






# Termodinâmica

Profº Me. Flávio Olímpio Sanches Neto

# Por que estudar a 1ª lei da termodinâmica?





 Artigos

Sempre

Desde 2022

Desde 2021

Desde 2018

Intervalo específico...

Ordenar por relevância

Ordenar por data

Qualquer idioma


Pesquisar páginas em Inglês

Qualquer tipo

Artigos de revisão

☐ incluir patentes

☒ incluir citações

 Criar alerta

**First law of thermodynamics** and Friedmann equations of Friedmann-Robertson-Walker universe  
RG Cai, SP Kim - *Journal of High Energy Physics*, 2005 - [iopscience.iop.org](#)  
Applying the **first law of thermodynamics** to the apparent horizon of a Friedmann-Robertson-Walker universe and assuming the geometric entropy given by a quarter of the apparent ...  
☆ Guardar Citar Citado por 740 Artigos relacionados Todas as 7 versões Web of Science: 462 [PDF] [iop.org](#)

**Student interpretations of equations related to the first law of thermodynamics**  
LC Hadfield, CE Wieman - *Journal of Chemical Education*, 2010 - [ACS Publications](#)  
... **thermodynamics** and kinetics, interpret equations associated with the **first law of thermodynamics**... interpret the equations for the **first law of thermodynamics**, the mathematical ...  
☆ Guardar Citar Citado por 66 Artigos relacionados Todas as 5 versões Web of Science: 33 [PDF] [acs.org](#)  
Full View

**Childhood obesity: behavioral aberration or biochemical drive? Reinterpreting the First Law of Thermodynamics**  
RH Lustig - *Nature clinical practice Endocrinology & metabolism*, 2006 - [nature.com](#)  
... The **First Law of Thermodynamics** is routinely interpreted to imply that weight gain is ...  
Accordingly, the **First Law of Thermodynamics** can be reinterpreted, such that the behaviors of ...  
☆ Guardar Citar Citado por 219 Artigos relacionados Todas as 11 versões Web of Science: 101 [PDF] [psu.edu](#)  
Full View

**The first law of thermodynamics** for Kerr-anti-de Sitter black holes  
GW Gibbons, MJ Perry, CN Pope - *Classical and Quantum ...*, 2005 - [iopscience.iop.org](#)  
... the **first law of thermodynamics**. Section 3 is devoted to the five-dimensional case, where we obtain analogous results that are consistent with the **first law of thermodynamics**... the **first law**. ...  
☆ Guardar Citar Citado por 442 Artigos relacionados Todas as 9 versões Web of Science: 301 [PDF] [iop.org](#)

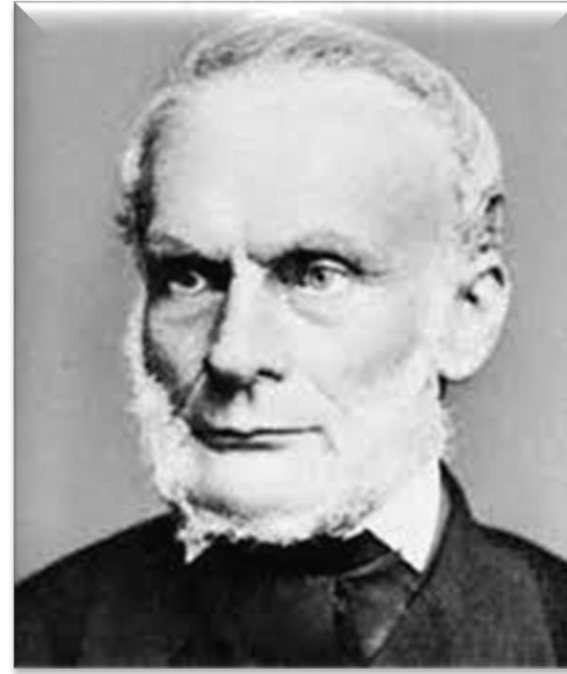
# Contexto histórico



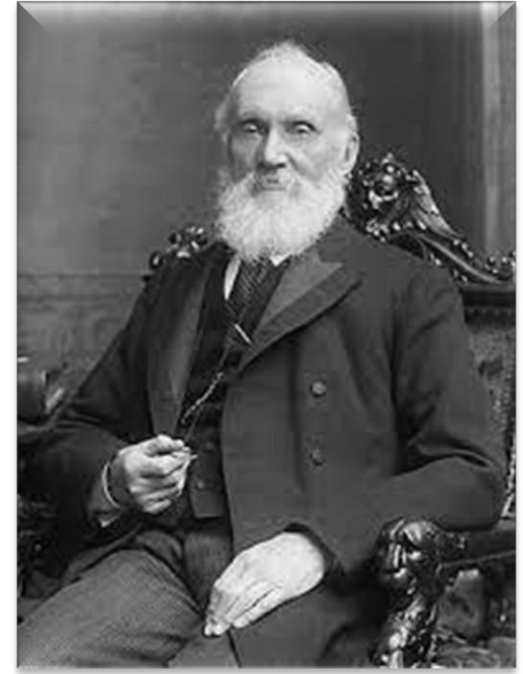
Sadi Carnot  
(1796-1832)



James Joule  
(1818–1889)



Rudolf Clausius  
(1822–1888)



William Thomson  
(1824–1907)

# Terminologias

Sistema: é aquela parte do universo físico cujas propriedades estão sob investigação.

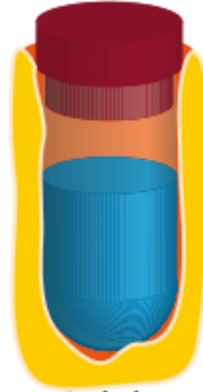
O sistema está localizado num espaço definido pela fronteira, que o separa do resto do universo; as vizinhanças.



Aberto



Fechado



Isolado

Vizinhança

Sistema



trocar matéria  
e/ou energia

Universo = sistema + vizinhança

Um sistema é dito aberto quando ocorre passagem de massa através da fronteira

Um sistema é dito fechado quando isto não ocorre

Um sistema é dito isolado quando a fronteira não permite qualquer interação com as vizinhanças

# Terminologias

Estado: O conjunto de todas as variáveis necessárias para especificar completamente as condições de um sistema.

Caminho: O conjunto de estados conectando um estado inicial e um estado final.

