

Calorimetria

Entalpia de Formação

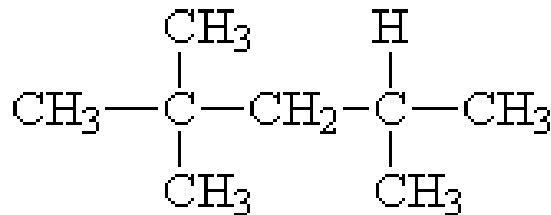
• A entalpia de formação (ΔH_f^0) de um composto químico é a variação da entalpia da reação de formação deste composto a partir de suas espécies elementares que o compõem, na sua forma mais abundante, ou seja, é a energia liberada ou absorvida pela reação de formação de compostos. A reação de formação de um composto consiste na formação do composto em questão a partir dos seus elementos na sua forma mais estável em condições de 298,15 K e 101325 Pa.



Calorimetria

Entalpia de Formação

- Calcular a entalpia padrão de formação para o iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) usando o método de Benson, 1993. Descrito no verbete “Heat of formation group additivity” da Wikipedia em inglês. Comparar com os resultados experimentais tabelados.



isooctane

2,2,4-trimethylpentane

2001 A.M. Helmenstine
Licensed to About, Inc.

Calorimetria

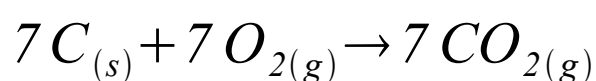
Entalpia de Combustão

- **É a energia liberada pela reação de combustão completa de um combustível com um oxidante.**
- **Pode ser calculada a partir das energias de formação.**
Considerando que os compostos em condições elementares possuem entalpia de formação igual a zero.
- **O poder calorífico superior (PCS) é definido com a entalpia de combustão com sinal trocado, considerando a água formada no estado líquido.**
- **O poder calorífico inferior (PCI) é definido com a entalpia de combustão com sinal trocado, considerando a água formada no estado gasoso.**

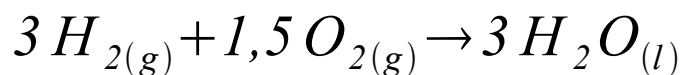
Calorimetria

Entalpia de Combustão

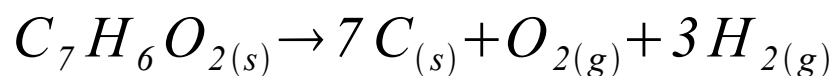
- Exemplo para o ácido benzóico



$$7 * \Delta H_f^0 = 7 * (-393,51)$$

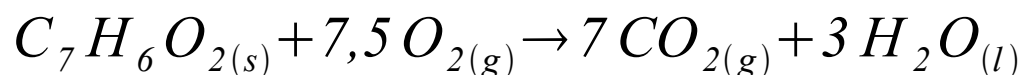


$$3 * \Delta H_f^0 = 3 * (-285,83)$$



$$-1 * \Delta H_f^0 = -1 * (-384,80)$$

.....



$$\Delta H_c^0 = -3227,26 \text{ kJ/gmol}$$

$$\Delta H_c^0 = -26,45 \text{ kJ/g}$$

- Calcular também para o ácido benzóico: $\Delta u_c^0 = ?$, PCI = ? e o PCS = ?

Por quê o calorímetro mediu a entalpia e não a variação de energia interna?

Calorimetria

Entalpia de Reação

- É a energia liberada pela reação de combustão genérica de um combustível com um oxidante (ΔH_R^0).
- Ela varia conforme a razão combustível/oxidante empregada.
- Normalmente o máximo de liberação de energia não coincide com a razão estequiométrica.
- Calcular as entalpias de reação para o ácido benzóico queimando com ar na faixa de razão de equivalentes combustível/ar de 0,2 a 2 (usar incremento de 0,1), considerando combustão completa. Fazer um gráfico usando o Grapher. Para qual faixa de razão de mistura existe mais liberação de calor?

Temperatura Adiabática de Chama

- Ver Item 8.3 do livro Sharma e Mohan, 1984
- Refazer o exemplo 8.4 do livro usando as tabelas JANNAF disponíveis no site da disciplina.

