



Introdução

A área da física que trata dos fenômenos que envolvem *transferência* de ENERGIA entre corpos em *temperaturas diferentes* é a *termodinâmica*.

Introdução

Será necessário definir conceitos:

temperatura

calor

energia interna

Introdução

Será necessário definir conceitos:

temperatura

A quantidade que informa quão quente ou frio é um objeto em relação a algum padrão é chamada de temperatura.

Introdução

conceitos:

temperatura

O primeiro “medidor térmico”, o **termômetro** foi inventado por Galileu em 1602



Galileu



Introdução

conceitos:

temperatura

O primeiro “medidor térmico”, o **termômetro** foi inventado por Galileu em 1602



Galileu



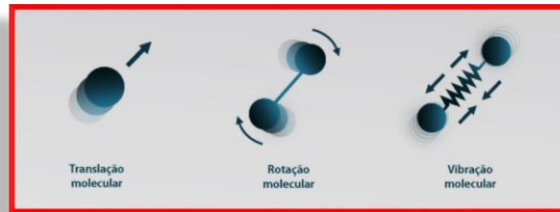
Introdução

conceitos:

temperatura

A temperatura está relacionada ao movimento aleatório dos átomos ou moléculas de uma substância

Está relacionada com a **K** (energia cinética) média translacional movimento molecular.

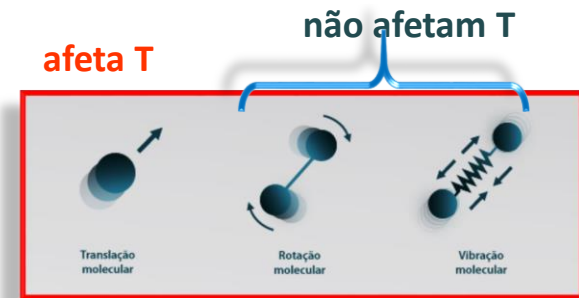


Introdução

conceitos:

temperatura

Está relacionada com a **K** (energia cinética) média translacional movimento molecular.



Introdução

Será necessário definir conceitos:

calor



a energia passa para sua mão porque o líquido está mais quente que sua mão

Introdução

Será necessário definir conceitos:

calor



a energia passa de sua mão para o gelo porque a sua mão está mais quente que o gelo

Introdução

conceito:

calor

o sentido da transferência espontânea de energia é no sentido do corpo mais quente para o mais frio

a energia é transferida de uma coisa para outra por causa de uma diferença de temperatura entre elas é chamada de calor

Introdução

conceito:

calor

a matéria não contém calor

a matéria contém *energia cinética K* e possivelmente *energia potencial U*

Introdução

conceito:

calor

Calor é energia em trânsito de um corpo que está em uma temperatura mais alta para outro em uma temperatura mais baixa

Introdução

conceito:

calor

uma vez transferida, a energia deixa de ser calor

trabalho também é energia em trânsito. um corpo não contém trabalho W . um corpo realiza ou sofre W

Introdução

conceito:

calor

uma vez transferida, a energia deixa de ser calor

trabalho também é energia em trânsito.
um corpo não contém trabalho W . um corpo realiza ou sofre W

Introdução

Será necessário definir conceitos:

energia interna

a energia interna é a energia resultante de um fluxo de calor

Introdução

conceitos:

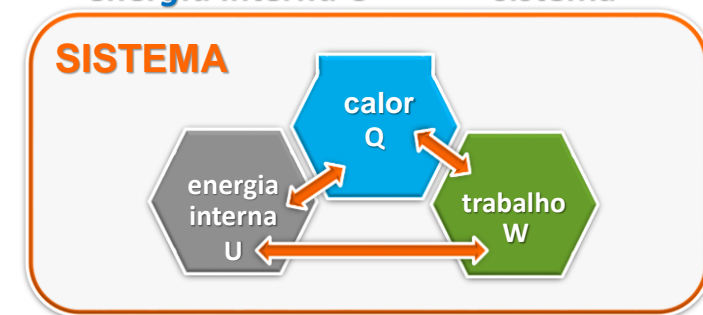
energia interna

é a soma de todas as energia no interior de uma substância.

uma substância não contém calor, ela contém energia interna.

Introdução

As leis da termodinâmica apresentam relações entre *fluxo de ENERGIA*, *trabalho W* e *energia interna U* de um **sistema**.



Introdução: Termodinâmica

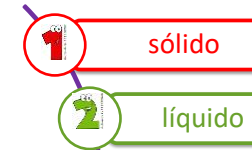
trata  das transformações dos *estados físicos* da matéria



estados físicos 

Introdução: Termodinâmica

trata  das transformações dos *estados físicos* da matéria



estados físicos 

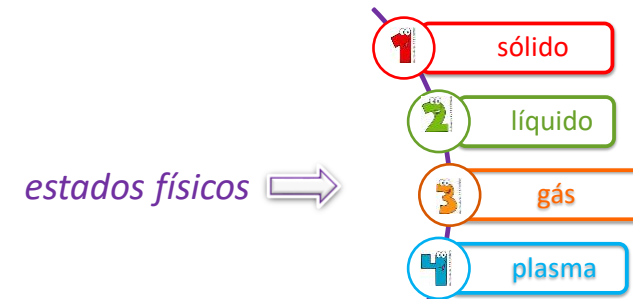
Introdução: Termodinâmica

trata \Rightarrow das transformações dos *estados físicos* da matéria



Introdução: Termodinâmica

trata \Rightarrow das transformações dos *estados físicos* da matéria



Introdução: Termodinâmica

trata \Rightarrow das transformações dos *estados físicos* da matéria

estados físicos \Rightarrow



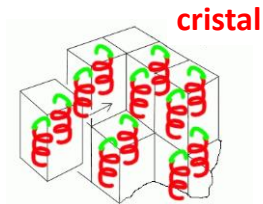
Sólidos



Estado físico da matéria: Sólidos



sólido



cristal

	ordenado	periódico
cristais	✓	✓
quasicristais*	✓	×
amorfo	×	×

* Caracelli, Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos. Química Nova na Escola, v. 33, p. 206-210, 2011.

http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/206-AQ-8911.pdf

Estado físico da matéria: Sólidos

Forma: constante

Volume: constante

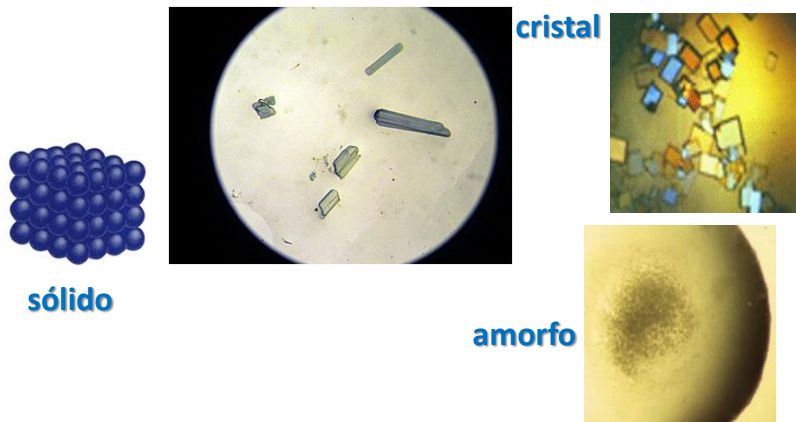
Influência da Pressão :
não provoca variações de volume

Influência da temperatura :
“pequenas” alterações de V

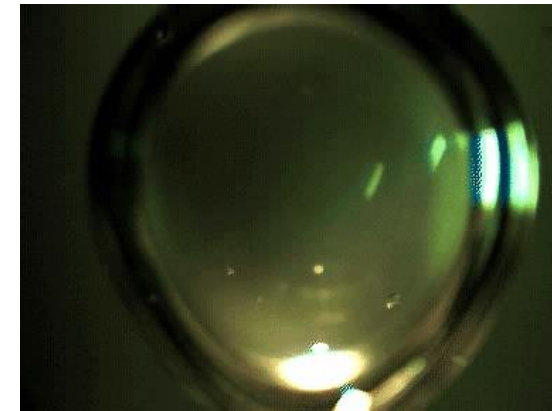
Átomos/moléculas/ions:
podem vibrar em torno de suas posições



Estado físico da matéria: **Sólidos**



Estado físico da matéria: **Sólidos** → **cristal**



cristal da enzima lisozima

<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

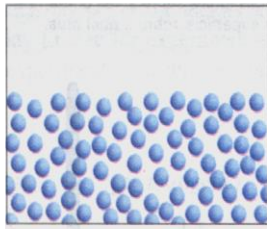


Líquidos



Líquidos

Estado físico da matéria: Líquidos



Forma:

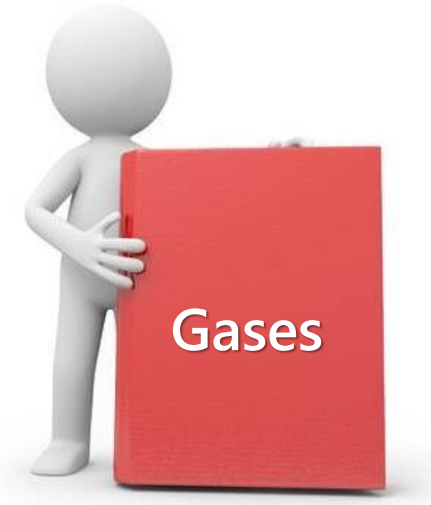
varia com a forma do recipiente

Volume: constante

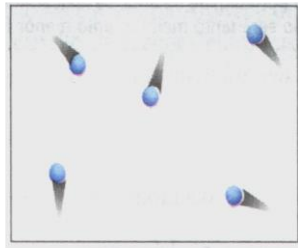
Influência da Pressão :
pouco compressível

Influência da temperatura :
"alguma" alteração de V

Átomos/moléculas:
mantém uma distância fixa entre si,
mas podem se deslocar



Estado físico da matéria: Gases



Forma:

varia com a forma do recipiente

Volume:

varia com o volume do recipiente

Influência da Pressão :

volume bastante variável; pode ser comprimido e expandido

Influência da temperatura :

provoca "significativas" alterações de V

Átomos/moléculas:

movem-se livremente



Estado físico da matéria: Plasma

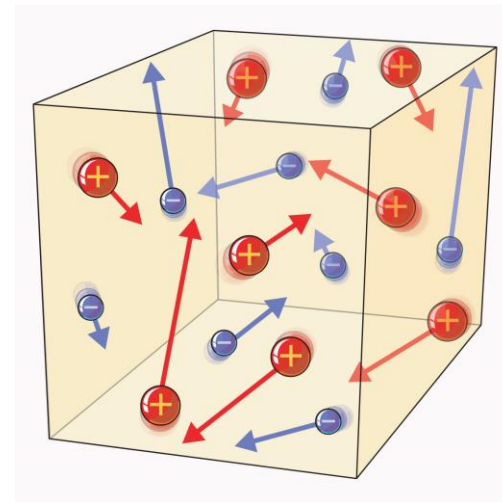


*exemplo de plasma
na Terra*

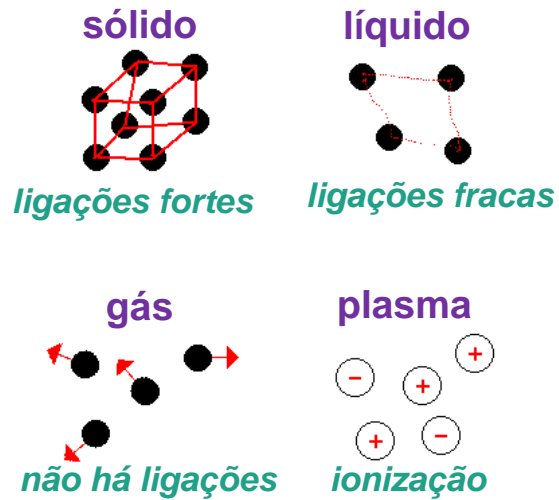


exemplo de plasma no Sol

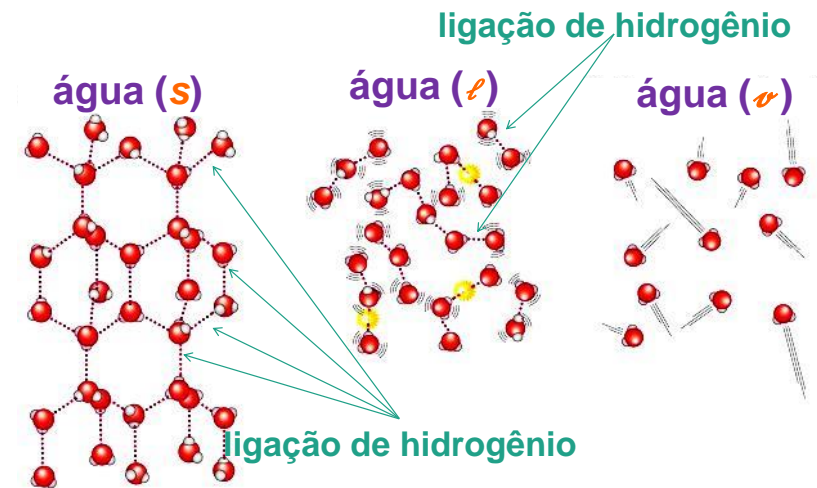
Estado físico da matéria: Plasma



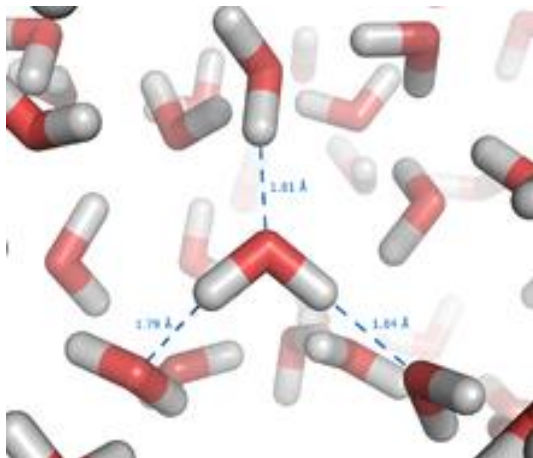
Estado físico da matéria: Estados da Matéria



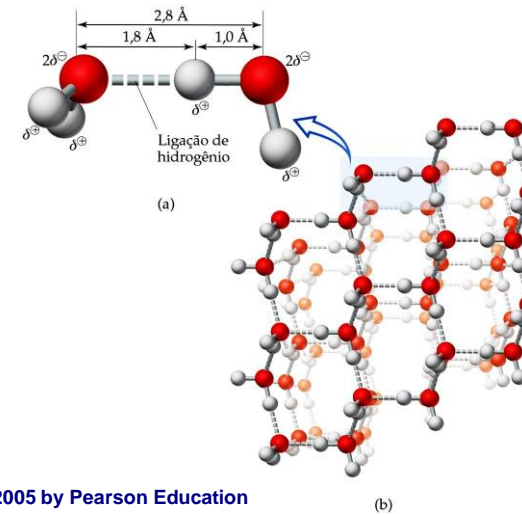
Estados da Matéria: água



Ligação de hidrogênio: água (/)



Ligação de hidrogênio: gelo



© 2005 by Pearson Education

Capítulo 10



Quinto estado da matéria: bóson

O *Condensado de Bose-Einstein (BEC)* é uma fase da matéria formada por bósons a uma temperatura muito próxima do zero absoluto.

Nestas condições, uma grande fração de átomos atinge o mais baixo estado quântico e os efeitos quânticos podem ser observados à escala macroscópica.

Quinto estado da matéria: bóson

O **bóson** é uma partícula que possui spin inteiro (em unidades de \hbar) e obedece à estatística de Bose-Einstein.

Entre os exemplos de bósons estão o fóton, o glúon, o átomo de Hélio-4 e o bóson de Higgs

Fases ou estados da matéria

estados: conjuntos de configurações que objetos macroscópicos podem apresentar.

O estado físico tem a relação com a **velocidade** do movimento das partículas de uma determinada substância.

Canonicamente e segundo o meio em que foram estudados, são três os estados ou fases considerados: sólido, líquido e gasoso.

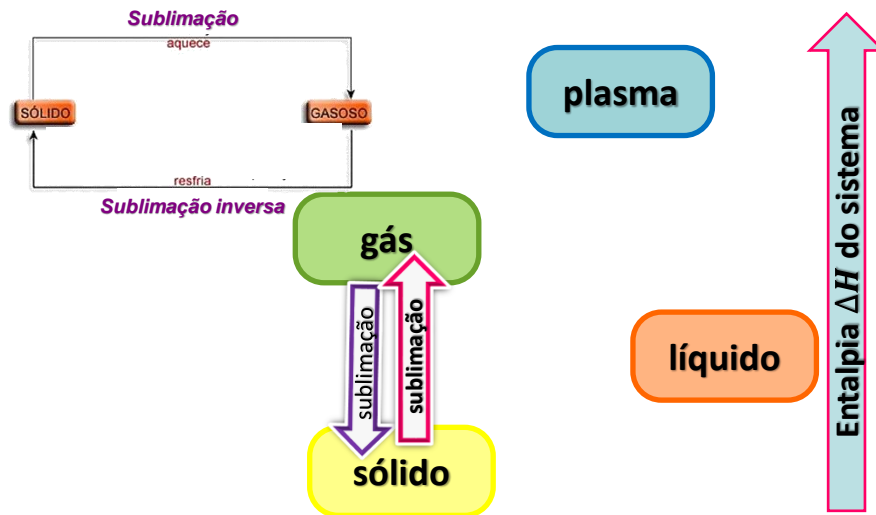
Fases ou estados da matéria

Outros tipos de fases da matéria, como o *condensado de bose-einstein* ou o *plasma* são estudados em níveis mais avançados de física.