Função de Estado: Uma variável cujo valor depende somente do estado.

$$PV = nRT \quad \text{"equação de estado"}$$

$dx$   $\longrightarrow$  Diferencial exata (estado)

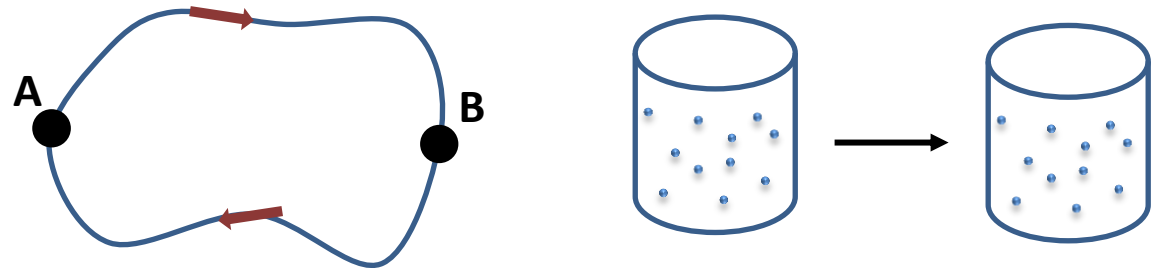
Função de Caminho: Uma variável cujo valor depende somente do caminho.

$\delta x, \vec{dx}$   $\longrightarrow$  Diferencial inexata (caminho)

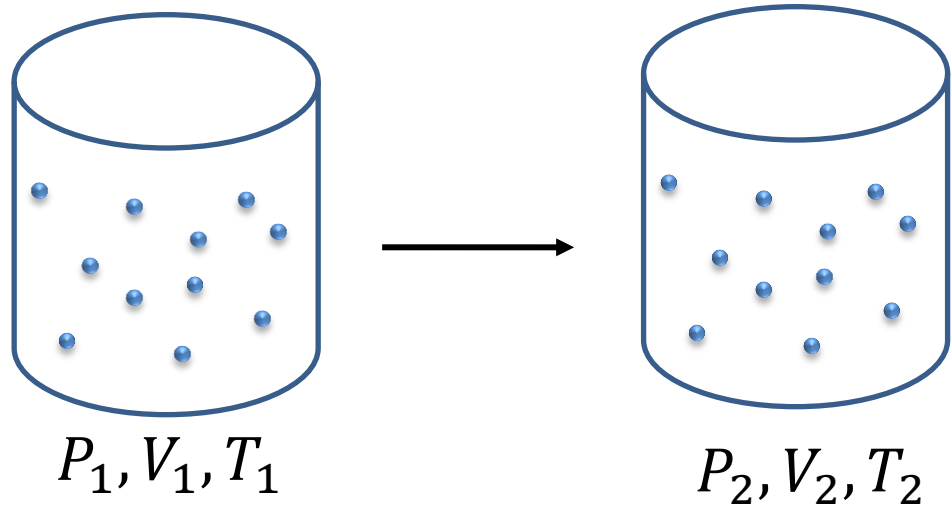
A **mudança de estado** é completamente definida quando os estados inicial e final são especificados.

O **caminho** é definido fornecendo-se o estado inicial, a sequência de estados intermediários e o estado final.

Um **processo** é um método de operação através do qual uma mudança de estado é efetuada..



# Terminologias



Trabalho: entrada de energia da vizinhança para o sistema a partir de forças não balanceadas.

Calor: entrada de energia da vizinhança para o sistema a partir de forças não balanceadas.

A energia de um sistema isolado é constante

Lei de conservação da energia

$$\Delta E_{universo} = \Delta E_{sis} + \Delta E_{viz}$$

$$\Delta E = q + w$$

1º lei da termodinâmica

$\Delta E_{sis}$	Trabalho	Calor
$> 0$	realizado no sistema	entra no sistema
$< 0$	realizado na vizinhança	liberado do sistema

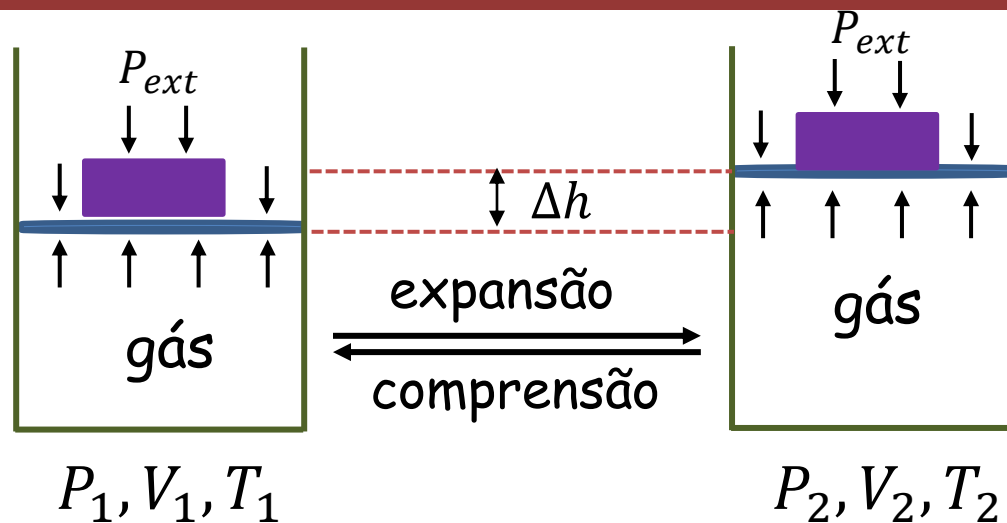
# Trabalho

## Trabalho - PV

$$w = F \cdot d = (-mg)(h_2 - h_1) = \left(-\frac{mg}{A}\right)(A\Delta h)$$

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

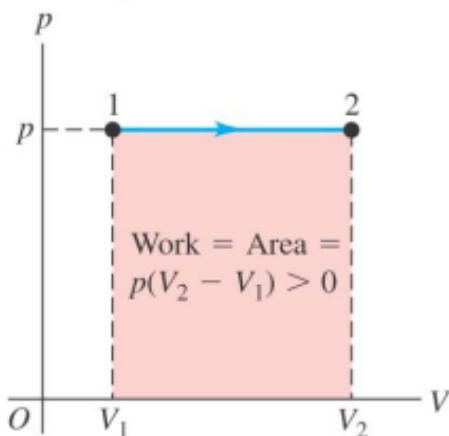
$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\Delta V$$



