



Estratégia

Militares



Estratégia

Militares



Termoquímica

Prof. Thiago Cardoso



[@thiagofernando.pe](https://www.instagram.com/thiagofernando.pe)



[Prof. Thiago Cardoso](https://www.youtube.com/Prof.ThiagoCardoso)



Energia e Entalpia

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

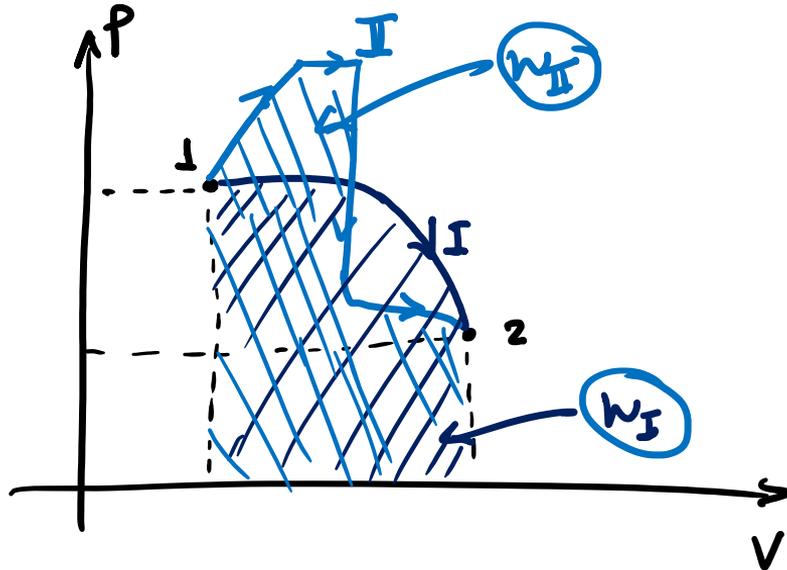
Energia Interna

É A SOMA DE TODAS AS MODALIDADES DE ENERGIA ASSOCIADAS AO SISTEMA

- * CINÉTICA
- * POTENCIAL
- * ELÉTRICA

Obs.: É IMPOSSÍVEL CALCULAR A ENERGIA INTERNA DE QUALQUER ESPÉCIE QUÍMICA

A Energia Interna é uma Função de Estado



$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 \quad (\text{INDEPENDENTE DOS ESTADOS INTERMEDIÁRIOS})$$

Obs.: TRABALHO NÃO É UMA FUNÇÃO DE ESTADO, PORQUE DEPENDE DOS ESTADOS INTERMEDIÁRIOS DE UMA TRANSFORMAÇÃO.

Entalpia (H)

=> DEFINIÇÃO: É UMA DEFINIÇÃO MATEMÁTICA

$$H = U + P.V$$

Obs.: É IMPOSSÍVEL CALCULAR A ENTALPIA DE UMA SUBSTÂNCIA, PORQUE NÃO CONSEGUIMOS CALCULAR SUA ENERGIA INTERNA.

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

=> A ENTALPIA É UMA FUNÇÃO DE ESTADO

$$PV = nRT \quad \therefore \quad P\Delta V = (\Delta n) RT$$

Calor a Volume Constante e a Pressão Constante

I - PROCESSO A VOLUME CONSTANTE

$$Q = \Delta U + w \quad \swarrow \circ$$

$$Q_v = \Delta U$$

II - PROCESSO A PRESSÃO CONSTANTE

$$Q_p = \Delta U + w = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

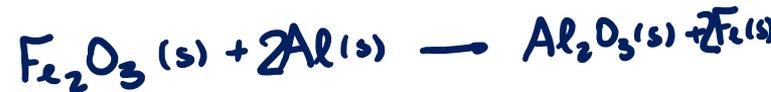
$$\therefore Q_p = H_2 - H_1 \quad \therefore \quad Q_p = \Delta H$$

PERGUNTA: EXISTE ALGUMA SITUAÇÃO
EM QUE $\Delta U \approx \Delta H$?