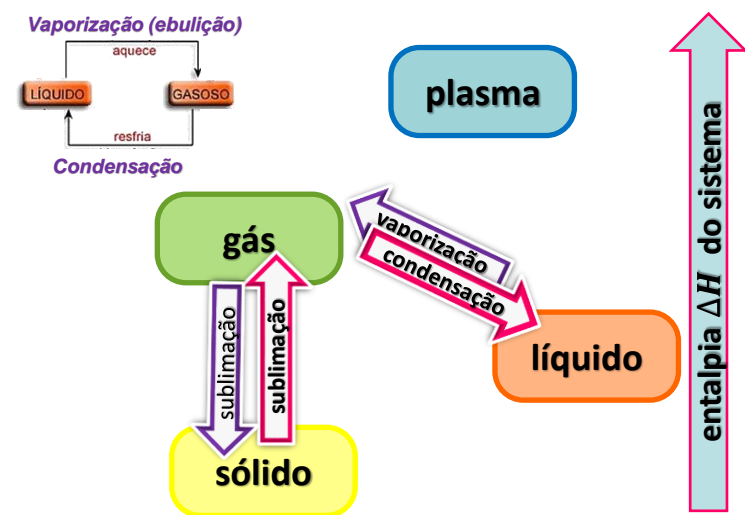
As características de estado físico são diferentes em cada substância e dependem da temperatura e pressão na qual ela se encontra



Transformações

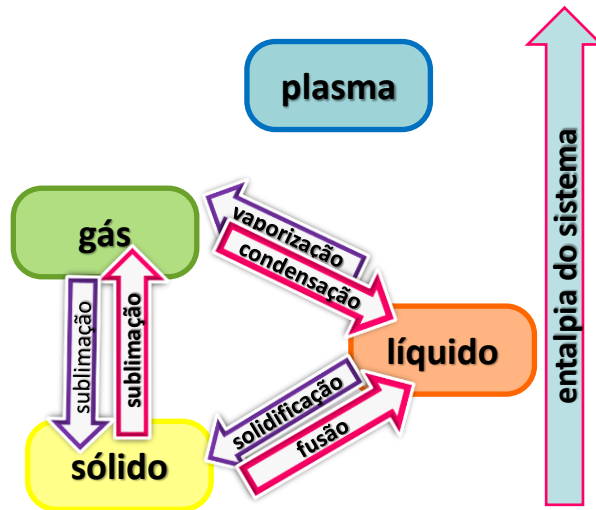


Transformações

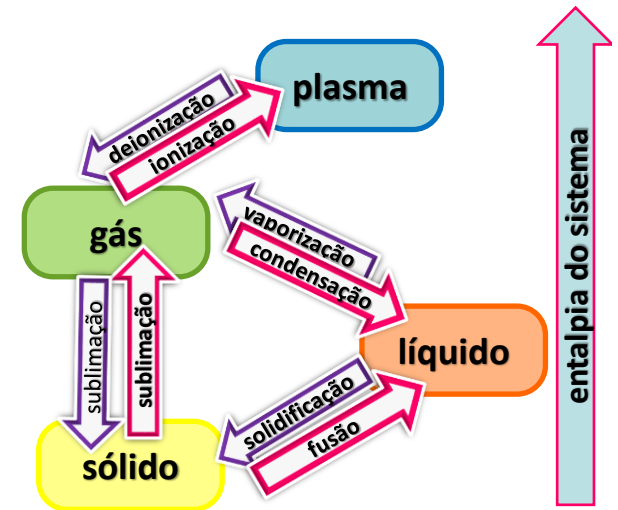




Transformações



Transformações



Transformações

Fusão - mudança do **estado sólido** para o **líquido**.

Solidificação - mudança de **estado líquido** para o **estado sólido** (inverso da Fusão).

Vaporização - mudança do **estado líquido** para o **gasoso**.

Condensação - mudança de **estado gasoso** para **líquido** (inverso da Vaporização).



Transformações

Sublimação - um corpo pode ainda passar diretamente do **estado sólido** para o **gasoso**.

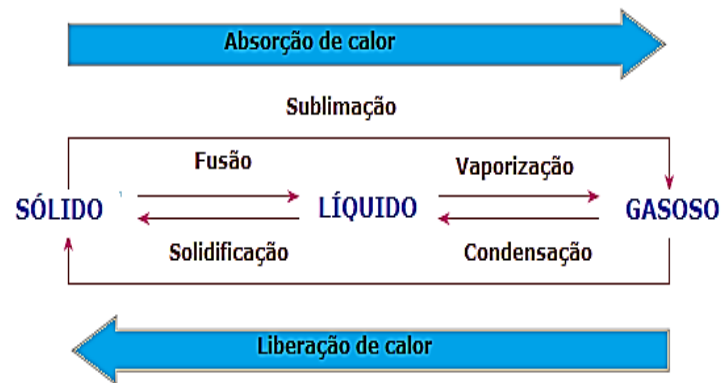
ReSublimação - mudança direta do **estado gasoso** para o **sólido** (inverso da Sublimação).

Ionização - mudança de **estado gasoso** para o **estado plasma**.

Desionização - mudança de **estado plasma** para **estado gasoso** (inverso de Ionização).



Transformações



Transformações: Liofilização

A liofilização remove a água e outros solventes do produto congelado pelo processo de sublimação.

A sublimação ocorre quando a água no estado sólido é convertida diretamente em vapor de água, sem passar pelo estado líquido.

Transformações: Liofilização

A **liofilização** funciona congelando o alimento, depois é encaminhada para a câmara de **vácuo** e aumento gradativo da temperatura, reduzindo-se deste modo a pressão circunvizinha, o que permite à **água congelada** no material passar diretamente da **fase sólida** para a **fase gasosa** sem passar pela fase líquida.

Transformações: Liofilização



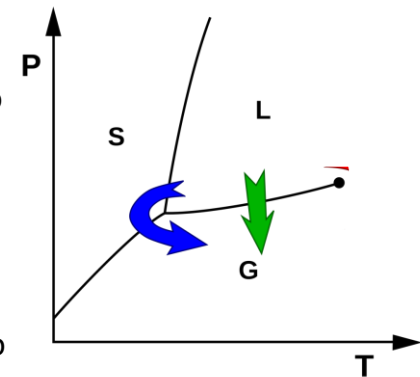
Transformações: Liofilização



Transformações: Liofilização

Em um diagrama de fase típico, o limite entre o gás e o líquido funcionam do ponto triplo ao ponto crítico da água.

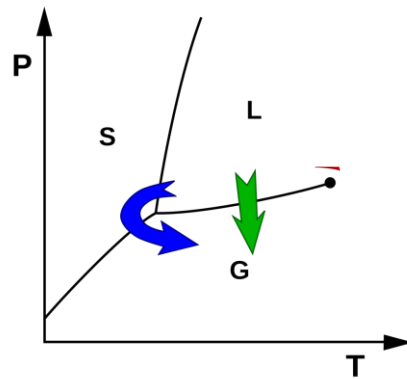
A **Liofilização (seta azul)** traz o sistema em torno do ponto triplo, evitando a transição do líquido-gás vista na secagem comum (**seta verde**).



Transformações: Liofilização

Em um diagrama de fase típico, o limite entre o gás e o líquido funciona do ponto triplo ao ponto crítico da água.

A **Liofilização** (**seta azul**) traz o sistema em torno do ponto triplo, evitando a transição do líquido-gás vista na secagem comum (**seta verde**).



Transformações: Liofilização ou *freeze drying*

Em geral, produtos liofilizados não contêm aditivos ou conservantes.

Os produtos estão disponíveis em flocos, grãos e pó.

Transformações: Liofilização ou *freeze drying*

Produto	Tipo	Usos
vegetais e legumes	Ervilha, milho e qualquer vegetal em que esteja interessado	<i>Sopas instantâneas, comidas rápidas, comidas para perder peso, refeições industriais, suplementos alimentícios, preparados para canapés, molhos, molhos para saladas, snacks e produtos lácteos.</i>

Transformações: Liofilização ou *freeze drying*

Produto	Tipo	Usos
Carnes e Produtos Lácteos	Frango, carne bovina, camarão, ou qualquer produto de carne que esteja interessado	<i>Molhos e molhos para saladas, omeletes instantâneos, decoração de queijos, alimentos para animais, sopas instantâneas, comidas preparadas para perder peso e suplementos alimentícios.</i>

Transformações: Liofilização ou *freeze drying*

Produto	Tipo	Usos
Frutas	Maçã, damasco, banana, morango, cereja, laranja, groselha negra e vermelha, kiwi, limão, manga, pêssego	Cereais preparados, cereais quentes, bebidas energéticas, bagels, pãezinhos, biscoitos, misturas preparadas para bolos, bebidas de frutas, granola, biscoitos e barras nutricionais, compotas e doces.

