301,5(g)

(continua)



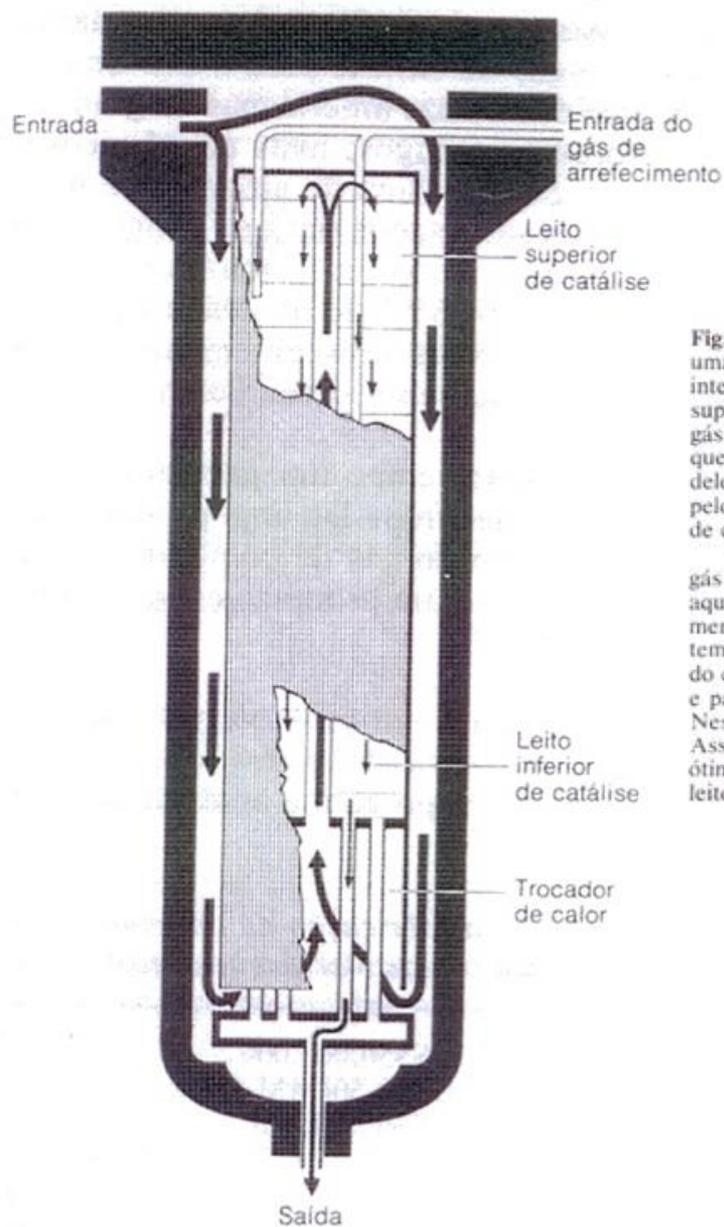