Pressão  
constante

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

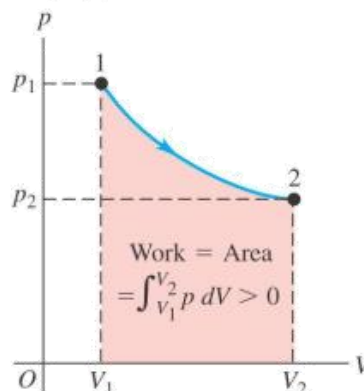
expansão



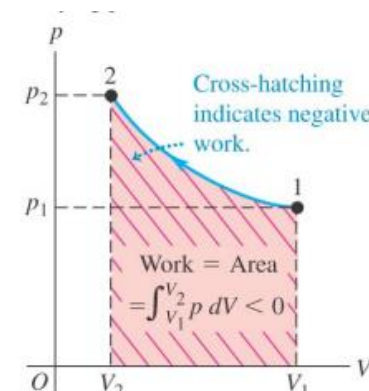
Pressão  
varia

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}(V)\Delta V$$

expansão



compressão



# Calor

Calor é a transferência de energia, movida pela diferença de temperatura

$$\Delta U = q$$

$$q > 0 \quad \Delta U > 0$$

Processo Endotérmico

$$q < 0 \quad \Delta U < 0$$

Processo Exotérmico



$$T_1 : T_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$q \propto \Delta T$$

$$q = C \cdot \Delta T$$

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$



# Calor

## Capacidade calorífica

É a constante de proporcionalidade,  
entre o calor transferido,  
e a variação da temperatura

$$c = \frac{C}{m}$$

Calor específico

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$C_m = \frac{C}{n}$$

Capacidade calorífica molar

$$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

Quanto maior for a capacidade calorífica,  
menor será a variação de temperatura para  
uma dada transferência de calor

	$c \text{ (J.(}^\circ\text{C}^{-1}).\text{g}^{-1})$	$C_m \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
Etanol	2,42	111
Cobre	0,38	33
Ar	1,01	-
Mármore	0,84	-
Água líquida	4,184	75

# Calor

Um calorímetro, de volume constante, foi calibrado com uma reação que libera 1,78 kJ de calor em 0,100L de uma solução colocada no calorímetro, e a temperatura aumenta 3,65°C.

Em seguida, 50,0 mL de uma solução 0,20 mol/L de NaOH(aq) foram misturados a 50,0 mL de uma solução 0,20 mol/L de HCl(aq) no mesmo calorímetro e a temperatura subiu 1,26 °C.

Qual a variação de energia interna da reação de neutralização?

$$C_{\text{CAL}} = \frac{q}{\Delta T} = \frac{1,78 \text{ kJ}}{3,65^\circ\text{C}} = 0,488 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{NOUT}} = C_{\text{CAL}} \cdot \Delta T$$

$$q_{\text{NOUT}} = 0,488 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \cdot 1,26^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{NOUT}} = -0,614 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{NOUT}} = -0,614 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q = -0,614 \text{ kJ}$$

# Trabalho

Pode haver muitos caminhos diferentes de um estado termodinâmico para outro, então o trabalho realizado por um sistema durante uma transição entre dois estados depende do caminho escolhido.

$\overline{13}$  – isobárico

$\overline{14}$  – isocórico  
ou isovolumétrico

$\overline{12}$  – isotérmico

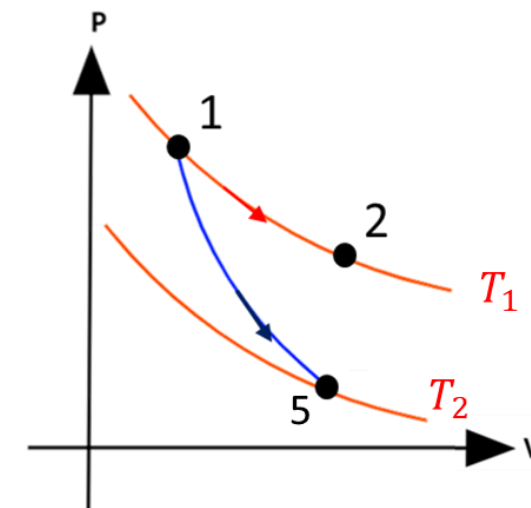
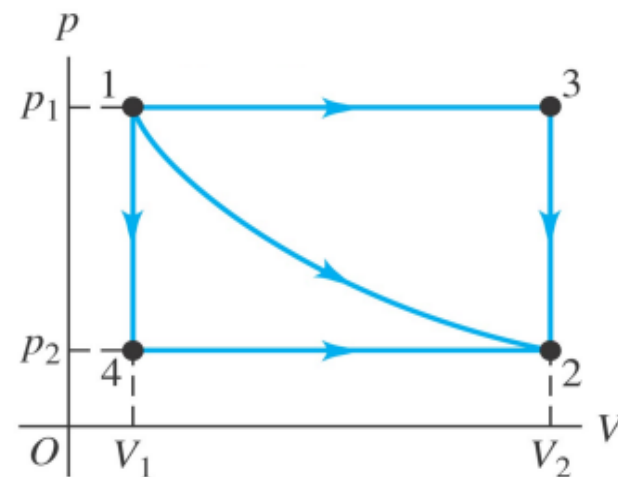
$\overline{15}$  – adiabático

Pressão constante

Volume constante

Temperatura constante

$$q=0$$



# Calor e Trabalho

*isobárico*

*isocórico*

*isotérmico*

*adiabático*

*Calor*

$$q_P = C_P dT$$

$$q_V = C_V dT$$

$$q_T = w_T = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \Delta V$$

$$q_A = 0$$

$$q_T = w_T = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\Delta V}{V}$$

$$w_P = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \Delta V$$

$$q_T = w_T = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$w_A = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \Delta V$$

*Trabalho*

$$w_P = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} \Delta V$$

$$w_V = 0$$

$$PV^\gamma = C \quad P = \frac{C}{V^\gamma} \quad w_A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} \Delta V = -C \int_{V_1}^{V_2} V^\gamma \Delta V$$

$$w_P = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$w_A = - \frac{PV^\gamma}{\gamma - 1} - (V_2^{-\gamma} - V_1^{-\gamma})$$

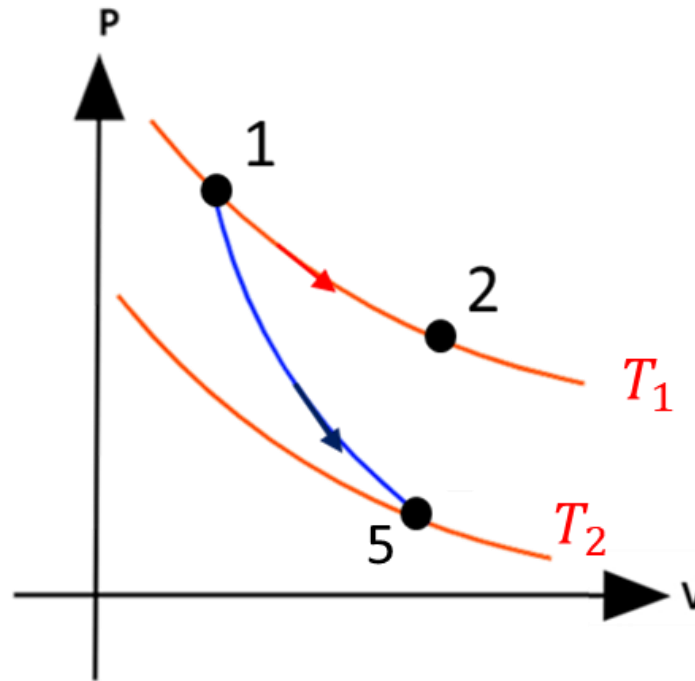
$$w_A = \frac{1}{1 - \gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$\Delta E$

# Calor e Trabalho

Tanto o calor quanto o trabalho só são reconhecidos quando cruzam a fronteira de um sistema.