Transformações: Liofilização ou *freeze drying*

vacinas e anticorpos
penicilina
plasma sanguíneo
proteínas
enzimas
hormônios
vírus e bactérias



<http://www.cudonfreeze-dry.com/pharmaceutical-freeze-drying.html>



Temperatura e Escalas Termométricas Usuais

Temperatura

No dia-a-dia, podemos dizer que temperatura indica quão frio ou quente um corpo está.

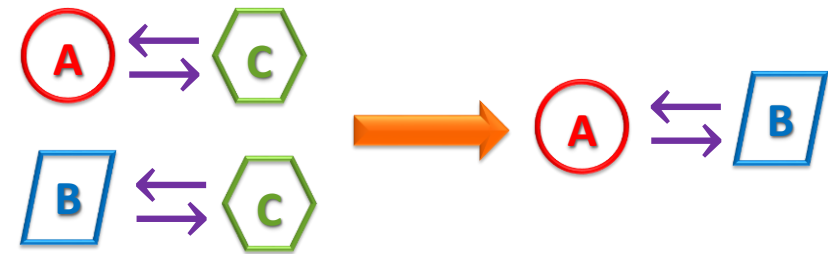
Esta ideia não tem exatidão ou precisão.

Lei Zero da Termodinâmica



Lei Zero da Termodinâmica

Se dois objetos (**A** e **B**) estão em equilíbrio térmico com um terceiro (**C**), então eles estão em equilíbrio térmico um com o outro.



Lei Zero da Termodinâmica

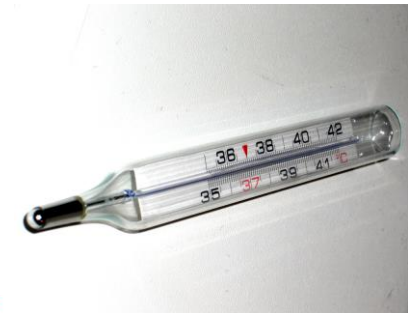
Se dois objetos (**A** e **B**) estão em equilíbrio térmico com um terceiro (**C**), então eles estão em equilíbrio térmico um com o outro.

Se eles estão *em equilíbrio*, estão à *mesma temperatura*.

Lei Zero da Termodinâmica

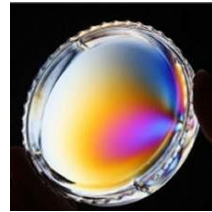
Medida da temperatura

termômetro
com escalas



Medida da temperatura

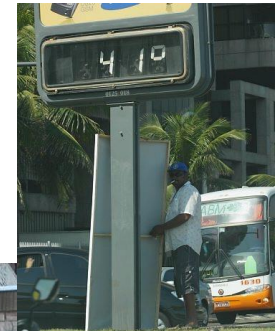
termômetro
com escalas



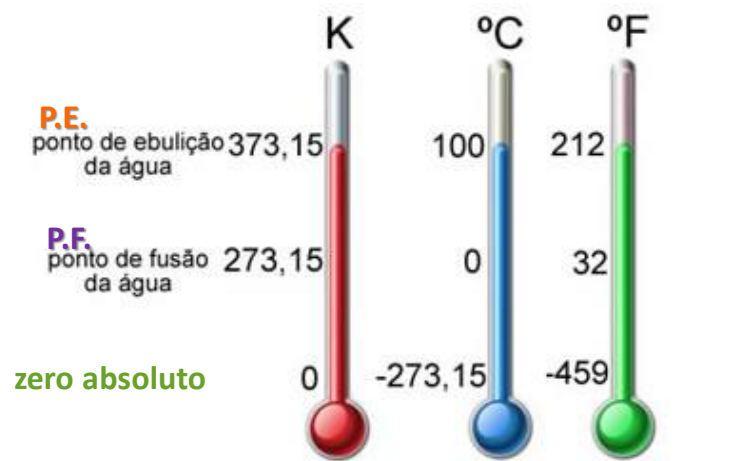
cristal de tântalo e lítio que é capaz de detectar alterações minúsculas de temperatura, com graduações na faixa dos milésimos de kelvin.

Medida da temperatura

termômetro
com escalas

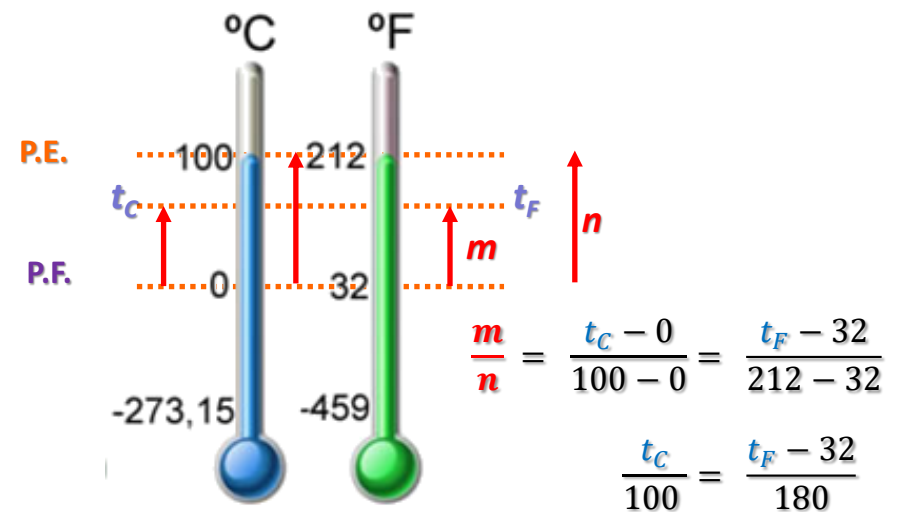


Escalas de Temperatura

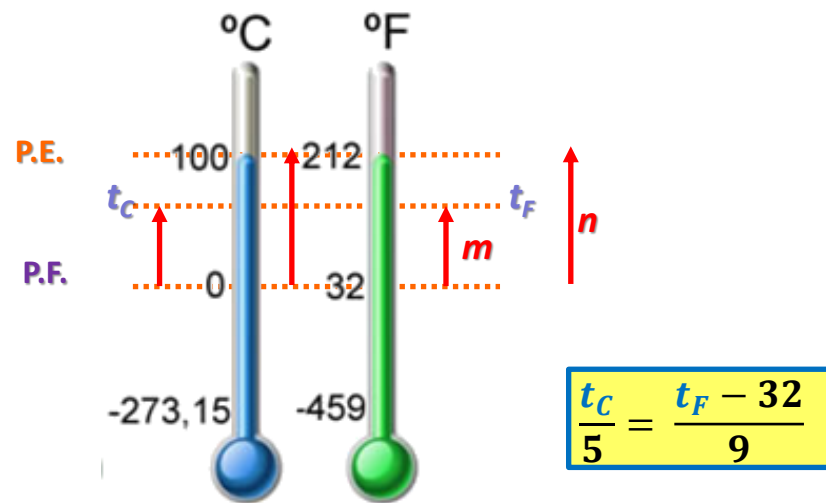


zero absoluto significa que $K \sim 0/\text{molécula}$

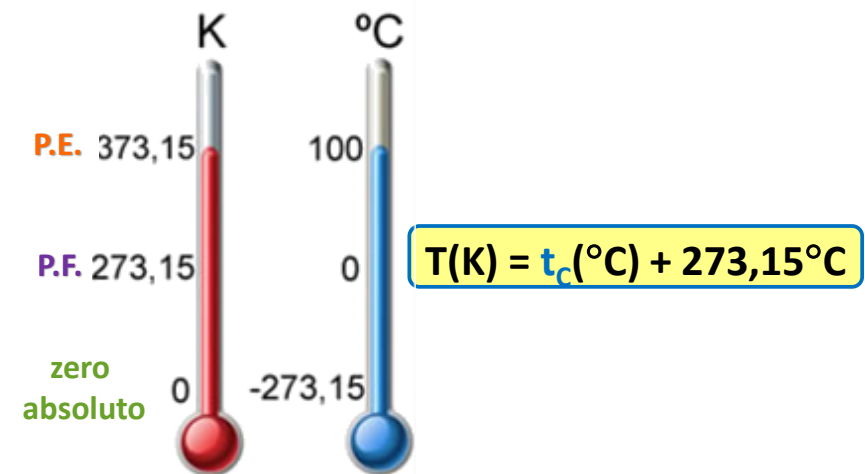
Escalas de Temperatura



Escalas de Temperatura



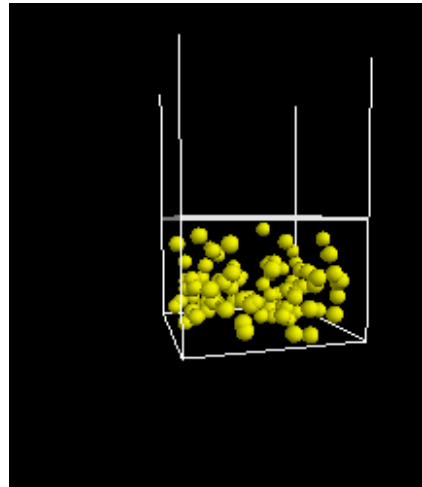
Escalas de Temperatura



Energia Interna U

A figura representa uma caixa com um determinado número de moléculas de um gás perfeito.