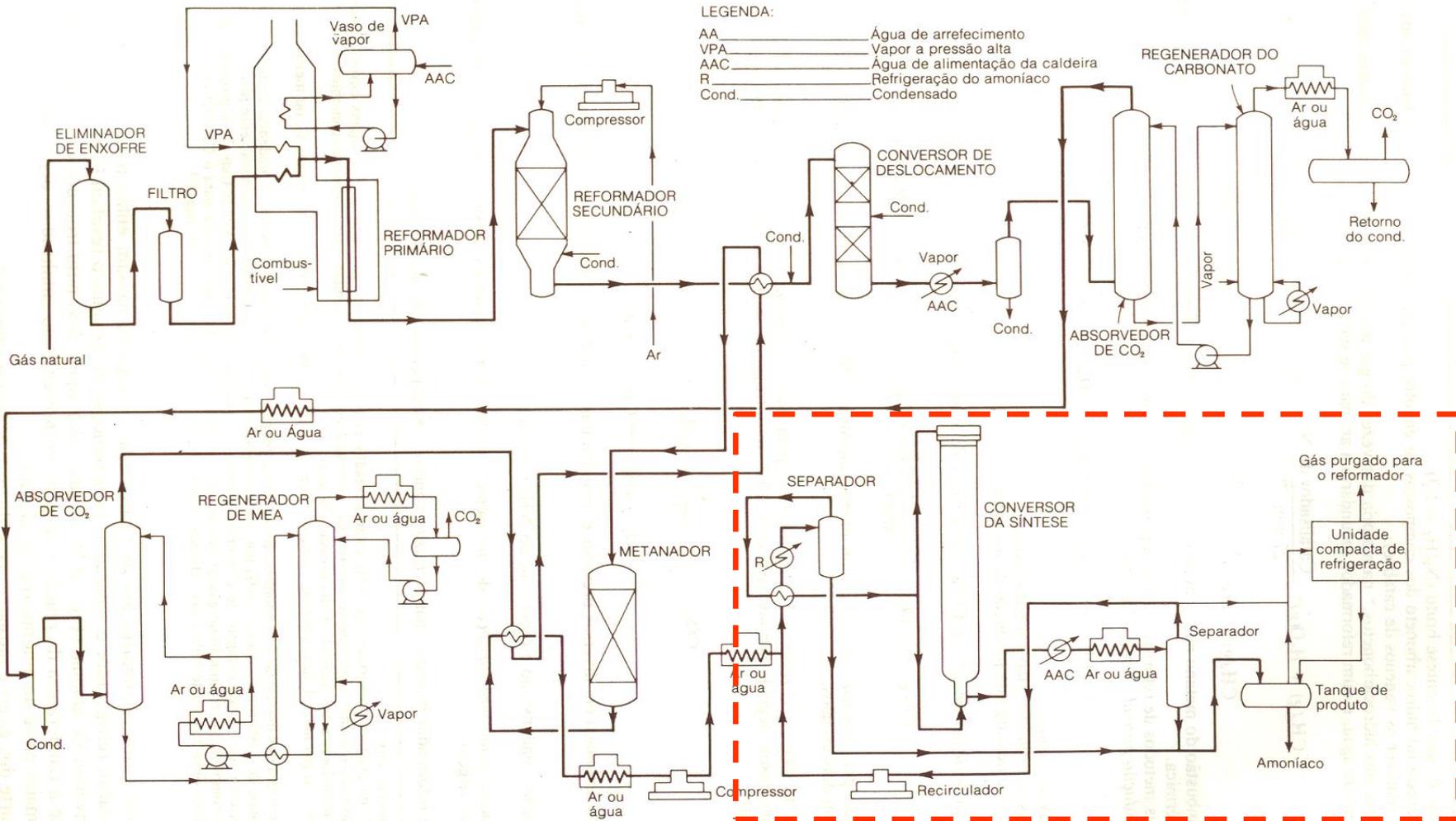
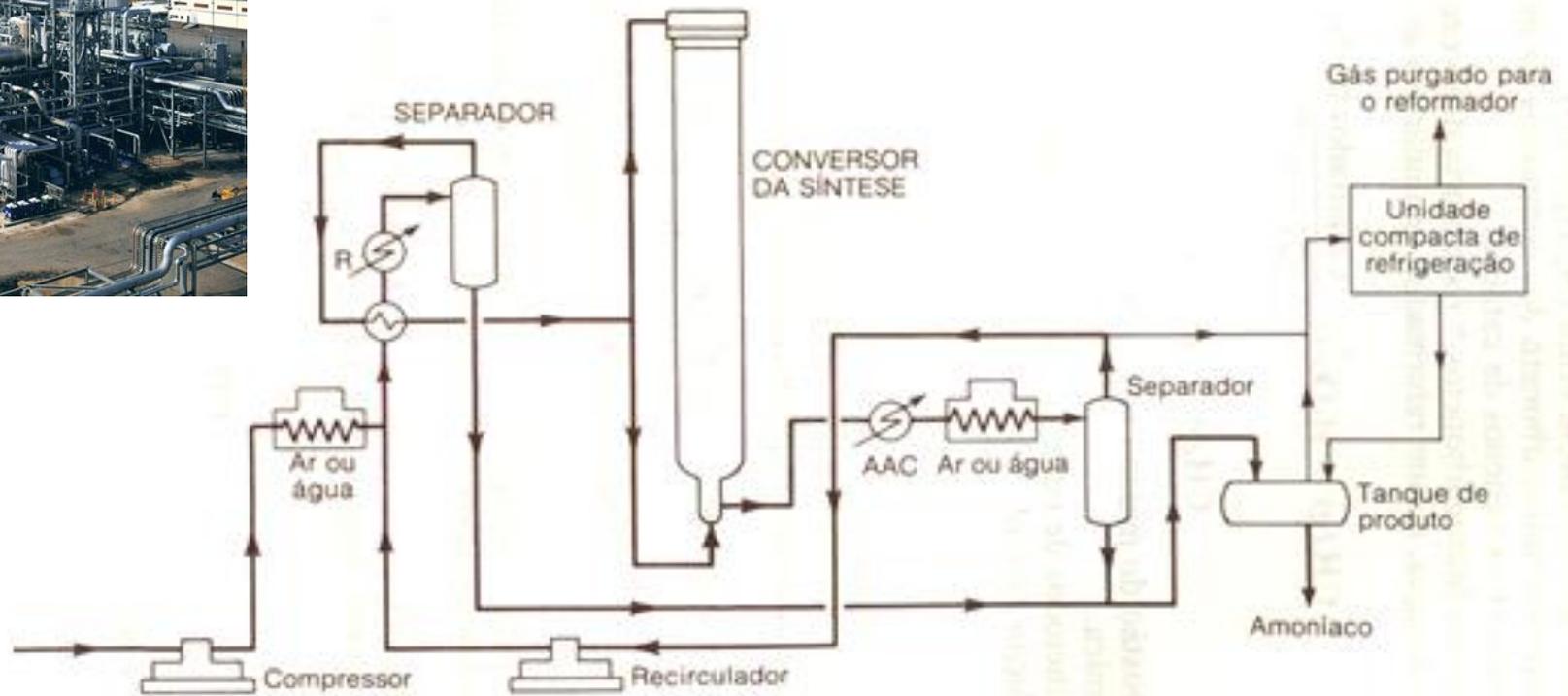