- Eles estão associados a um processo, não a um estado.
- Ambos são funções dependentes do caminho.
- Um sistema não possui calor ou trabalho.



# Entalpia

## Entalpia, H

A quantidade de calor absorvido/liberado a pressão constante.

$$H \equiv U + PV$$

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

$$H_2 - H_1 = q_P$$

$$\Delta H = q_P$$

$$\Delta U = q + w$$

$$U_2 - U_1 = q_P - P_{ext}(V_2 - V_1)$$

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

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

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

$$q > 0$$

$$\Delta H > 0$$

Processo Endotérmico

$$q < 0$$

$$\Delta H < 0$$

Processo Exotérmico

# Entalpia

Processo isobárico  $\Delta H = q_P$

Processo isocórico  $\Delta U = q_V$

$$\Delta U = q_V - P(V_2 - V_1)$$

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$C_P = \frac{q_P}{\Delta T}$$

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$C_P = \frac{(\Delta U + P\Delta V)}{\Delta T}$$

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T}$$

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Para um gás ideal

$$C_P = \frac{(\Delta U + P\Delta V)}{\Delta T}$$

$$PV = nRT$$

$$C_P = \frac{(\Delta U + nR\Delta T)}{\Delta T}$$

$$C_P = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T}$$

$$C_P = C_V + nR$$

$$C_P - C_V = nR$$

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R$$

$$C_P > C_V$$



# Entalpia

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{vap} &= \Delta H_{m(vapor)} - \cancel{\Delta H_{m(líquido)}} > 0 \\
 + \quad \Delta H_{fusão} &= \cancel{\Delta H_{m(líquido)}} - \Delta H_{m(sólido)} > 0 \\
 \hline
 \Delta H_{sublimação} &= \Delta H_{m(vapor)} - \Delta H_{m(sólido)} > 0 \\
 \\
 \Delta H_{sublimação} &= \Delta H_{fusão} + \Delta H_{vaporização} \\
 \\
 \Delta H_{processo\ inverso} &= -\Delta H_{processo\ direto}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{vap} > \Delta H_{fus} \quad \text{Forças intermoleculares}$$

Quanto mais intensa for a força intermolecular

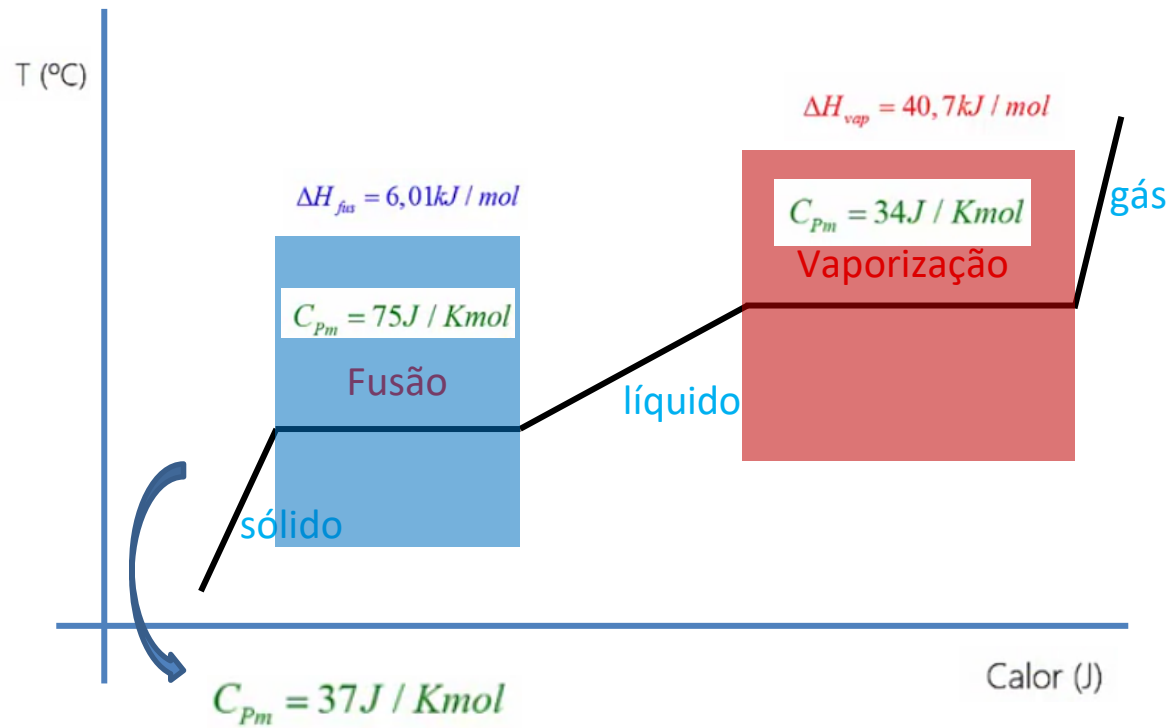


Maior a capacidade calorífica

	P.F. (K)	$\Delta H_{fus}^0$ (kJ/mol)	P.E. (K)	$\Delta H_{vap}^0$ (kJ/mol)
Argônio	83,8	1,2	87,3	6,5
Metano	90,7	0,94	111,7	8,2
Metanol	175,2	3,16	337,8	35,3
Água	273,2	6,01	373,2	40,7



# Entalpia



$$C_P = \frac{q_P}{\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{q_P}{C_P}$$

$$f(x) = ax$$

$$a = \frac{1}{C_P}$$

# Entalpia

## Entalpia em reações químicas

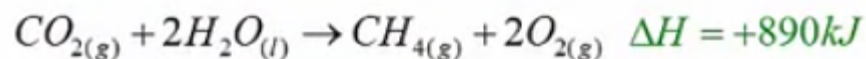
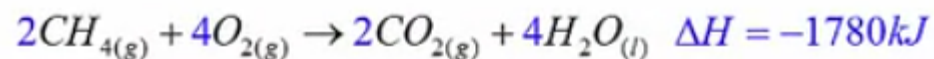
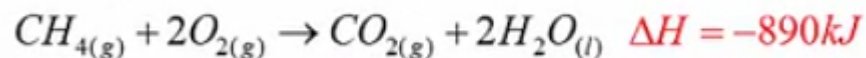
A quantidade de calor absorvido/liberado, a *pressão constante*, durante uma reação