As moléculas não apresentam *coesão* e a sua agitação é completamente *caótica*.

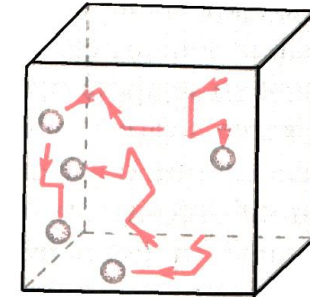


Energia Interna U

As moléculas se chocam entre si e com as paredes da caixa.

Na figura estão indicadas possíveis trajetórias para algumas moléculas.

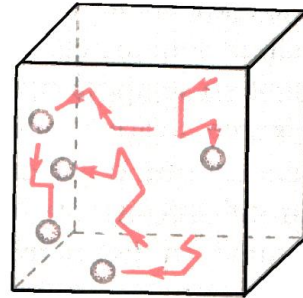
Cada molécula tem uma determinada energia de agitação.



Energia Interna U

Então o que acontece com uma molécula é independente do que acontece com a outra.

Isto permite que possamos considerar a energia interna total como a soma das energias internas de cada uma das moléculas.



Energia Interna U

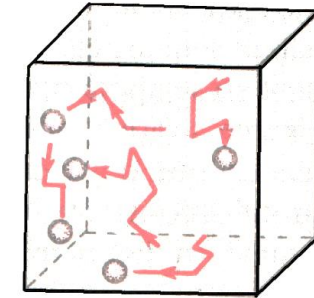
A energia interna U é a soma das energias de agitação de todas as moléculas do gás perfeito.

$$U \longleftrightarrow T$$

$$T \uparrow \Rightarrow U \uparrow$$

$$T \downarrow \Rightarrow U \downarrow$$

$$T \dots \Rightarrow U \dots$$



$$U \propto T$$

Energia Interna U

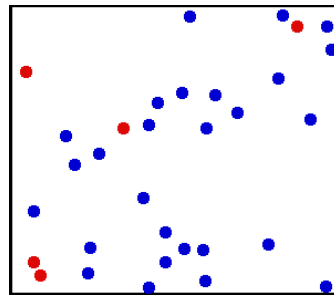
$$U = \frac{3}{2} n R T$$

n → número de mols do gás

R → constante universal dos gases perfeitos

T → temperatura absoluta

$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$



$$\frac{pV}{T} = nR \quad \text{Lei Geral dos gases}$$

Lei dos Gases

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = nR$$

Equação Geral dos Gases Perfeitos ou Ideais

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

transformação isotérmica

$$p_1 = p_2$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

transformação isobárica

$$V_1 = V_2$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

transformação isocórica

Trabalho

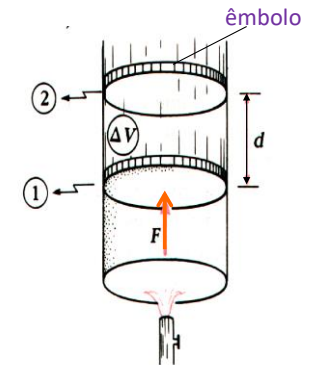
Trabalho de um gás é o trabalho das forças que ele exerce nas paredes do seu recipiente.

O cálculo do trabalho na expansão ou contração dos gás perfeito, será feito em dois casos:

- em uma **transformação isobárica**;
- em uma **transformação qualquer**.

Trabalho em uma transformação isobárica

- Um gás perfeito está preso em um recipiente fechado por meio de um êmbolo que pode deslizar sem atrito.
- Como o êmbolo está solto e só se apoia no gás; a **pressão** que ele exerce no gás é **constante**.
- Logo, a pressão que o gás exerce sobre o êmbolo é também constante, mesmo mudando de volume.



o gás realiza trabalho ao deslocar o embolo

Trabalho em uma transformação isobárica

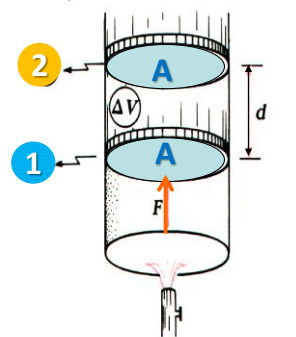
A figura representa o gás aquecendo-se e expandindo-se, o que faz o êmbolo subir da posição 1 para a posição 2

O êmbolo de área A , sob a ação da força de pressão F do gás, realiza o deslocamento d .

O trabalho realizado pelo gás é igual a: $W = F \cdot d$

A pressão que o gás exerce sobre o êmbolo:

$$p = \frac{F}{A}$$



o gás realiza trabalho ao deslocar o êmbolo

Trabalho em uma transformação isobárica

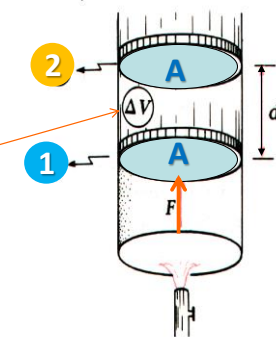
$$W = F \cdot d$$

A pressão que o gás exerce sobre o êmbolo:

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p A \rightarrow F = p \frac{\Delta V}{d}$$

$$F = p \frac{\Delta V}{d} \rightarrow F \cdot d = p \Delta V$$

$$W = F \cdot d = p \Delta V$$



o gás realiza trabalho ao deslocar o êmbolo

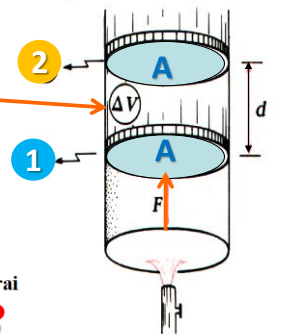
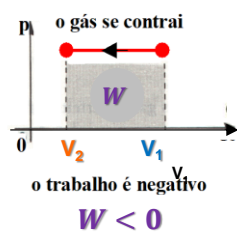
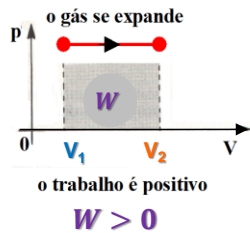
Trabalho em uma transformação isobárica

$$W = p \Delta V$$

$$W = p (V_2 - V_1)$$

No diagrama (p, V)

$$\text{Área} = \text{altura} \times \text{base} = p \Delta V = W$$



o gás realiza trabalho ao deslocar o êmbolo

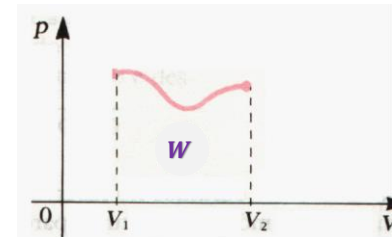
Trabalho em uma transformação qualquer

Não é válida a equação

$$W = p \Delta V$$

Mas a **área** da figura sob o diagrama (p, V) em uma transformação qualquer mede o **trabalho realizado ou sofrido pelo gás**.

