

Cálculo da variação de entalpia de uma reação fora do estado padrão

Já sabemos calcular a variação de entalpia de uma reação que se passa nas condições padrão (ΔH°_R). Contudo, na prática, vamos encontrar as mais variadas combinações de temperatura e pressão, geralmente diferentes daquelas das condições padrão. Neste caso, para calcular a variação de entalpia da reação (ΔH_R), teremos que levar em conta a influência destes parâmetros sobre a entalpia. Felizmente, a influência da pressão é tão limitada, que pode ser desprezada, logo, teremos que nos preocupar apenas com o efeito da temperatura.

Para quantificar o efeito da temperatura sobre a variação de entalpia, lembremos que esta grandeza está associada ao calor em processos a pressão constante. Assim, a partir da definição de capacidade calorífica a pressão constante (C_p):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \therefore \quad dH = C_p dT$$

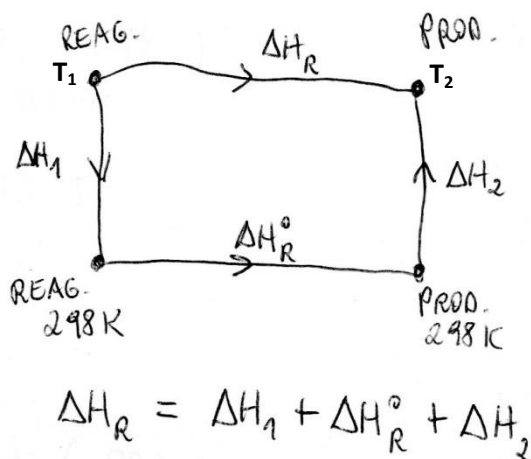
Integrando: $\Delta H = \int C_p dT$

Para calcular o valor do H, é preciso conhecer como a capacidade calorífica varia com a temperatura. É possível encontrar na literatura equações que descrevem esta dependência. Uma forma comum é a seguinte:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

onde a, b e c são constantes características da substância considerada.

Para calcular a variação de entalpia de uma reação (ΔH_R) em que reagentes e produtos estão em temperaturas T_1 e T_2 quaisquer, respectivamente, faremos uso das expressões acima e da Lei de Hess (consequência de a entalpia ser uma função de estado, ou seja, uma grandeza cuja variação depende apenas dos estados inicial e final do processo, sendo independente do caminho que leva de um estado ao outro), já discutida anteriormente, conforme ilustrado no esquema abaixo:



A variação de entalpia da reação (ΔH_R) pode ser calculada como a soma da variação de entalpia de três etapas consecutivas. Na primeira (ΔH_1), a temperatura dos reagentes vai variar de T_1 até a temperatura do estado padrão (geralmente 298 K). Na segunda (ΔH°_R), que já sabemos como calcular, temos a transformação de reagentes em produtos nas condições padrão. Na terceira (ΔH_2), os produtos formados (e, eventualmente, os reagentes não consumidos) têm sua temperatura variada daquela do estado padrão (geralmente 298 K) até a temperatura final T_2 .

ΔH_1 e ΔH_2 podem ser facilmente calculados a partir das expressões:

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{298\text{ K}} C_P dT \quad \text{e} \quad \Delta H_2 = \int_{298\text{ K}}^{T_2} C_P dT$$

Assim: $\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H^\circ_R + \Delta H_2$

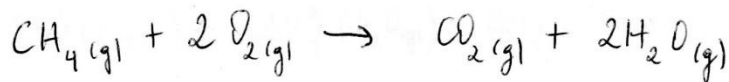
Vamos ilustrar o cálculo com um exemplo numérico:

Um forno queima metano com ar seco enriquecido em oxigênio (composição molar: 50% N_2 e 50% O_2), alimentado com 30% de excesso em relação à quantidade estequiométrica, a 1 bar e 200°C . Os produtos saem do forno a 700°C . Calcular o calor liberado na câmara de combustão por mol de CH_4 , admitindo que a reação seja completa.