## Entalpia vs Energia Interna

$$H \equiv U + PV \quad PV = nRT \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$H = U + n_{\text{gás}}RT$$

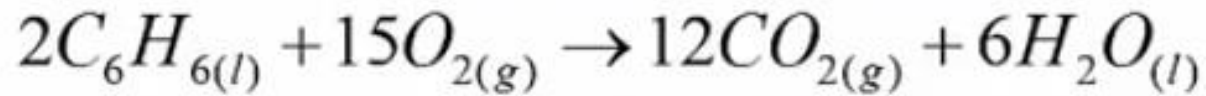
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}}RT$$



Equação Termoquímica

# Exercício

Quando 0,113g de benzeno,  $C_6H_6$ , queima em excesso de oxigênio, em um calorímetro de pressão constante calibrado, cuja capacidade calorífica é  $551 \text{ J/}^\circ\text{C}$ , a temperatura do calorímetro aumenta  $8,60^\circ\text{C}$ . Escreva a equação termoquímica e calcule a entalpia da reação.



$$C_{cn} = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$q_p = C_{cn} \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = C_{cn} \cdot \Delta T$$
$$= 551 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot 8,60^\circ\text{C} = 4738,6 \text{ J}$$

$$\Delta H = -4,74 \text{ kJ}$$

$$4,74 \text{ kJ}$$

↑

$$0,113 \text{ g} \rightarrow n_{C_6H_6} = ?$$

$$MM_{C_6H_6} = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ mol} \rightarrow 78 \text{ g}$$
$$x \text{ mol} \rightarrow 0,113 \text{ g}$$

$$x = \frac{0,113}{78} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 4,74 \text{ kJ}$$

$$2,0 \text{ mols} \rightarrow Y$$

$$Y = \frac{2,0 \cdot 4,74}{1,4 \cdot 10^{-3}}$$

$$Y = 6771,4 \text{ kJ} \rightarrow 6,8 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

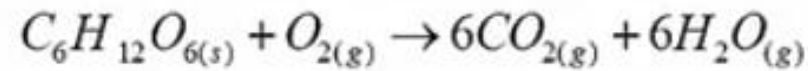
$$\Delta H = -4,74 \text{ kJ}$$
$$4,74 \text{ kJ}$$

$$6,8 \text{ MJ}$$

↑

# Exercício

Um calorímetro de volume constante mostrou que a perda de calor que acompanha a combustão de 1,000 mol de moléculas de glicose na reação:



É 2,559 kJ em 298K, ou seja,  $\Delta U = -2,559 \text{ kJ}$ . Qual a variação de entalpia da mesma reação?

$$\Delta H = -2,559 \text{ kJ} + (12 - 6) 8,3145 \text{ J} \cdot 298 \text{ K}$$

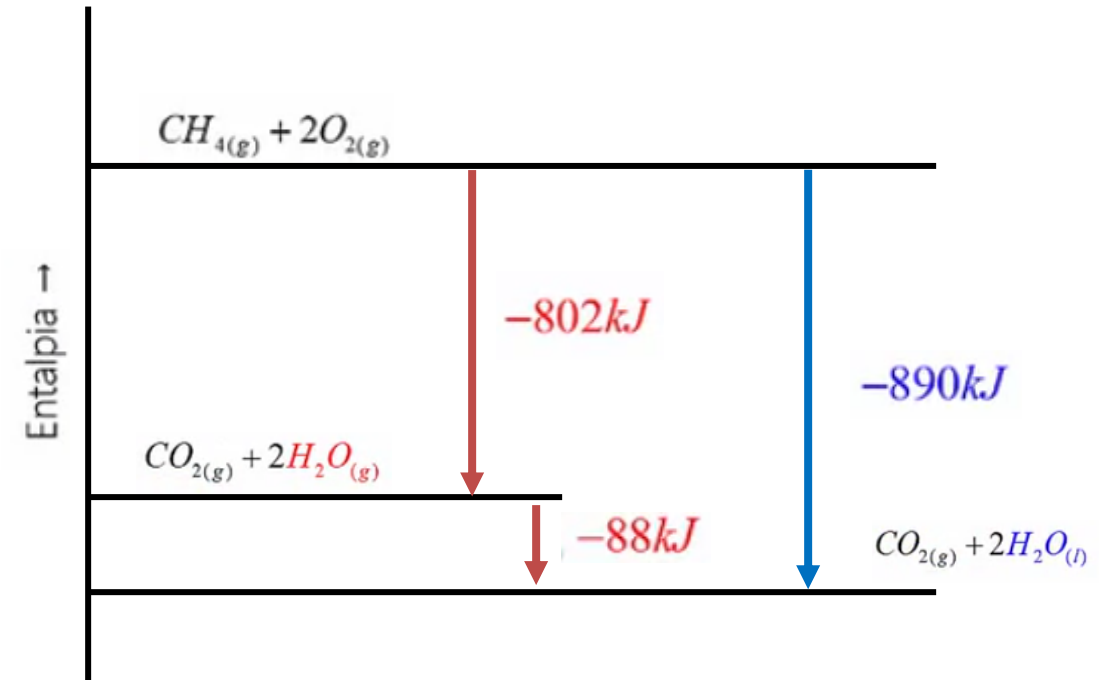
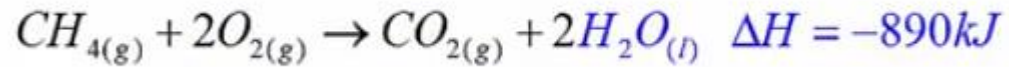
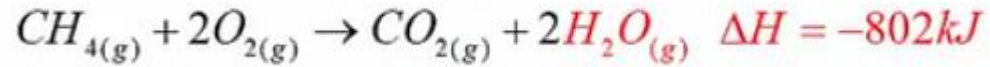
$$= -2,559 \cdot 10^3 \text{ J} + 6 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot 298 \text{ K}$$