Calorimetria

Equilíbrio Químico

- Ver Item 8.4 do livro Sharma e Mohan, 1984

Calorimetria

Constante de Equilíbrio

Ver Item 8.4 do livro Sharma e Mohan, 1984

Calorimetria

Equilíbrio Químico

Método da Constante de Equilíbrio

- Exemplo para uma equação de equilíbrio: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

- Escola Russa:
SPILIMBERGO, AUTH e ISKAKOVA – CIT02-049, 2002

- Rotinas de equilíbrio químico: BOSCH NETO, J. C., 2008

Calorimetria

Equilíbrio Químico

Método da Minimização da Energia Livre de Gibbs

- NASA-SP-273
- GASEQ (www.arcl02.dsl.pipex.com)

Multiplicadores de Lagrange

- EDWARDS JR., C. H. e PENNEY, D. E. Cálculo com Geometria Analítica. Rio de Janeiro: Ed. Prendice-Hall do Brasil, vol. 3, 4a. ed., 1997. p. 48-77.

Calorimetria

Equilíbrio Químico

Programas computacionais

NASA-SP-273

CEA

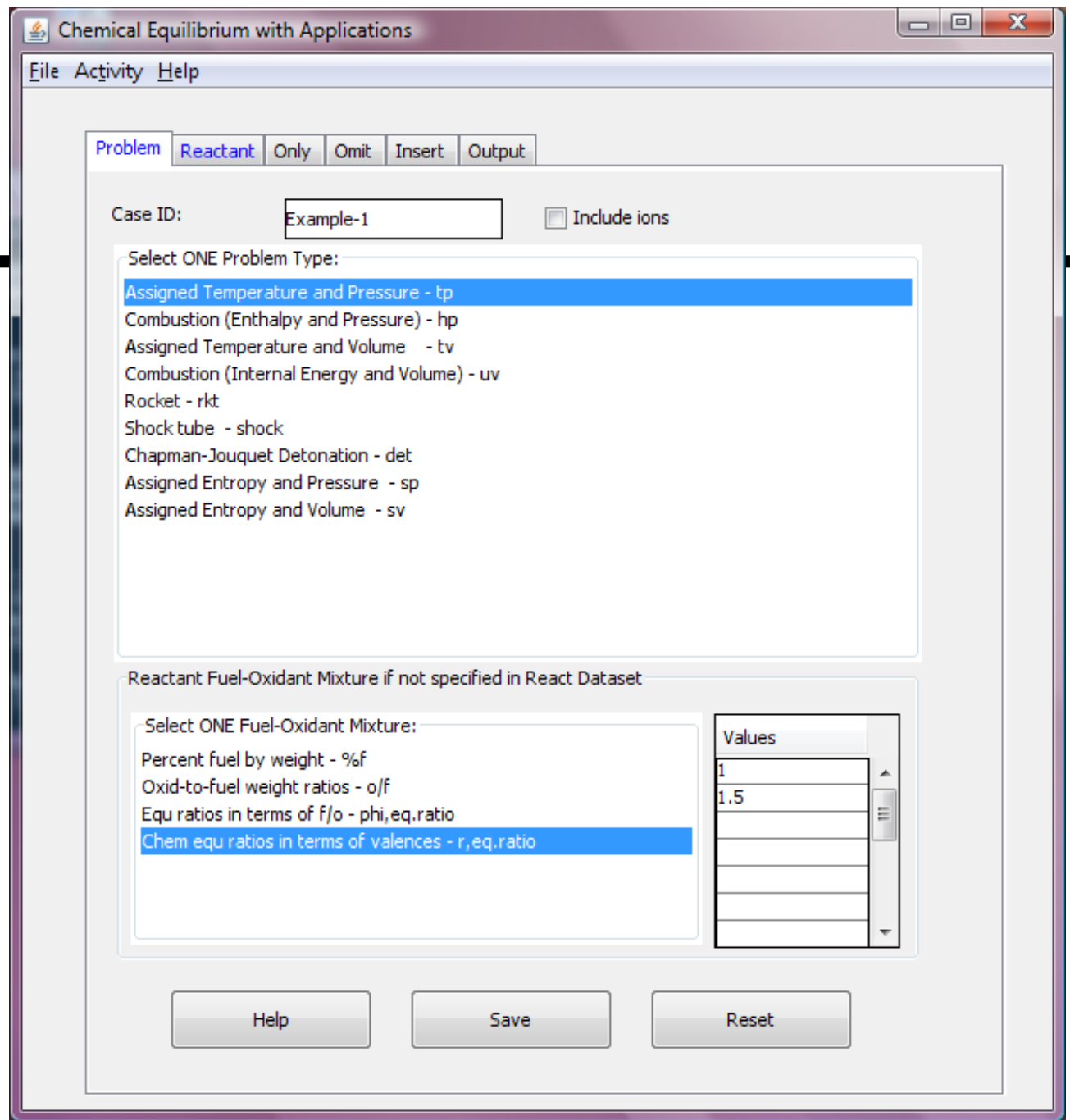
GASEQ

ADTIJUI

Equilíbrio Químico

Programas computacionais

CEA
(NASA-SP-273)



Equilíbrio Químico

Programas computacionais

GASEQ

Problem Type
Adiabatic T and composition at const P Frozen Chemistry

Reactants

Species	No.Moles	MolFrac	K
N2	0,79000	0,71493	
O2	0,21000	0,19005	
CH4	0,10500	0,09502	

Products

Species	No.Moles	MolFrac	K
N2	0,78890	0,70866	
H2O	0,20410	0,18334	
CO2	0,09503	0,08536	
CO	0,00997	0,00896	
O2	0,00508	4,56e-03	
OH	0,00325	2,92e-03	
H	4,340e-04	3,90e-04	
O	2,371e-04	2,13e-04	
H2	0,00403	3,62e-03	
NO	0,00220	1,98e-03	

Stoichiometry, Phi 1,000 **Set..** UniformT

NOCH

Calculate (F10)

Auto-increment a reactant conc or property by double clicking it.