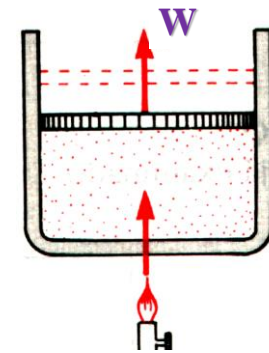
Na expansão, $W > 0$
na contração, $W < 0$





Primeira Lei da Termodinâmica

A variação da energia interna ΔU de um gás perfeito durante uma transformação qualquer é igual à diferença entre o calor ganho Q ou perdido pelo gás e o trabalho realizado ou sofrido W pelo gás.



$$\Delta U = Q - W$$

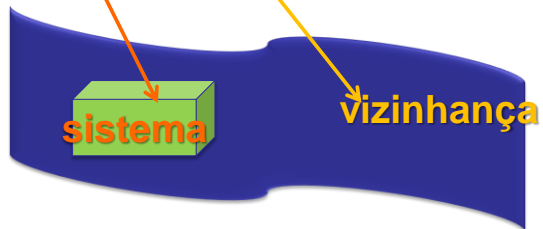
1a. Lei da Termodinâmica

Sistema e Vizinhança

Sistema: é a parte do universo na qual estamos interessados.

vizinhança

Vizinhança: é o resto do universo



Ignes
Caracelli



Física

096059-A-FISICA PARA BIOTECNOLOGIA 1

Ignes
Caracelli

91

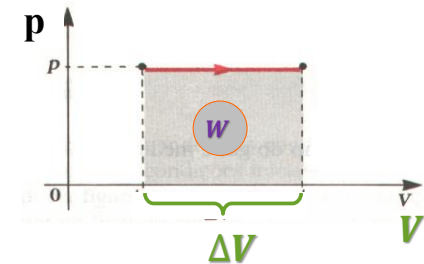
Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

transformação isobárica

$$W = p \Delta V$$



Física

096059-A-FISICA PARA BIOTECNOLOGIA 1

Ignes
Caracelli

92

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

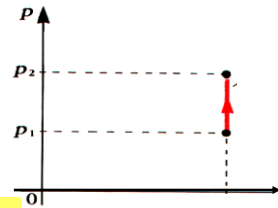
transformação isocórica

$$W = \Delta p \Delta V$$

$$W = \Delta p (V_2 - V_1)$$

$V = \text{constante}$

$$W = 0$$



Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

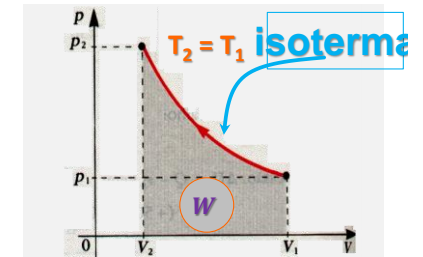
transformação isotérmica

$$T \dots \Rightarrow U \dots$$

$$U \propto T$$

$$\Delta U = Q - W = 0$$

$$Q = W$$



Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

Consegue-se essa transformação:

- colocando-se o gás no interior de um recipiente de volume variável, cujas paredes são revestidas de material *isolante térmico*

ou

- realizando-se com o gás uma *expansão rápida ou contração*, para que a troca de calor do gás com o meio ambiente seja desprezível.

transformação adiabática

Um gás realiza uma transformação adiabática quando não ganha nem perde calor durante essa transformação.

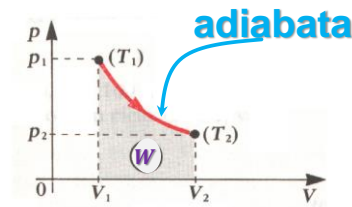
Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

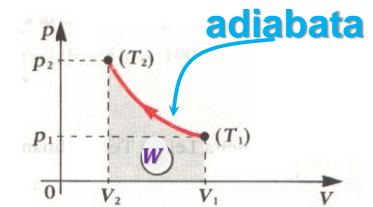
$$\Delta U = -W$$

transformação adiabática



expansão adiabática: $T_2 < T_1$

$$W > 0$$



contração adiabática: $T_2 > T_1$

$$W < 0$$

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

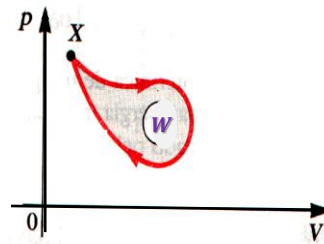
1a. Lei da Termodinâmica

transformação cíclica

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

$$U - U = Q - W = 0$$

$$Q = W$$



em uma *transformação cíclica* o gás retorna às mesmas condições iniciais

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

A energia não pode ser criada nem destruída



A energia total do universo é constante



A energia pode ser convertida de uma forma a outra ou transferida de um sistema às vizinhanças ou vice-versa.

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

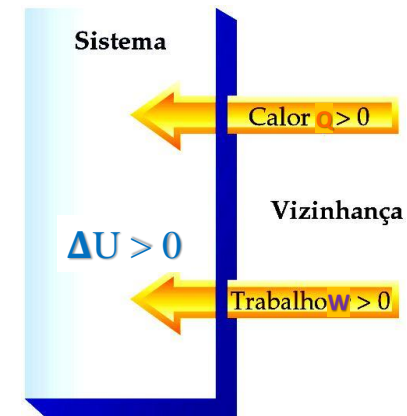
1a. Lei da Termodinâmica

Lei de Conservação de Energia

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica



Primeira Lei da Termodinâmica

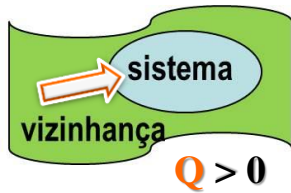
$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

Convenção de sinal para Q

$Q > 0$: o calor é transferido da vizinhança para o sistema

$Q < 0$: o calor é transferido do sistema para a vizinhança



Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

Convenção de sinal para W

$W > 0$: o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema

$W < 0$: o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança



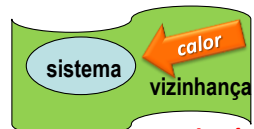
Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

1a. Lei da Termodinâmica

Processos endotérmicos e exotérmicos

- **Endotérmico:** absorve calor da vizinhança.
- **Exotérmico:** transfere calor para a vizinhança.
- Uma reação endotérmica mostra-se fria.
- Uma reação exotérmica mostra-se quente.



Endotérmico



Exotérmico

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

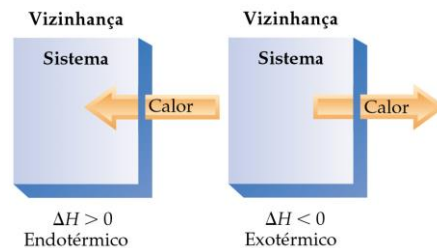
1a. Lei da Termodinâmica

Funções de estado

Função de estado: depende somente dos estados inicial e final do sistema, e não de como a energia interna é utilizada.

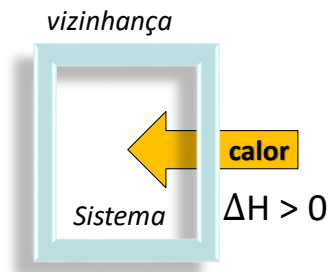
Entalpia (H)

- Entalpia, H : é o calor transferido entre o sistema e a vizinhança realizado sob pressão constante.
- Entalpia é uma função de estado.



- Se $\Delta H > 0$, o sistema ganha calor da vizinhança.
- Se $\Delta H < 0$, o sistema libera calor para a vizinhança.

Entalpia, H



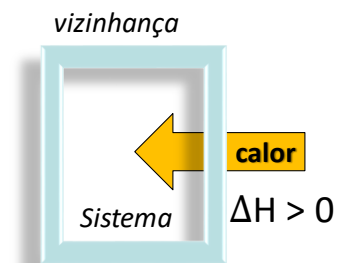
Entalpia é uma propriedade de um sistema termodinâmico.

A entalpia H de um sistema é igual à energia interna U do sistema mais o produto de sua pressão p e volume V .

$$H = U + pV$$

Para processos realizados em *pressão constante*, o calor liberado ou absorvido é $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ igual à variação da entalpia ΔH .

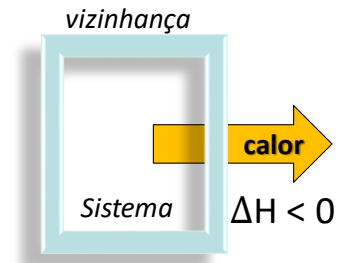
Entalpia, H



endotérmico

$$\Delta H = H_f - H_i > 0$$

$H_f > H_i$
consome



exotérmico

$$\Delta H = H_f - H_i < 0$$

$H_i > H_f$
libera

Processos espontâneos

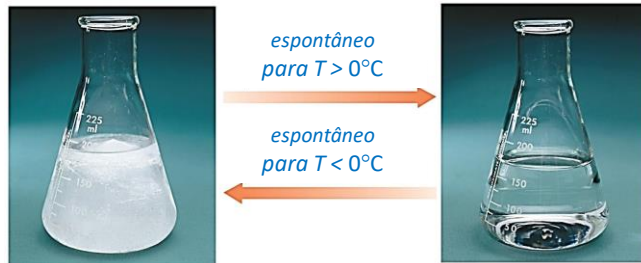


Os processos que são espontâneos em uma dada direção são não-espontâneos na direção reversa

Processos espontâneos

Os processos que são espontâneos em uma dada temperatura podem ser não-espontâneos em outras temperaturas

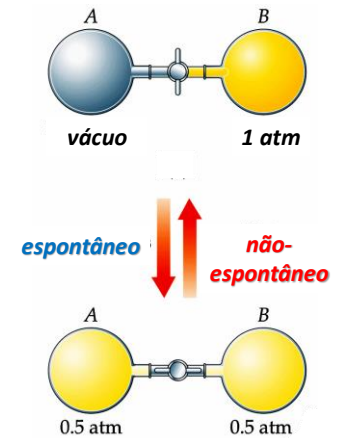
- Acima de 0°C é **espontâneo** o gelo se fundir
- Abaixo de 0°C o processo reverso é **espontâneo**.