$$= -2544 \text{ J}$$

$$= -2,54 \text{ kJ}$$

# Entalpia

## Entalpia Padrão ( $\Delta H^0_T$ )



## Estado Padrão

Pressão - 1 bar

Temperatura do sistema

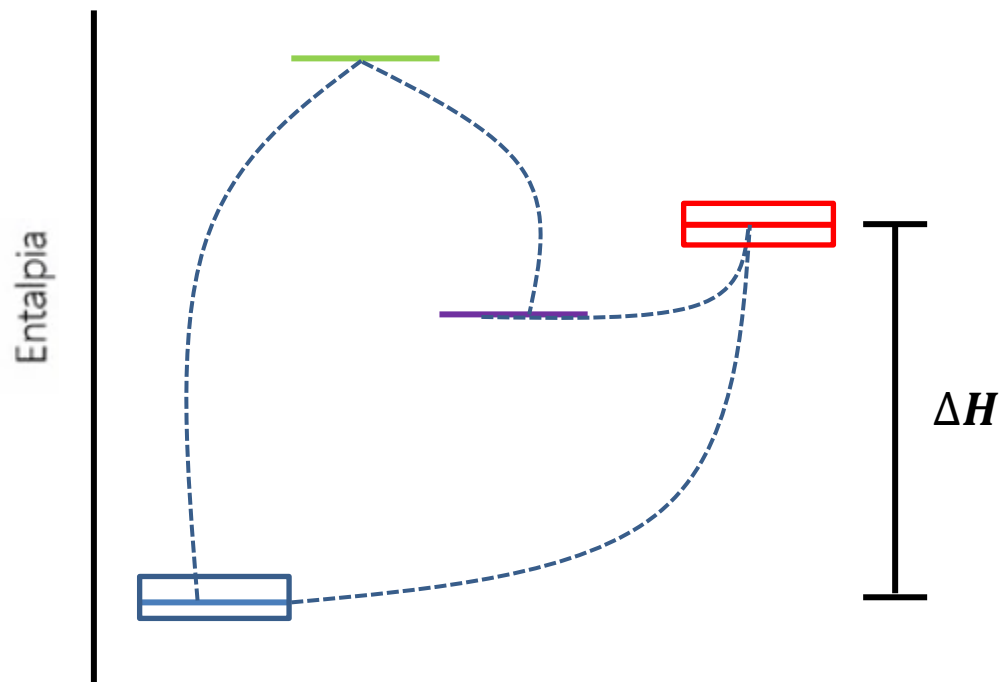
Substância pura

Estado físico mais comum

Forma alotrópica mais comum

# Entalpia

Função de estado

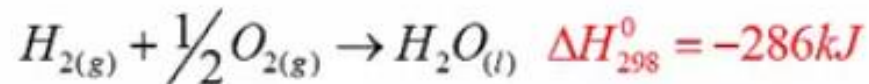
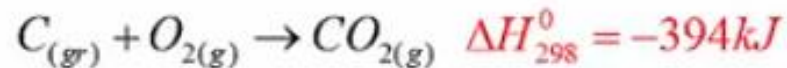
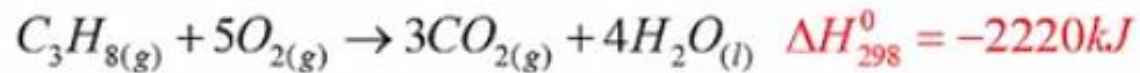
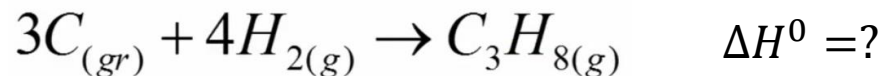
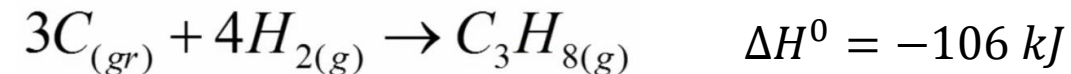
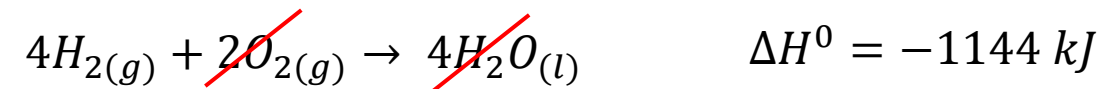
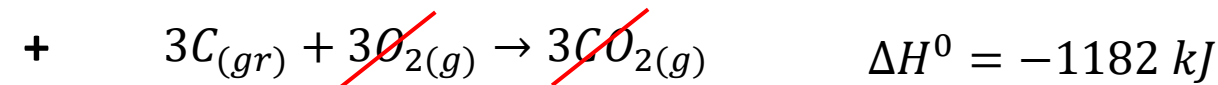
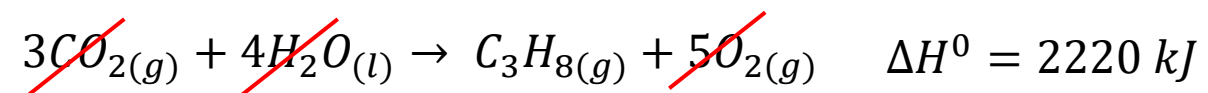
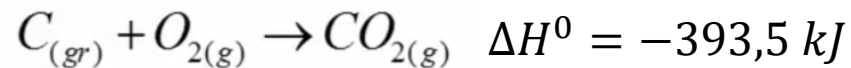
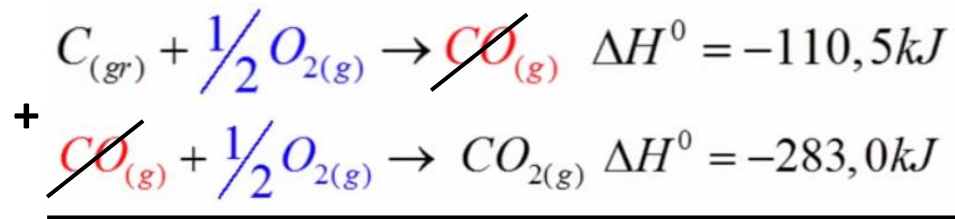
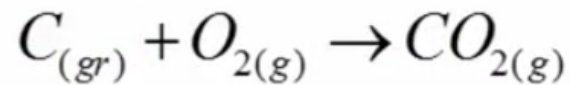


Lei de Hess

A entalpia total da reação *é a soma* das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida



# Entalpia

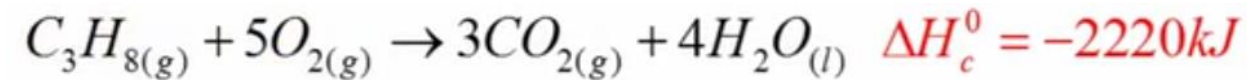
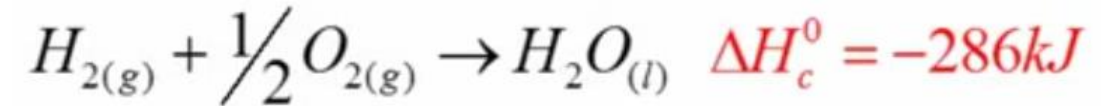
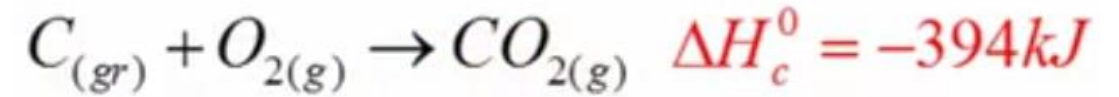