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n_{gás}) RT$$

$$\text{Se } \Delta n_{gás} = 0 \Rightarrow \Delta H \approx \Delta U$$



Calor a Volume Constante e a Pressão Constante

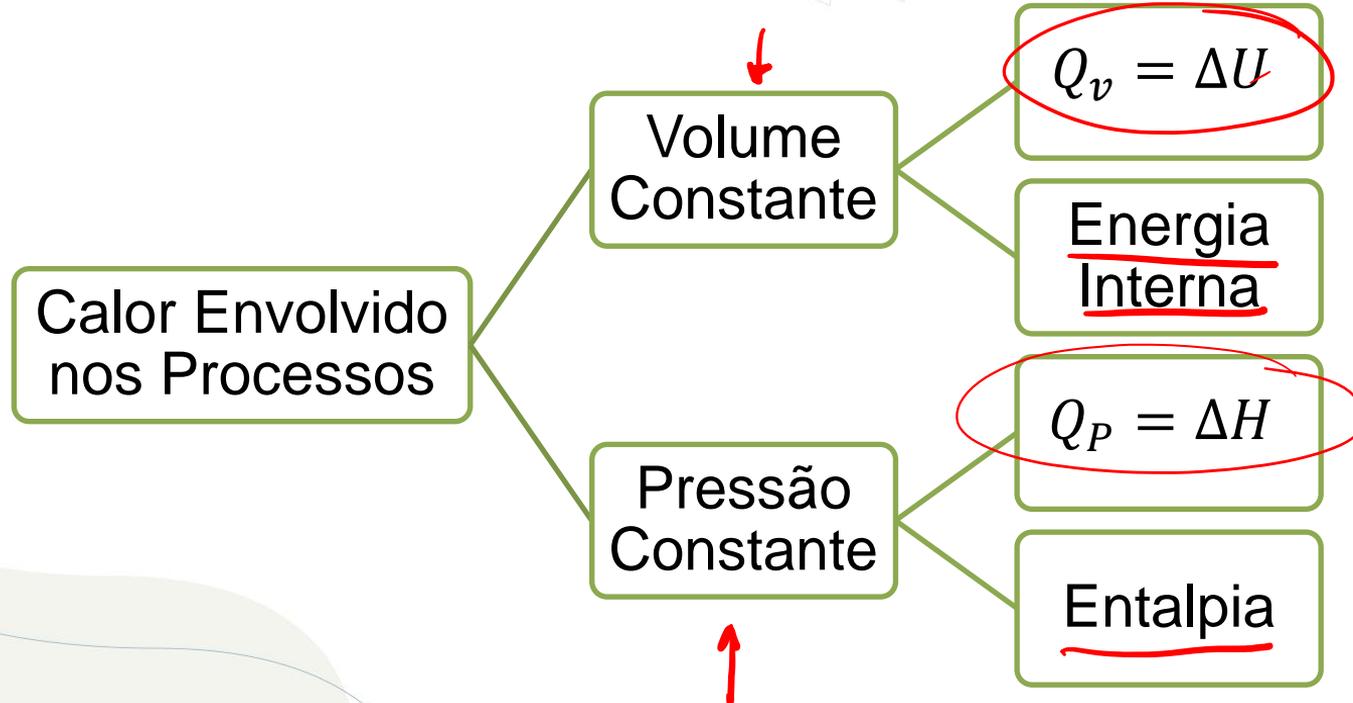




Diagrama de Entalpia

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Reações Exotérmicas e Endotérmicas

QUE LIBERAM CALOR

QUE ABSORVEM CALOR

$Q < 0$: CALOR LIBERADO

$Q > 0$: CALOR ABSORVIDO

\Rightarrow

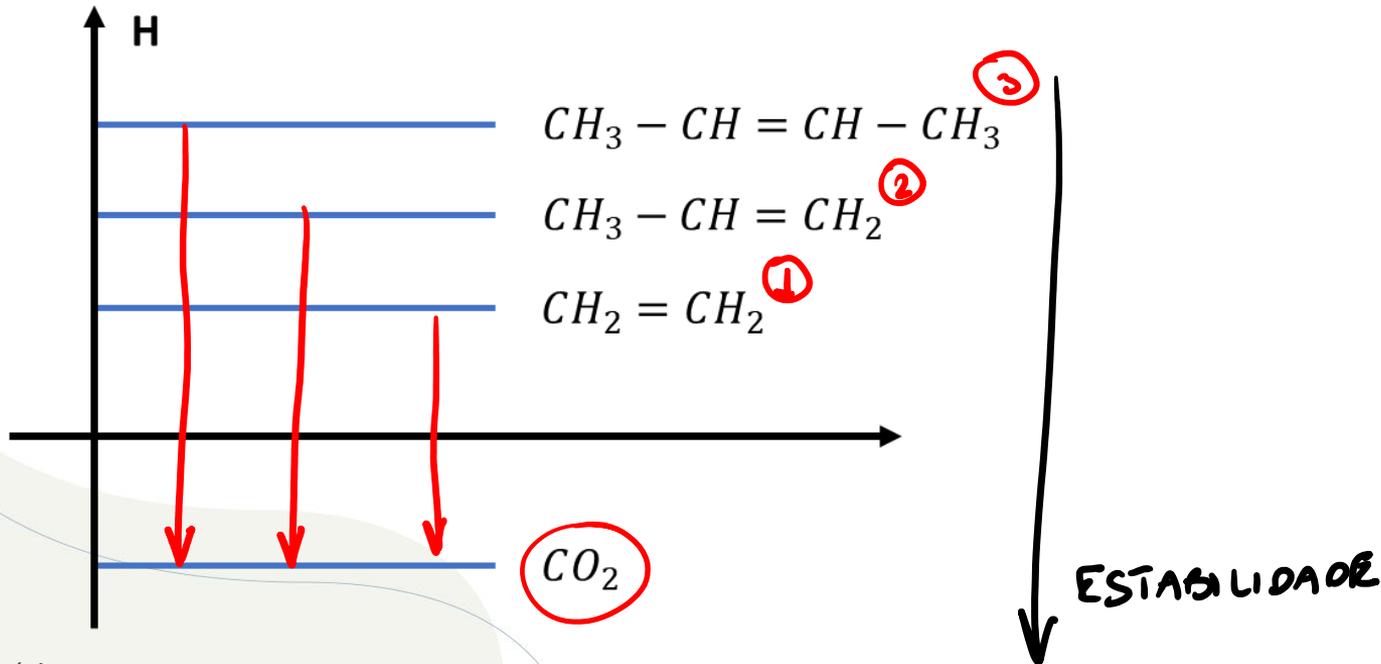
$\Delta H < 0$: REAÇÃO EXOTÉRMICA (ABUCE O SISTEMA)

$\Delta H > 0$: REAÇÃO ENDOTÉRMICA (RESFRIA O SISTEMA)



$$Q_p = \Delta H$$

Diagrama de Estabilidade





Lei de Hess

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Lei de Hess

- * QUANDO UMA REAÇÃO É MULTIPLICADA POR α , O SEU ΔH FICA MULTIPLICADO POR α .
- * SE UMA REAÇÃO FOR INVERTIDA, O SEU ΔH FICA INVERTIDO
- * É POSSÍVEL SOMAR DUAS REAÇÕES, SOMANDO SEUS ΔH

Lei de Hess



$$\Delta H_2 = -\frac{135,2}{2} = -67,6 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_2 = +67,6 \text{ kcal/mol} \quad \text{(II)}$$



$$\Delta H_1 = -94,1 \text{ kcal/mol} \quad \text{(I)}$$



$$\Delta H_3 = 67,6 - 94,1 = -26,5 \text{ kcal/mol}$$



Entalpia Molar e Entalpia de Reação

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



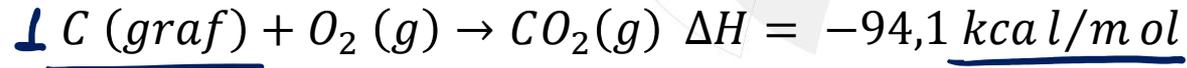
Prof. Thiago Cardoso

Procedimento

$$Q = \underbrace{n_{\text{REAGÃO}} \cdot \Delta H}_{\text{ESTEQUIOMETRIA}} = \frac{n_x \cdot \Delta H}{x}$$


COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO

Exemplo 1



$$M: \text{C} = 12 \text{ g/mol}$$

$$360 \text{ g de GRAFITE: } n_{\text{C}} = \frac{m}{M} = \frac{360}{12} = 30 \text{ mol,}$$

$$Q = 30 \cdot (-94,1) = -2823 \text{ kcal}$$

Exemplo 2

$$M = 225 \text{ g/mol}$$



$$3600 \text{ g C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9 \quad n_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9} = \frac{m}{M} = \frac{3600}{225} = 16 \text{ mol//}$$

$$n_{\text{REACT}} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9}}{4} = \frac{16}{4} = 4 \text{ mol//}$$

$$Q = 4 \cdot (-6173,6) = -24694,4 \text{ kJ//}$$

$$Q = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \Delta H}{4} = \frac{\overset{4}{\cancel{16}} \cdot (-6173,6)}{\underset{4}{\cancel{4}}} = \underline{\underline{-24694,4 \text{ kJ}}}$$



Calor de Formação

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Substâncias de Entalpia Nula

- 1) SUBSTÂNCIA SIMPLES
- 2) NO ESTADO PADRÃO
- 3) NA VARIEDADE ALOTRÓPICA MAIS ESTÁVEL
- 4) A 25°C e 1 atm

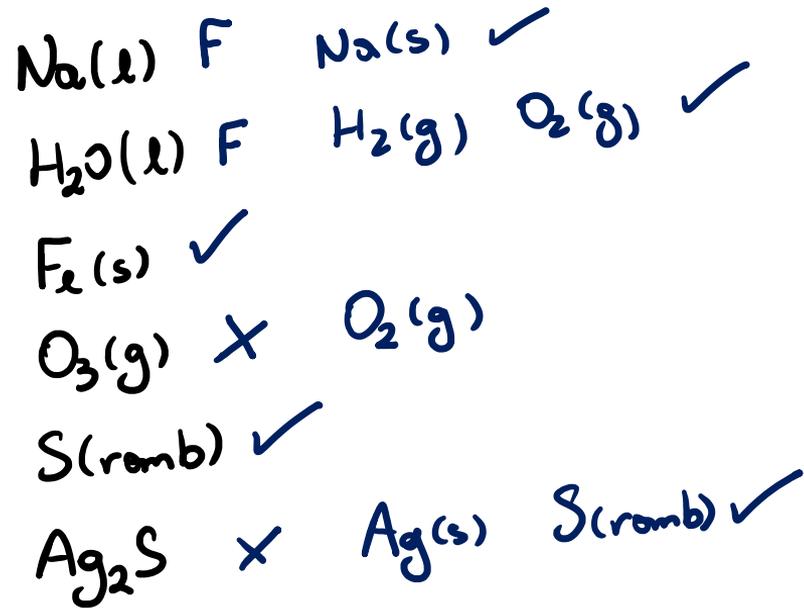
OBS.: ESTADO PADRÃO

- * GÁS : GASES NOBRES, H_2, N_2, O_2, F_2 e Cl_2
- * LÍQUIDOS: Hg, Br_2 e F_2 .
- * SÓLIDOS: TODOS OS DEMAIS

OBS.: VARIEDADES ALOTRÓPICAS

- C : grafite, diamante e fulereno
- O : O_2 , O_3
- S : S_{romb}, S_{mono}
- P : P_{vermelho}, P_{branco} e P₄

Substâncias de Entalpia Nula



Calor de Formação

=> É O CALOR ENVOLVIDO NA FORMAÇÃO DA SUBSTÂNCIA A PARTIR DE SUBSTÂNCIAS DE ENTALPIA NULA



25°C e 1atm
 $\Delta H_f^\circ = -94,1 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta H = H_{\text{PRODUTOS}} - H_{\text{REAGENTES}} = [H_{\text{CO}_2}] - [H_{\text{graf}} + H_{\text{O}_2}]$$

$$\therefore \Delta H_f^\circ = H_{\text{CO}_2}^\circ = -94,1 \text{ kcal/mol}$$

Calor de Formação

(TFC – Inédita) Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

a) HNO₃



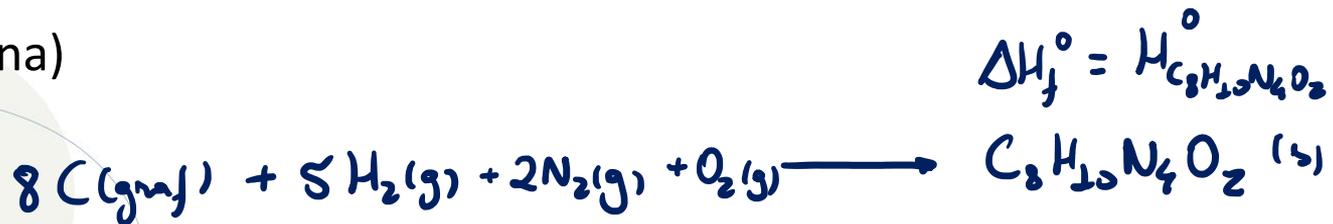
b) CaSO₄



c) HClO₄



d) C₈H₁₀N₄O₂ (cafeína)