Processos espontâneos

Os processos espontâneos podem ocorrer sem intervenção externa

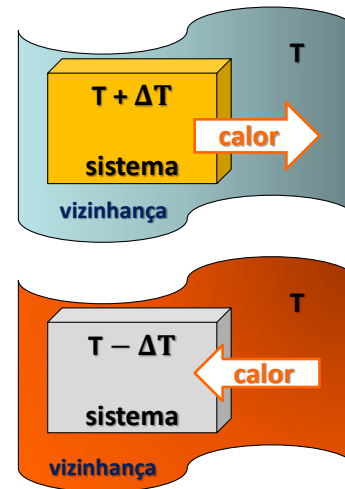
A expansão do gás é isotérmica (com temperatura constante).



Processos reversíveis e irreversíveis

- Os sistemas químicos em equilíbrio são reversíveis.
- Em qualquer processo espontâneo, a trajetória entre reagentes e produtos é irreversível.
- A termodinâmica nos fornece o sentido de um processo. Ela não pode prever a velocidade na qual o processo irá ocorrer.

Processos reversível



Em um processo reversível do sistema, varia de tal forma que, o sistema e a vizinhança podem voltar aos seus estados originais por inversão do processo.

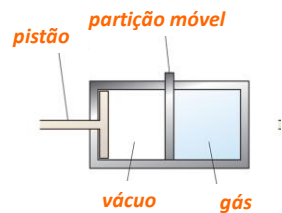
As alterações são *infinitamente pequenas* em um processo reversível.

Processo irreversível

Sistema em estudo: caixa contendo um **gás**

Caixa com uma partição móvel

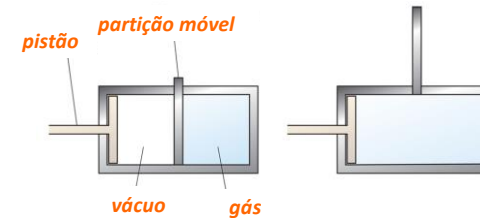
Pistão



Processo irreversível

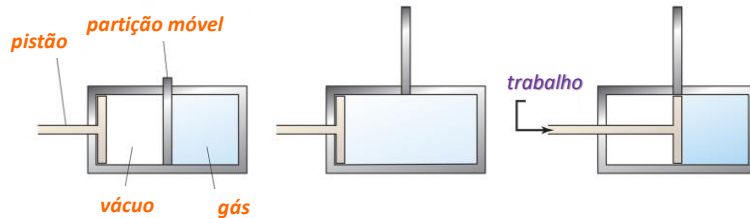
Sistema em estudo: caixa contendo um **gás**

retira-se a partição → **gás** ocupa todo o volume



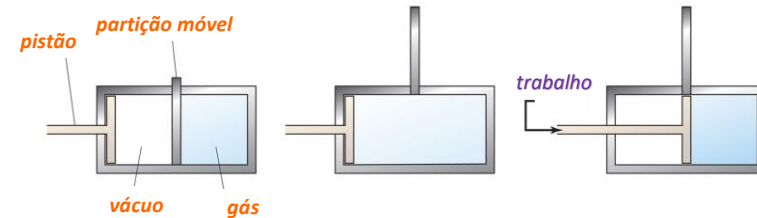
Processo irreversível

Sistema em estudo: caixa contendo um gás
 pistão é empurrado → gás ocupa o volume parcial
 da caixa
 W



Processo irreversível

Processos irreversíveis não podem ser desfeitos
 revertendo a mudança do sistema.
 Todos os processos espontâneos são irreversíveis.
 Todos os processos reais são irreversíveis.



Processos irreversíveis e entropia

Em um sistema fechado,
o que determina o

sentido do processo

não são as variações de
energia ΔE

são as variações de
entropia ΔS

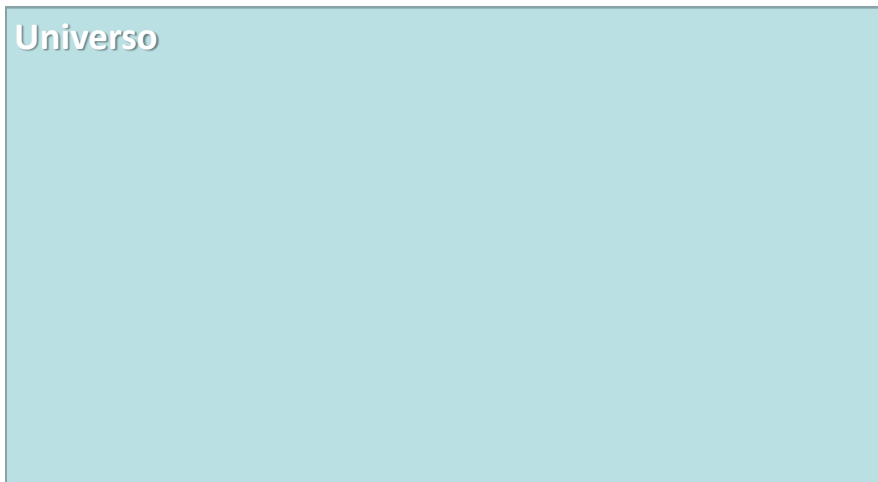
Postulado da Entropia S

*Todos os processos irreversíveis em um sistema
fechado são acompanhados por aumento da
entropia.*

Processos

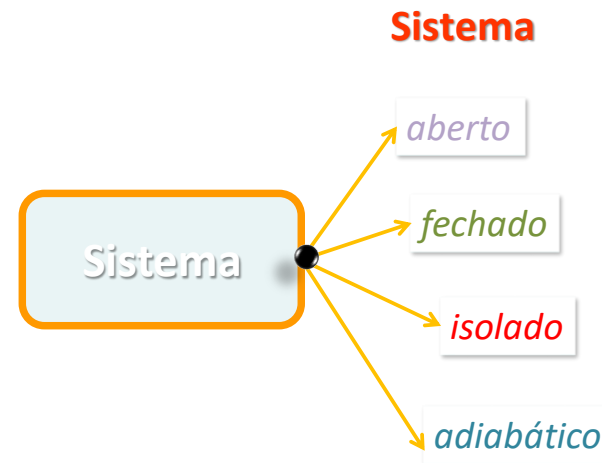
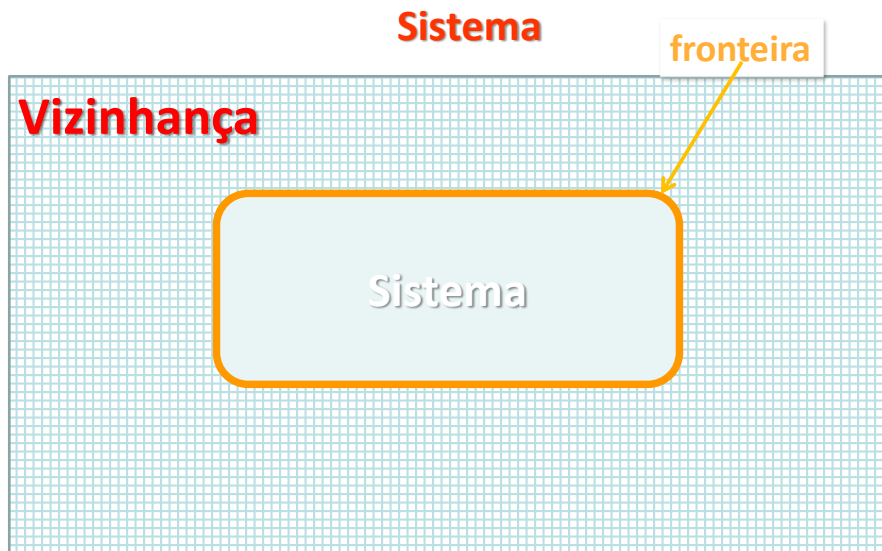
	energia	
endoergônico	consumo	
exoergônico	libera	
	calor	Entalpia, ΔH
endotérmico	consumo	$\Delta H > 0$
exotérmico	libera	$\Delta H < 0$

Sistema



Sistema





Sistema

aberto



Sistema aberto

*Sistema que troca energia e/ou massa com a vizinhança.
Uma fronteira de sistema que permite a passagem de massa é comumente qualificada como permeável.*

sistema	matéria	energia	calor	trabalho	entropia	volume
aberto	sim	sim	sim	sim	sim	sim