Fig. 18.5 Conversor da síntese do amoníaco. O conversor é constituído por um casco de alta pressão, que encerra uma seção de catalise e um trocador de calor. A seção de catalise tem a forma de um casco cilíndrico, ajustado no interior do vaso de pressão, ficando um espaço anular entre ambos. A seção de catalise contém diversos leitos, suportados em grades. Para que o catalisador seja mantido na temperatura ótima, injeta-se, antes de cada leito, o gás de carga frio, para arrefecê-lo. O leito do topo é o que contém a menor quantidade de catalisador. Uma vez que o gradiente de temperatura diminui nos leitos sucessivos, as dimensões dos leitos são graduadas, com o maior deles no fundo. Abaixo da seção de catalise está o trocador de calor. Neste, o gás afluyente virgem é aquecido pelos gases quentes que saem do último leito de catalisador. A entrada de arrefecimento no topo permite que o gás de carga entre sem aquecimento e controla a temperatura do primeiro leito de catalise.

O gás de carga entra no topo do conversor e flui para baixo, entre o vaso de pressão e a seção de catalise. O gás resfria o casco e é aquecido. Depois, entra no trocador de calor, no fundo do conversor, e é ainda mais aquecido, pelos gases quentes efluentes, ao circular em torno dos tubos do trocador. Parte do gás entra diretamente no topo do primeiro leito, onde encontra a alimentação pré-aquecida. A corrente gasosa combinada, a uma temperatura entre 700-800°F (370-420°C), entra no leito de catalisador do topo. Os gases fluem para baixo, através do catalisador, com um rápido aumento de temperatura, à medida que a reação de formação de amoníaco avança, e passam então, pela grade que suporta o leito de catalise, para um espaço entre o primeiro e o segundo leito. Nesta câmara, a temperatura é reduzida e o teor de amoníaco é abaixado graças à injeção do gás de carga frio. Assim, consegue-se controlar a temperatura em todos os leitos de catalise, de forma a se manter a temperatura ótima, que propicia os rendimentos máximos. Da mesma forma, o gás continua a fluir para baixo, através dos leitos inferiores. (M. W. Kellogg Co.)





exercício – produção de amônia

Amônia é produzida por meio da reação $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ segundo o processo simplificado apresentado no fluxograma a seguir. A reação ocorre em um reator adiabático em dois estágios. A conversão do nitrogênio no primeiro reator é igual a 10%, e os produtos deste são resfriados a 425 °C por meio de mistura com a corrente de alimentação de gás de síntese, disponível a 50 °C. Os produtos deixam o segundo estágio de reação a 535 °C e são em seguida resfriados por meio de troca térmica com a corrente de alimentação do primeiro estágio de reação. Na sequência, a corrente dos produtos é refrigerada em um separador para condensação de NH_3 juntamente com traços de N_2 e H_2 . As perdas de calor para o ambiente no trocador de calor podem ser desprezadas e a mistura das correntes no misturador é conduzida de forma adiabática.

- Realize a análise do número de graus de liberdade (GL) para cada unidade, para o volume de controle global e para o processo como um todo. Em cada caso, considere primeiro as contagens referentes ao balanço material em separado e em seguida as contagens combinadas referentes aos balanços material e energético; no caso do trocador de calor, realize a contagem simplificada combinada.
- Calcule todas as correntes do processo (vazões, composições, temperaturas), atualizando a contagem de GL passo a passo.
- Determine a carga térmica no vaso separador por mol de NH_3 produzida. (*Resposta*: -18 kcal/mol NH_3)

Utilize os dados simplificados a seguir: capacidades caloríficas molares médias, admitidas constantes: $\text{NH}_3(\text{g})$, 9,5 cal/mol.°C; $\text{NH}_3(\text{l})$, 30 cal/mol.°C; $\text{N}_2(\text{g})$, 7,0 cal/mol.°C; $\text{H}_2(\text{g})$, 7,0 cal/mol.°C; calor de vaporização do NH_3 : 5,581 kcal/mol a -33,4 °C (temperatura de ebulição normal).