Entalpia de Aquecimento

Prof. Thiago Cardoso



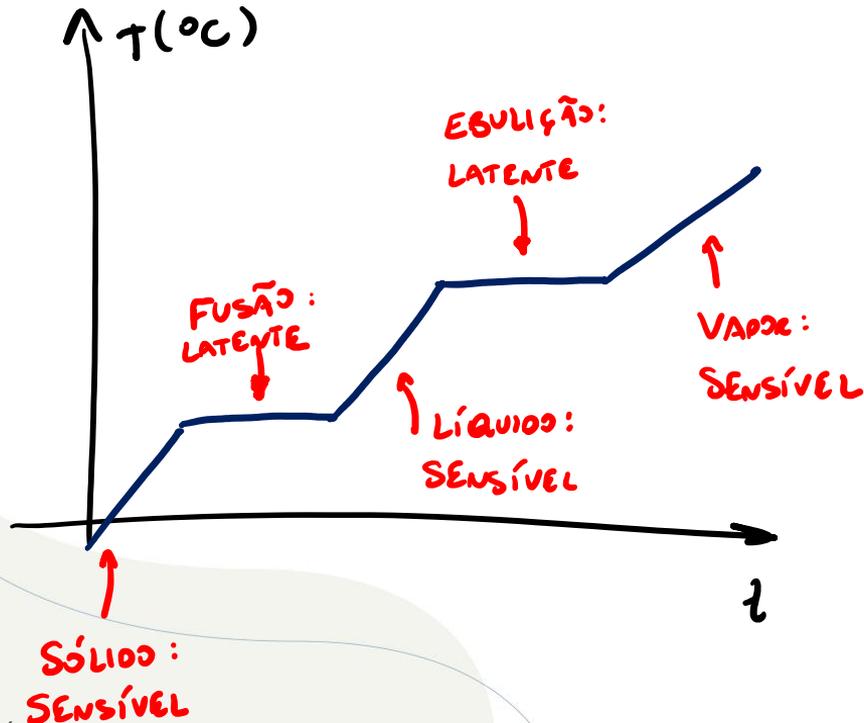
@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Calor Sensível

⇒ VARIA A TEMPERATURA DO CORPO



$$Q = m c \Delta T$$

MASSA
 CALOR ESPECÍFICO
 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta T$$

CALOR ESPECÍFICO MOLAR

Ex.: $n = 2 \text{ mol}$ $c = 24,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ $\Delta T = 10 \text{ K}$

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta T = 2 \cdot 24,5 \cdot 10 = 490 \text{ J}$$

Calor Latente

=> PRODUZ MUDANÇAS DE ESTADO FÍSICO, SEM PROMOVER ALTERAÇÕES DE TEMPERATURA

$$Q = n \cdot L$$

↳ CALOR LATENTE MOLAR

Ex.: QUAL A ENTALPIA DO $\text{Cu}(s)$ A 100°C

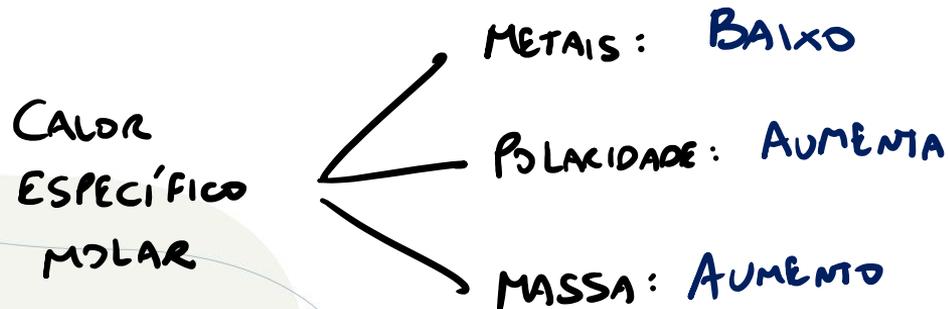


$$\Delta H = 1 \cdot 24,5 \cdot (100 - 25) = 24,5 \cdot 75 = 1837,5 \text{ J} \approx 1,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = H_{\text{Cu},100} - H_{\text{Cu}}^{\circ} \quad \therefore H_{\text{Cu},100} = 1,8 \text{ kJ/mol}$$

Calor Específico Molar

- 1) OS METAIS POSSUEM BAIXO CALOR ESPECÍFICO
- 2) QUANTO MAIORES AS FORÇAS INTERMOLECULARES, MAIOR O CALOR ESPECÍFICO
- 3) QUANTO MAIOR A MASSA, MAIOR O CALOR ESPECÍFICO MOLAR



Regra de Dulong-Petit

⇒ O CALOR ESPECÍFICO MOLAR DE QUALQUER SÓLIDO É PRATICAMENTE IGUAL

$$c_{\text{molar}} = 3R = 3.8,31 \approx 24,9 \text{ J/(mol.K)}$$

$$\therefore c_{\text{grm}} = \frac{c_{\text{molar}}}{M}$$

$$1 \text{ mol} \quad M$$

$$1 \text{ g} = n \quad m$$

$$n_{1g} = \frac{m}{M}$$

$$Q = n c_p \Delta T = m \cdot c_g \cdot \Delta T$$

$$\frac{m}{M} c_n = m c_g$$

Substância	Capacidade Calorífica Molar (J/(mol.K))
Diamante	6,1
Grafite	8,5
Berílio	16,4
Cobre	24,5
Prata	24,9
Ferro	25,1
Titânio	26,0
Chumbo	26,4
Mercúrio	27,9

Calor Específico Molar



REGRA DE DULONG-PETIT

$$C_{\text{GRAMA}} = ?$$

1) Fe :

$$C = \frac{3R}{M} = \frac{3 \cdot 8,31}{56} \approx 0,445 \text{ J/(g.K)}$$

2) Ag

$$C = \frac{3R}{M} = \frac{3 \cdot 8,31}{108} \approx 0,23 \text{ J/(g.K)}$$

Substância	Capacidade Calorífica Molar (J/(mol.K))
Argônio	20,8
Hélio	20,8
Neônio	20,8
Ar (25 °C)	29,2
Metano (CH_4)	35,7
Dióxido de Carbono (CO_2)	36,9
Vapor de água (100 °C)	37,5



Calor de Combustão

Prof. Thiago Cardoso



[@thiagofernando.pe](https://www.instagram.com/thiagofernando.pe)



[Prof. Thiago Cardoso](https://www.youtube.com/Prof.ThiagoCardoso)

Definição

- * COMBUSTÍVEL: PODE SER OXIDADA
- * COMBURENTE: AGENTE OXIDANTE
- REAÇÃO DE COMBUSTÃO: É UMA REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO

=> COMBUSTÃO COMPLETA: LEVAR TODOS OS ELEMENTOS DA SUBSTÂNCIA COMBUSTÍVEL AO SEU MÁXIMO NOX.