--Reactants--		Temperature, K	--Products--	
300,		2226,		
1,0		Pressure, atm	1,0	
		Volume Products/Reactants	7,4753	
		Moles Products/Reactants	1,00745	
-1,688		H0, kcal/mol	-1,674	
47,857		S0, cal/mol/K	64,735	
7,102		Cp, cal/mol/K	9,896	
1,389		Gamma, Cp/Cv	1,251	
27,64		Mean Molecular Weight, g	27,43	
1,1226		Density, kg/m3	0,15017	
353,9		Sound speed, m/s	918,6	
-61,07		Enthalpy, H, kcal/kg	-61,03	
1731,74		Entropy, S, cal/kg/K	2359,98	
-82,64		Intern Energy, U, kcal/kg	-222,30	
-580,59		Free Energy, G, kcal/kg	-5314,34	
256,97		Cp, cal/kg/K	360,78	
24,6178		Volume, m3	182,664	
2,45E+19		Molecules/cc	3,30E+18	
4,06E-05		Moles/cc	5,47E-06	
1,80E-05		Viscosity, kg/m/s	7,08E-05	
1,60E-05		KinematicVisc, m2/s	4,72E-04	
5,79E-03		ThermCond, cal/m/K/s	3,16E-02	

Equilíbrio Químico

- Calcular as entalpias de reação, as temperaturas adiabáticas de chama, as concentrações molares de CO_2 , CO e H_2O e os coeficientes isentrópicos dos gases de combustão, para o isooctano queimando com ar na faixa de razão de equivalentes combustível/ar de 0,2 a 2 (usar incremento de 0,1), considerando equilíbrio químico. Usar o programa GASEQ. Na condição de 101325 Pa e 298,15 K. Fazer gráficos dos parâmetros em função da razão de mistura, usando o Grapher. Para qual razão de mistura existe mais liberação de calor?
- Calcular as condições do gás de combustão para o isooctano queimando na bomba calorimétrica (volume constante). Usar os dados da bomba do calorímetro IKA C200. Usar o programa GASEQ nos cálculos.