# Entalpia

Entalpia Padrão de combustão  
( $\Delta H_c^0$ )

A quantidade de calor **liberado**,  
a *pressão constante*, durante a queima de  
*um mol de combustível*



**Combustível** – Espécie que vai ser oxidada

**Comburente** – Espécie que vai ser reduzida

	Fórmula	$\Delta H_c^0$ (kJ/mol)	Entalpia específica (kJ/g)
hidrogênio	$H_{2(g)}$	-286	142
etanol	$C_2H_5OH_{(l)}$	-1368	29,7
acetileno	$C_2H_{2(g)}$	-1300	49,9
metano	$CH_{4(g)}$	-890	55
octano	$C_8H_{18(l)}$	-5471	48

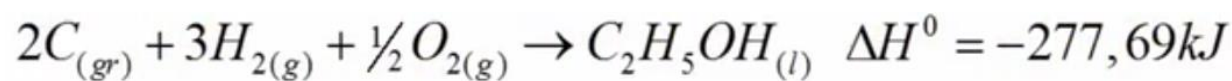


# Entalpia

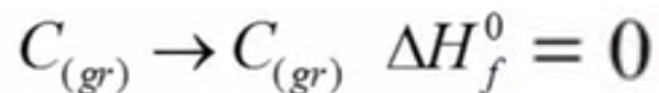
## Entalpia Padrão de formação ( $\Delta H_f^0$ )

A quantidade de calor absorvido/liberado, a *pressão constante*, durante a formação de *um mol de uma substância* a partir de seus elementos em sua *forma mais estável* (exceto fósforo)

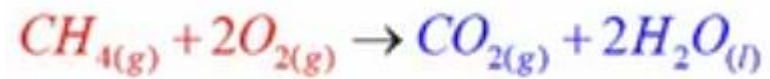
	$\Delta H_f^0(\text{kJ/mol})$
amônia	-46,11
água líquida	-285,3
benzeno	+49,0
glicose	-1268
metano	-74,81



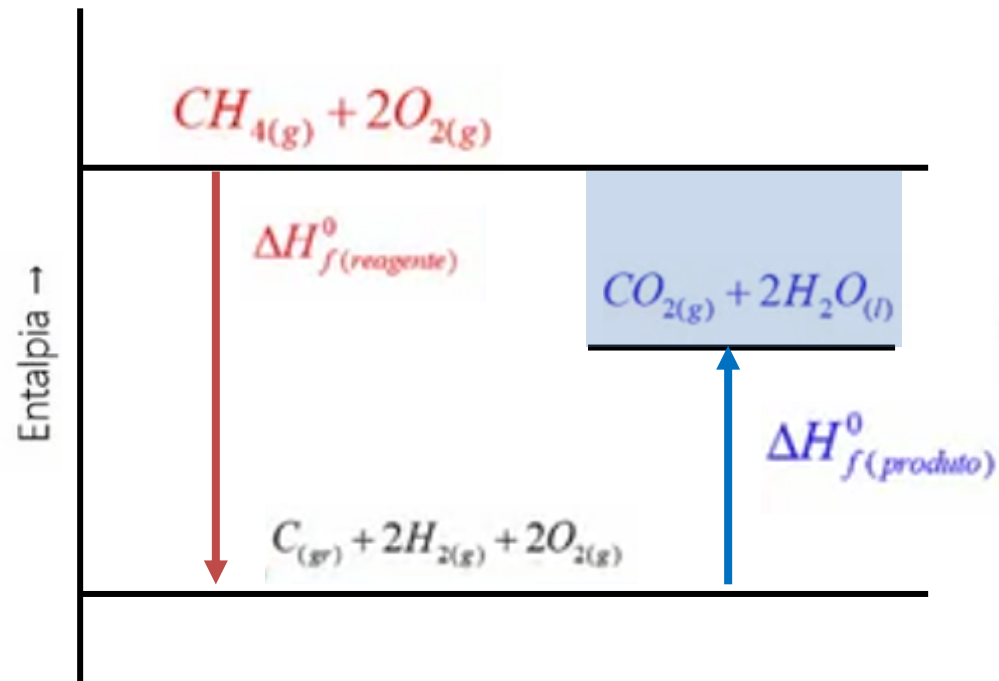
$$\Delta H_f^0(C_2H_5OH_{(l)}) = -277,69 \text{ kJ / mol}$$



# Entalpia



$$\Delta H^0 = \sum n\Delta H_{f(\text{produto})}^0 - \sum n\Delta H_{f(\text{reagente})}^0$$



$$\Delta H^0 = \Delta H_{f(\text{produto})}^0 - \Delta H_{f(\text{reagente})}^0$$

# Exercício

Aminoácidos podem ser usados como fonte de energia para o corpo? Determine a entalpia padrão da oxidação de glicina, gerando ureia, dióxido de carbono e água, usando os valores de entalpia padrão de formação.



$$\Delta H_{f(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}_{(s)})}^0 = -529,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{NCONH}_{2(s)})}^0 = -333,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f(\text{CO}_{2(g)})}^0 = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}^0 = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = -2375,3 \text{ kJ} - (-1059,8 \text{ kJ}) = -1315,5 \text{ kJ}$$

# Exercício

Determine a entalpia padrão de formação do propano, conhecendo sua entalpia padrão de combustão.



$$\Delta H_{f(CO_{2(g)})}^0 = -393,51 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{f(H_2O_{(l)})}^0 = -285,83 \text{ kJ / mol}$$

$$= -103,8 \text{ kJ/mol}$$

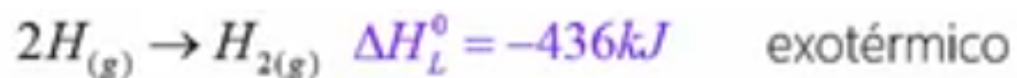
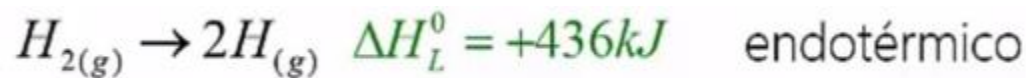
# Entalpia

## Entalpia Padrão de Ligação ( $\Delta H_L^0$ )

A quantidade de calor absorvido,  
a *pressão constante*, para quebrar um  
ligação química específica



$$\Delta H_{L(X-Y)}^0 = [H_{L(X,g)}^0 + H_{L(Y,g)}^0] - H_{L(XY,g)}^0$$

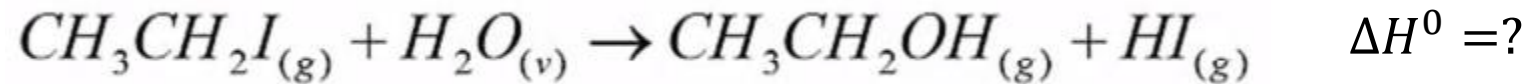


$$\begin{array}{r} + \cancel{I_{2(g)}} \rightarrow 2I_{(g)} \quad \Delta H_L^0 = 150kJ / mol \\ I_{2(s)} \rightarrow \cancel{I_{2(g)}} \quad \Delta H_{sub}^0 = 65,52kJ / mol \\ \hline I_{2(s)} \rightarrow 2I_{(g)} \quad \Delta H^0 = 215,52 kJ \end{array}$$