Exemplos



Obs.: EXISTEM OUTROS COMBURENTES



=> TODAS AS REAÇÕES DE COMBUSTÃO SÃO EXOTÉRMICAS



Calor de Dissolução

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Etapas da Dissolução

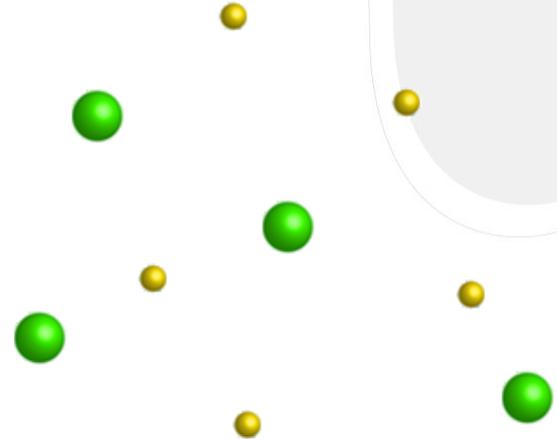
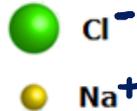
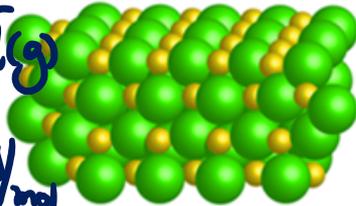
1) QUEBRA DAS INTERAÇÕES DO CRISTAL
ENVOLVE A ENERGIA RETICULAR



$$\Delta H = E_{\text{ret}} = +787 \text{ kJ/mol}$$

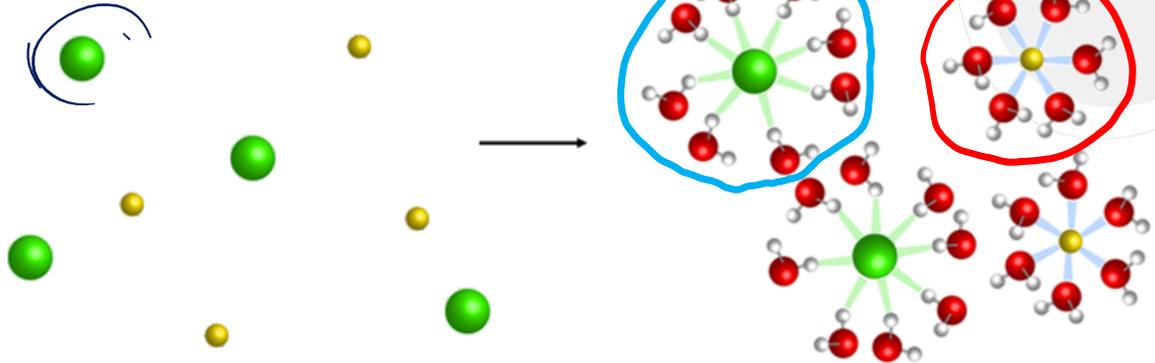
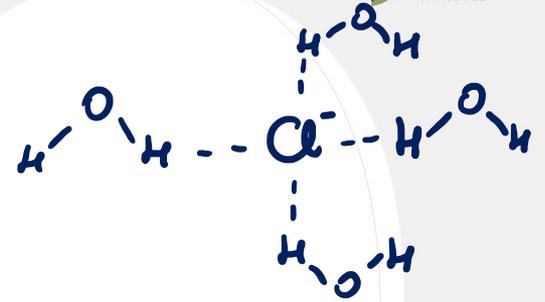
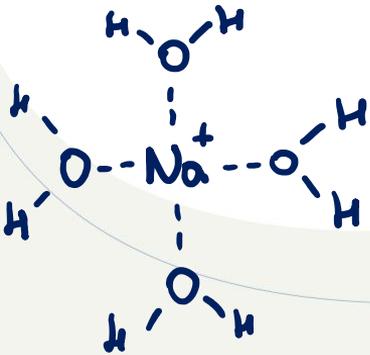
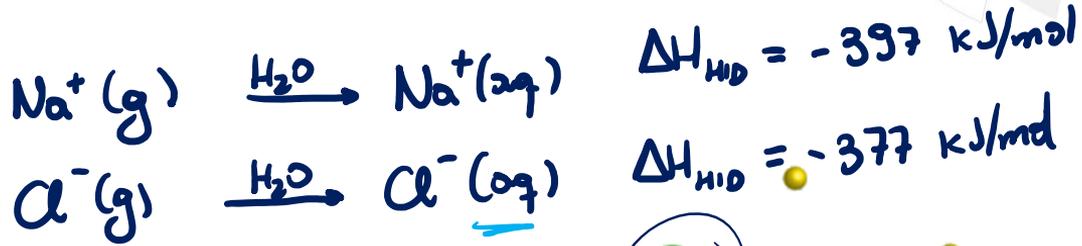