Dados:

	$\Delta H^\circ_{f, 298\text{ K}} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$C_{P,m} \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$
$\text{CH}_4 \text{ (g)}$	-74,81	$19,87 + 5,02 \times 10^{-2}T$
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	-393,51	$44,22 + 8,79 \times 10^{-3}T$
$\text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	-241,82	33,58
$\text{N}_2 \text{ (g)}$	-	29,13
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	-	29,36

Resposta:

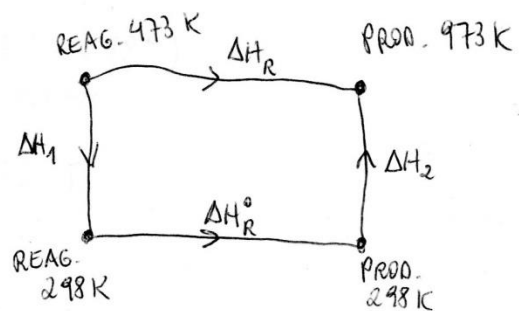


Base: 1 mol $\text{CH}_4 \rightarrow$ necessita de 2 mol O_2 $\xrightarrow{\text{+30\% excesso}}$ $1,3 \times 2 = 2,6 \text{ mol O}_2$

Ar enriquecido: $\left. \begin{array}{l} 50\% \text{ (molar) O}_2 \\ 50\% \text{ N}_2 \end{array} \right\} \Rightarrow 2,6 \text{ mol O}_2 \text{ correspondem a } 2,6 \text{ mol N}_2$

Reação completa: 1 mol CH_4 - consome 2 mol O_2 - produz $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol CO}_2 \\ 2 \text{ mol H}_2\text{O} \end{array} \right\}$

	ENTRADA	SAÍDA
CH_4	1,0	-
O_2	2,6	$2,6 - 2,0 = 0,6$
N_2	2,6	2,6
CO_2	-	1,0
H_2O	-	2,0



$$Q = \Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H^\circ_R + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{473K}^{298K} n C_{p,m} dT = \int_{473K}^{298K} \left[1,0(19,87 + 5,02 \times 10^{-2} T) + (2,6 \cdot 29,36) + (2,6 \cdot 29,13) \right] dT$$

$$\Delta H_1 = \left[19,87 T + \frac{5,02 \times 10^{-2}}{2} T^2 + 76,34 T + 75,74 T \right]_{473K}^{298K} \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \text{K} \equiv \text{J}$$

$$\Delta H_1 = 171,95 (298 - 473) + \frac{5,02 \times 10^{-2}}{2} (298^2 - 473^2)$$

-134925

$$\Delta H_1 = -30091,25 + (-3386,6)$$

$$\Delta H_1 = -33478 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = -33,5 \text{ kJ} //$$

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{PROD.}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{REAG.})$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4(\text{g})) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_R^\circ = -393,51 + 2(-241,82) - (-74,81) \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{kJ}}{\text{mol}} \equiv \text{kJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = -802,34 \text{ kJ} //$$

$$\Delta H_2 = \int_{298K}^{973K} n C_{p,m} dT = \int_{298K}^{973K} \left[1,0(44,22 + 8,79 \times 10^{-3} T) + (2,0 \cdot 33,58) + (0,6 \cdot 29,36) + (2,6 \cdot 29,13) \right] dT$$

$$\Delta H_2 = \left[44,22 T + \frac{8,79 \times 10^{-3}}{2} T^2 + 67,16 T + 17,62 T + 75,74 T \right]_{298K}^{973K} \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \text{K} \equiv \text{J}$$

$$\Delta H_2 = 204,74 (973 - 298) + \frac{8,79 \times 10^{-3}}{2} (973^2 - 298^2)$$

857925

$$\Delta H_2 = 138199,5 + 3770,6 = 141970 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = 142,0 \text{ kJ} //$$

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_R^\circ + \Delta H_2 = -33,5 + (-802,3) + 142,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = -693,8 \text{ kJ} //$$