	$\Delta H_L^0(kJ/mol)$
C-H	412
C-C	348
C=C	612
C $\equiv$ C	837
N-N	163

# Exercício

Estime a variação de entalpia da reação entre o iodo-etano, na fase gás, e o vapor de água:

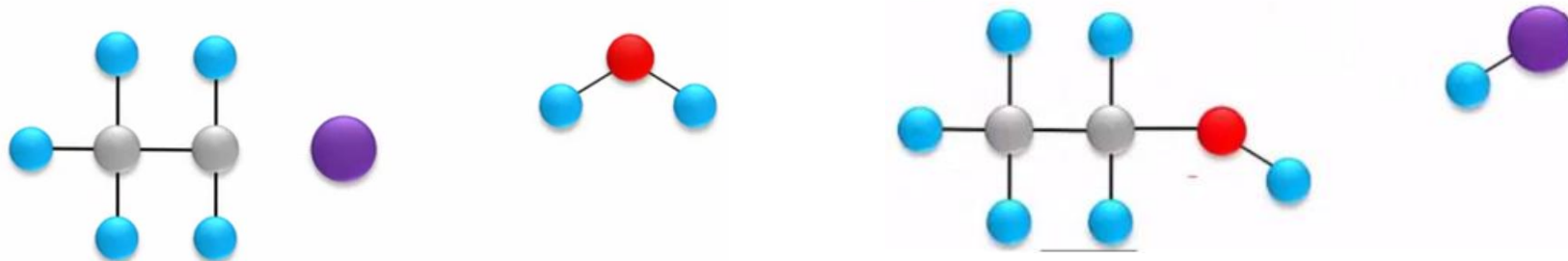


$$\text{C}-\text{I} \quad \Delta H_L^0 = 238 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\text{O}-\text{H} \quad \Delta H_L^0 = 463 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\text{H}-\text{I} \quad \Delta H_L^0 = 299 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\text{C}-\text{O} \quad \Delta H_L^0 = 360 \text{ kJ} / \text{mol}$$



$$= 42 \text{ kJ}$$



# Entalpia

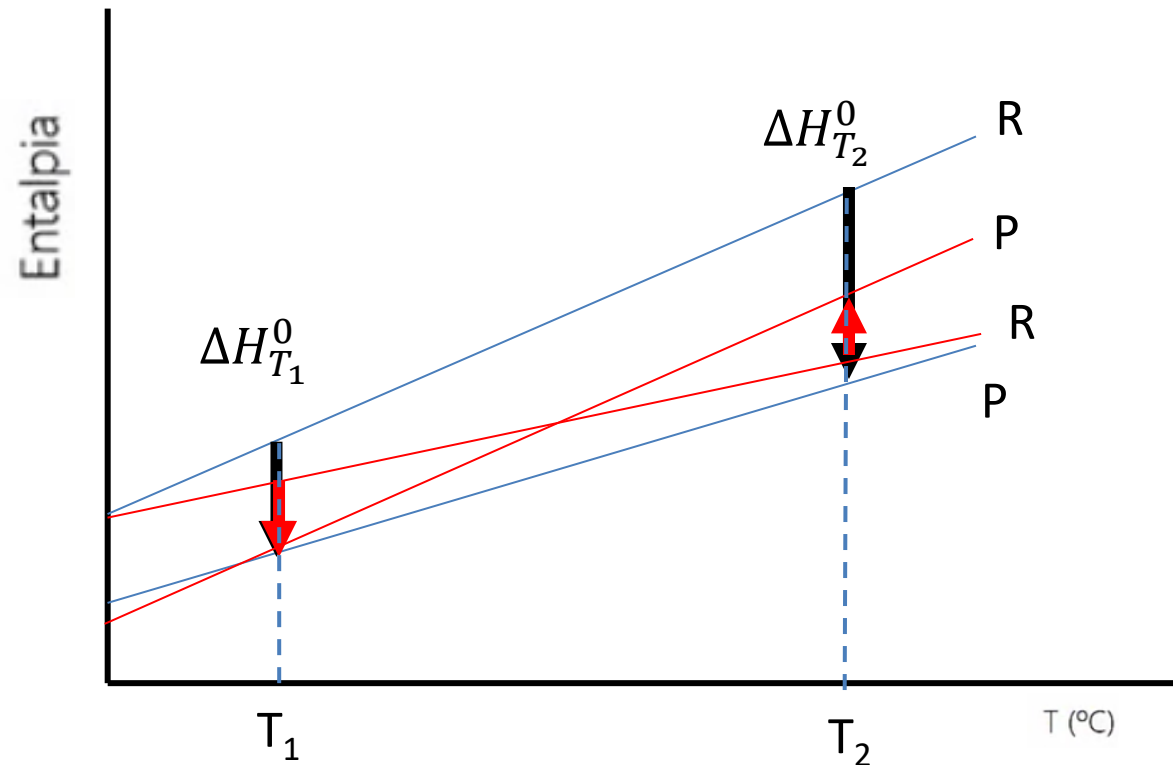
Como a Entalpia varia com a temperatura?

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$dH = C_p dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$



$$H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1) \quad H_2 = H_1 + C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \sum n C_{p,m}(\text{produtos}) - \sum n C_{p,m}(\text{reagentes})$$

Lei de Kirchhoff

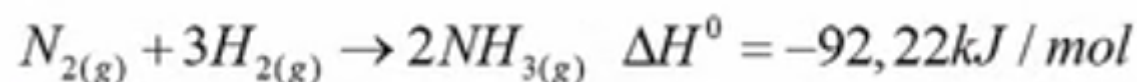
## Exercício

A entalpia de reação padrão da síntese da amônia, libera  $-92,22 \text{ kJ/mol}$ , a  $25^\circ\text{C}$ . A síntese industrial ocorre a  $450^\circ\text{C}$ . Qual a entalpia padrão nessa temperatura?

$$C_{p(NH_{3,g})} = 35,06 \text{ J / Kmol}$$

$$C_{p(N_{2,g})} = 29,12 \text{ J / Kmol}$$

$$C_{p(H_{2,g})} = 28,82 \text{ J / Kmol}$$



$$\Delta H^0(450) = -133,5 \text{ kJ}$$