=> É SEMPRE ENDOTÉRMICA



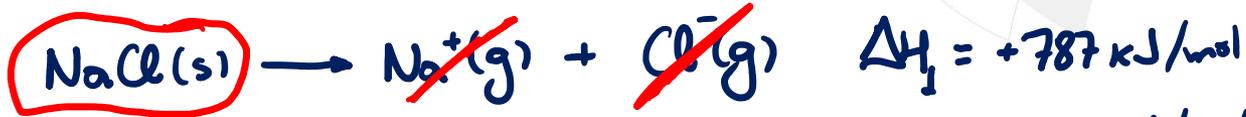
Etapas da Dissolução

2) FORMAÇÃO DE INTERAÇÕES NOVAS COM A ÁGUA

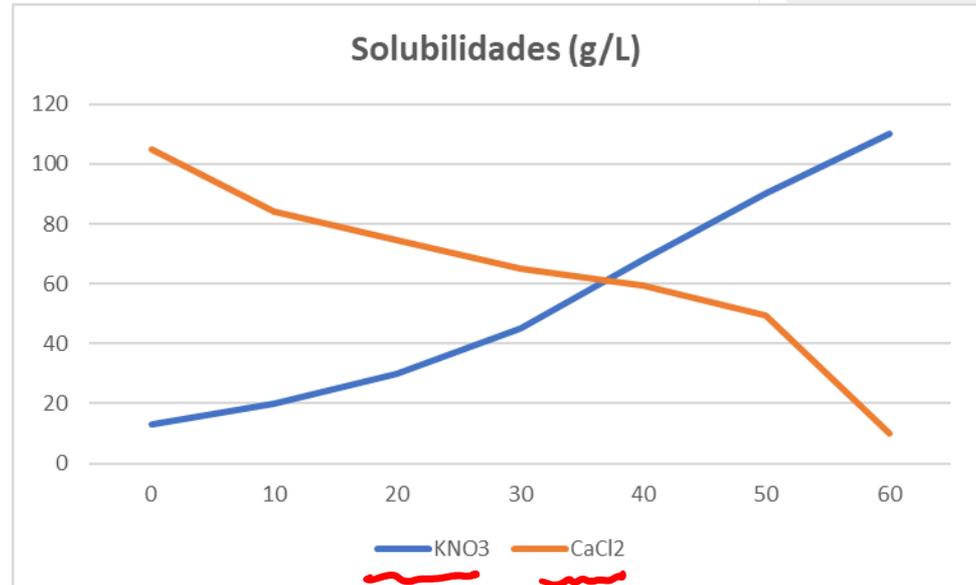
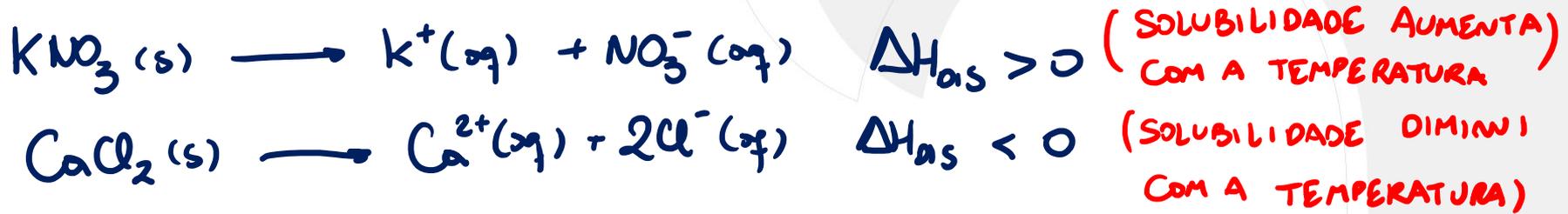


Efeito da Temperatura sobre a Solubilidade

SOMATÓRIO DAS ETAPAS



Efeito da Temperatura sobre a Solubilidade





Energia de Ligação

Prof. Thiago Cardoso

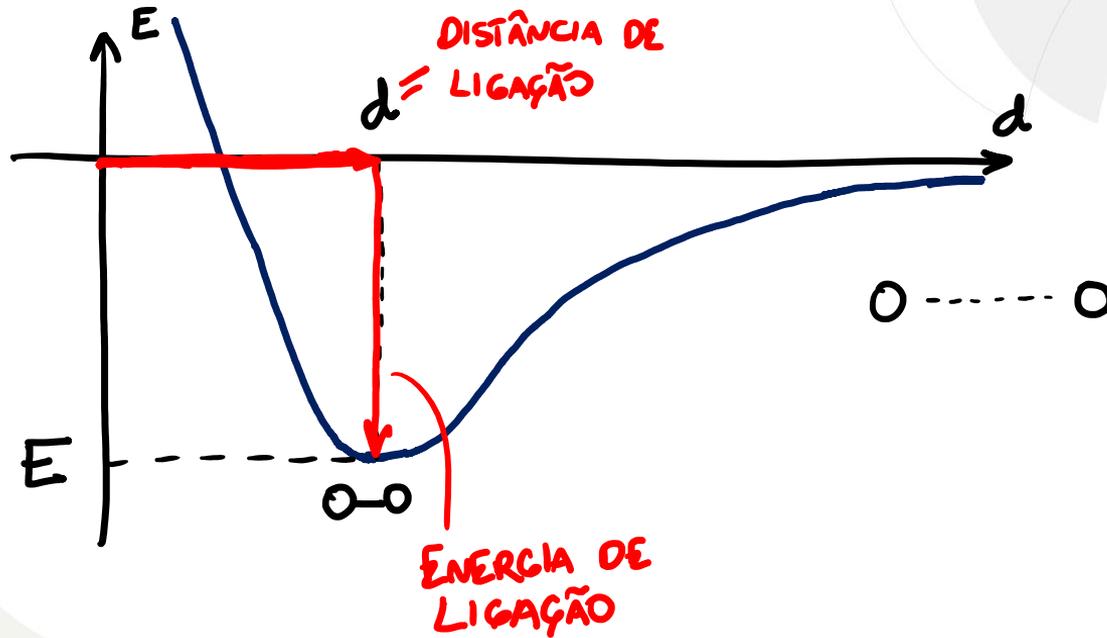


@thiagofernando.pe



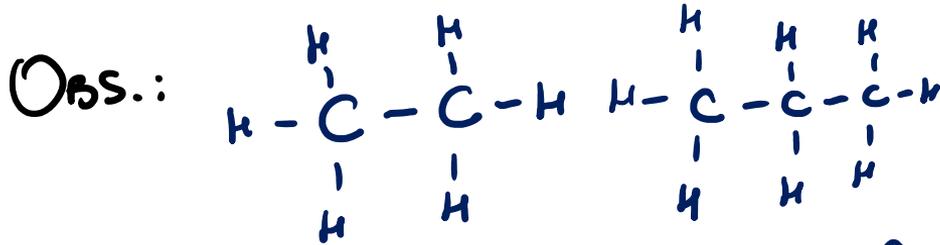
Prof. Thiago Cardoso

Formação de uma Ligação Covalente



Definição

⇒ É A ENERGIA NECESSÁRIA PARA QUEBRAR A LIGAÇÃO, AFASTANDO OS ÁTOMOS POR UMA DISTÂNCIA INFINITA, NO ESTADO GASOSO, A 25°C E 1 ATM.

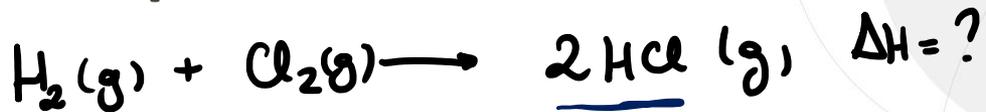


EMBORA A ENERGIA POSSA VARIAR, CONSIDERAMOS UM VALOR MÉDIO.

ENERGIA LIGAÇÃO TRIPLA	>	ENERGIA LIGAÇÃO DUPLA	>	ENERGIA LIGAÇÃO SIMPLES
------------------------------	---	-----------------------------	---	-------------------------------

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
$\text{C}-\text{C}$	346,8
$\text{C}=\text{C}$	614,2
$\text{C}\equiv\text{C}$	833,4
$\text{C}-\text{O}$	353,5
$\text{C}=\text{O}$	804,3

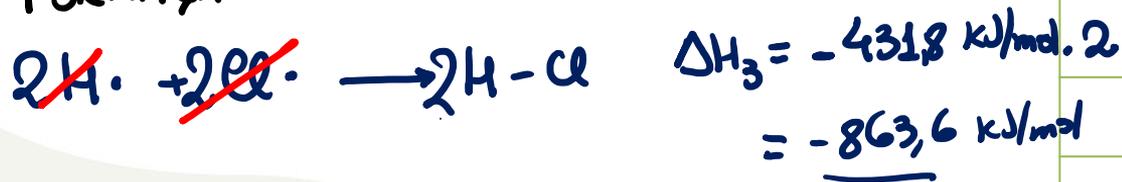
Exemplos



1) QUEBRA DAS LIGAÇÕES NOS REAGENTES



2) FORMAÇÃO DAS NOVAS LIGAÇÕES



3) SOMATÓRIO

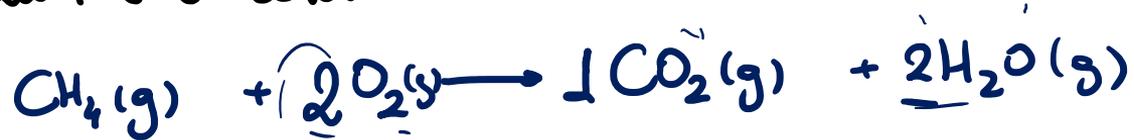


Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
$\text{H}-\text{H}$	436,0
$\text{H}-\text{F}$	563,2
$\text{H}-\text{Cl}$	431,8
$\text{H}-\text{Br}$	366,1
$\text{H}-\text{I}$	298,7
$\text{C}-\text{H}$	413,4
$\text{C}-\text{O}$	353,5
$\text{C}=\text{O}$	804,3
$\text{C}-\text{F}$	434,3
$\text{C}-\text{Cl}$	327,2
$\text{C}-\text{Br}$	280,7
$\text{C}-\text{I}$	241,4

Exemplos



2) Qual é o calor de combustão do metano?

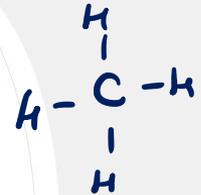


$$\begin{aligned} E_{\text{REAG}} &= 4 \cdot E_{\text{C-H}} + 2 \cdot E_{\text{O=O}} = 4 \cdot (+413,4) + 2 \cdot (+484,0) \\ &= 1653,6 + 968 = +2621,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$E_{\text{PROD}} = 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 2 \cdot 2 \cdot E_{\text{H-O}} =$$

$$2 \cdot (-804,3) + 4 \cdot (-463,0) = -3460,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = E_{\text{REAG}} + E_{\text{PROD}} = 2621,6 - 3460,6 = -839 \text{ kJ/mol}$$



Dados:





Entropia

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Segunda Lei da Termodinâmica

=> CONSEQUÊNCIAS: A ENTROPIA DO UNIVERSO TENDE SEMPRE A AUMENTAR

$$\Delta S_{\text{UNIV}} > 0$$

EM UM PROCESSO QUALQUER:

$$\Delta S_{\text{UNIV}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \underbrace{\Delta S_{\text{VIZINHANÇA}}}$$

TODA REAÇÃO QUÍMICA
AFETA A VIZINHANÇA

Segunda Lei da Termodinâmica

* EQUAÇÃO DE CLAUSIUS:

$$\Delta S_{univ} = - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{univ} > 0$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H - T\Delta S_{sist} < 0$$

DEFINIÇÃO: ENERGIA LIVRE
DE GIBBS

Def.:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{> 0} - \underbrace{T\Delta S}_{> 0} < 0$$

$\Delta G < 0$	ESPONTÂNEO
$\Delta G = 0$	EQUILÍBRIO
$\Delta G > 0$	NÃO ESPONTÂNEO

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	SEMPRE ESPONTÂNEO	TEMPERATURAS ALTAS
$\Delta S < 0$	TEMPERATURAS BAIXAS	NUNCA É ESPONTÂNEO



Entropia: Definição Matemática

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



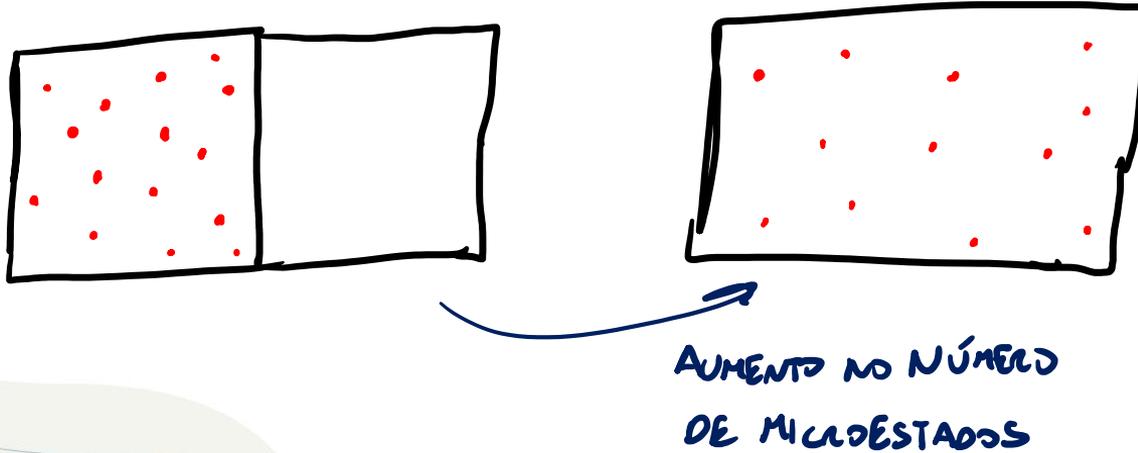
Prof. Thiago Cardoso

Expressão de Boltzmann

$$S = k \cdot \ln W$$

NÚMERO DE POSSÍVEIS
MICROESTADOS

Ex.:



Expressão de Boltzmann

SÓLIDOS : ORGANIZADOS
 LÍQUIDO : INTERMEDIÁRIO
 GÁS : MAIOR ENTROPIA

$$\Delta n_{\text{gás}} > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

Ex.:



$$\Delta n_{\text{gás}} = 1 - 0 = 1 > 0$$

(AUMENTO DE
ENTROPIA)



Energia Livre: Mudanças de Estado Físico

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Mudanças de Estado Físico

IMPORTANTE: nas curvas de mudança de estado, existem situações de Equilíbrio ($\Delta G = 0$)

Ex.: EQUILÍBRIO DE FUSÃO

$$\underline{\Delta H = +2700 \text{ kJ/mol}}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{fus}} &= 27^\circ\text{C} \\ \Delta S_{\text{fus}} &= ? \end{aligned}$$

$$27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$2700 \cdot 10^3 - 300 \cdot \Delta S = 0$$

$$2700 \cdot 10^3 = 300 \cdot \Delta S$$

$$\therefore \Delta S = \frac{2700}{300} \cdot 10^3 = 9 \cdot 10^3 = 9000 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Mudanças de Estado Físico

Obs.: EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO VAPORES

$$1) \quad \Delta H_{\text{vap}} = \underline{+ 32 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 80 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T_{\text{Eb}} = ? \Rightarrow \Delta G = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$32000 - T \cdot 80 = 0$$

$$32000 = 80T$$

$$\therefore T = \frac{32000}{80} = 400\text{K}$$

$$T = 400 - 273 = \underline{\underline{127^\circ\text{C}}}$$

Mudanças de Estado Físico

2) FORA DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(P_{\text{vapor}}) \quad \therefore$$

$$= \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(P_0)$$

$$\therefore \ln P_0 = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \therefore$$

$$P_0 = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Calcule P_{vapor} a 27°C $27 + 273 = 300 \text{ K}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S = 32000 - 300 \cdot 80 = 32000 - 24000 = 8000 \text{ J}$$

no equilíbrio:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(P_{\text{vapor}}) = 0 \quad \therefore$$

$$\ln(P) = \frac{-8000}{8,31 \cdot 300} \approx -3,2 //$$

$$8000 + 8,31 \cdot 300 \cdot \ln(P) = 0$$

$$\therefore P = e^{-3,2} \approx 0,04 \text{ atm} //$$



Energia Livre de Gibbs: Equilíbrio

Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Prof. Thiago Cardoso

Energia Livre de Gibbs fora das condições padrão

25°C e 1 atm

[] = 1 mol/L

pressões = 1 atm

NAS CONDIÇÕES PADRÃO

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

FORA DAS CONDIÇÕES PADRÃO

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$



COEFICIENTE
DE AÇÃO DE MASSAS

$$Q = \frac{[\text{PRODUTOS}]}{[\text{REAGENTES}]}$$

Energia Livre de Gibbs fora das condições padrão



$$P_{O_2} = 0,2 \text{ atm} \quad P_{CO_2} = 0,01 \text{ atm}$$

$$\ln 2 = 0,69 \quad \ln 10 = 2,3$$

$$\Delta G = ? \quad T = 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

$$\Delta G = (-2400 \cdot 10^3) + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}\right)$$

$$\Delta G = (-2400 \cdot 10^3) + 2476 \cdot \ln\left(\frac{0,01}{0,2}\right) = -2400 \cdot 10^3 + 2476 \cdot \ln\left(\frac{1}{20}\right)$$

$$\Delta G = -2400 \cdot 10^3 + 2476 \cdot (-0,69 - 2,3) = -2407 \cdot 10^3 = \underline{\underline{-2407 \text{ kJ/mol}}}$$

Equilíbrio de Vaporização



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln(P_{\text{vapor}}) = 0$$



Estratégia

Militares