Sistema

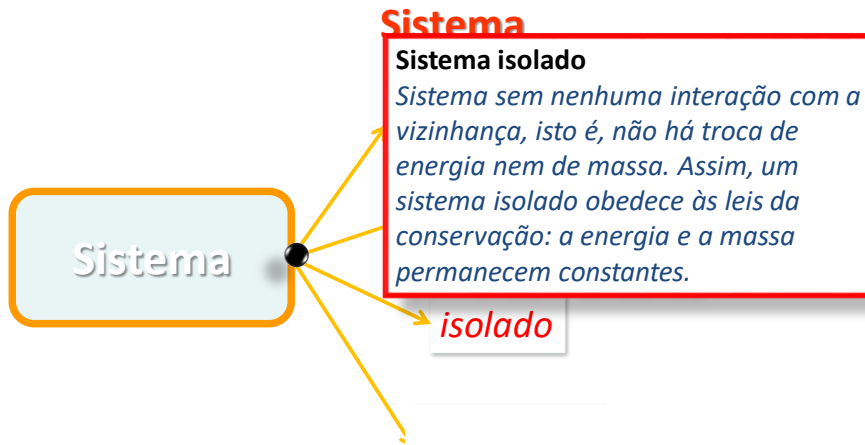
fechado



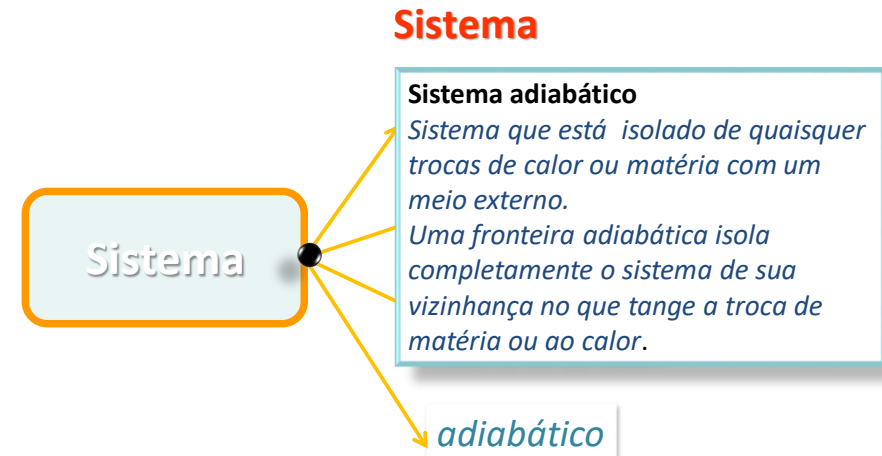
Sistema fechado

Sistema termodinâmico que pode trocar calor Q ou trabalho W com a vizinhança, mas não troca massa.

sistema	matéria	energia	calor	trabalho	entropia	volume
fechado	não	sim	sim	sim	sim	sim



sistema	matéria	energia	calor	trabalho	entropia	volume
isolado	não	não	não	não	não	não



sistema	matéria	energia	calor	trabalho	entropia	volume
adiabático	não	sim	não	sim	não	sim

Sistemas físicos

Sistemas e suas trocas pelas fronteiras com a vizinhança:

sistema	matéria	energia	calor	trabalho	entropia	volume
aberto	sim	sim	sim	sim	sim	sim
fechado	não	sim	sim	sim	sim	sim
isolado	não	não	não	não	não	não
adiabático	não	sim	não	sim	não	sim
isocórico	não	sim	sim	não	sim	não

Processos irreversíveis e entropia

sistema fechado

Sistema fechado

Sistema termodinâmico que pode trocar calor Q ou trabalho W com a vizinhança, mas não troca massa.

Processos irreversíveis e entropia

sistema fechado

energia

lei de conservação

A energia de um sistema fechado é conservada; permanece constante.

entropia

~~lei de conservação~~

Nos processos irreversíveis, a entropia de um sistema fechado aumenta.

A variação de entropia é às vezes chamada de "seta do tempo".

Processos irreversíveis e entropia



A variação de entropia é às vezes chamada de "seta do tempo".

Processos irreversíveis e entropia

sistema fechado



entropia



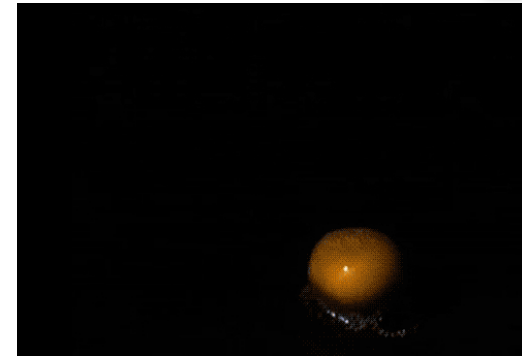
seta do tempo

A variação de entropia é às vezes chamada de "seta do tempo".

Processos irreversíveis e entropia

sistema fechado

entropia



A variação de entropia é às vezes chamada de "seta do tempo".

Processos reversível & irreversível

Processos reversíveis e irreversíveis

Um processo reversível é o que pode ir e voltar entre estados pela mesma trajetória.

Entropia e a segunda lei da termodinâmica

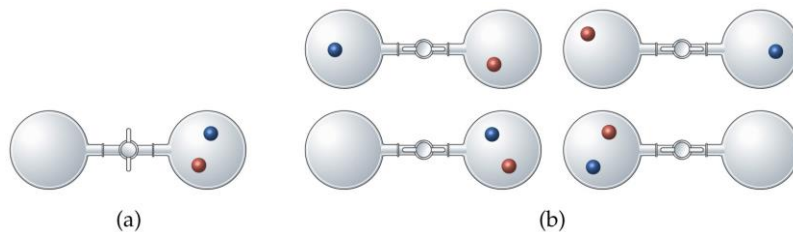
Expansão espontânea de um gás

- Considere o simples caso onde existem duas moléculas de gás nos frascos.
- Antes do registro ser aberto, ambas as moléculas de gás estarão em um frasco.
- Uma vez que o registro é aberto, há uma *probabilidade* maior que uma molécula esteja em cada frasco do que ambas as moléculas estarem no mesmo frasco.

Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Expansão espontânea de um gás

Quando existem muitas moléculas, é muito mais provável que as moléculas se distribuam entre os dois frascos do que todas permanecerem em apenas um frasco.

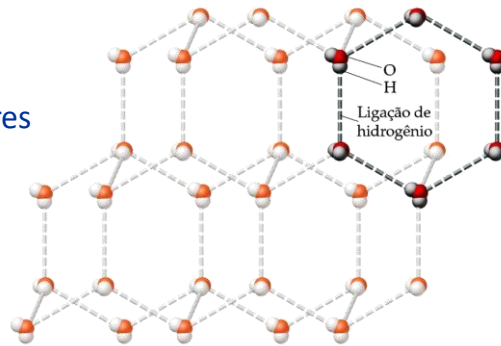


Entropia S e a segunda lei da termodinâmica

- A entropia S é uma medida da desordem de um sistema.
- As reações espontâneas seguem no sentido da diminuição de energia ou do aumento da entropia.
- No gelo, as moléculas são muito bem ordenadas por causa das ligações de hidrogênio.
- Portanto, o gelo tem uma entropia baixa.

Entropia S e a segunda lei da termodinâmica

À medida que o gelo derrete, quebram-se as interações intermoleculares (requer energia), mas a ordem é interrompida (então a entropia S aumenta).



A água é mais desorganizada do que o gelo, então o gelo derrete espontaneamente à temperatura ambiente.

Entropia S e a segunda lei da termodinâmica

- Geralmente, quando um aumento na entropia em um processo está associado a uma *diminuição na entropia S* em outro sistema, predomina o *aumento em entropia S* .
- A entropia é uma função de estado.
- Para um sistema, $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$
- se $\Delta S > 0$, a desordem aumenta,
- se $\Delta S < 0$ a ordem aumenta.

Entropia S e a segunda lei da termodinâmica

- A segunda lei da termodinâmica explica a razão dos Processos espontâneos terem um sentido.
- Em qualquer processo espontâneo, a entropia do universo aumenta.

Entropia S e a segunda lei da termodinâmica

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}}$$

a variação de entropia do universo é a soma da variação de entropia do sistema e a variação de entropia da vizinhança.

A entropia não é conservada:

ΔS_{univ} está aumentando.

Entropia S e a 2ª. lei da termodinâmica

Para um *processo reversível*: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$.

Para um *processo espontâneo* (e irreversível): $\Delta S_{\text{univ}} > 0$.

Observe: a 2ª lei afirma que a entropia do universo deve aumentar em um processo espontâneo. É possível que a entropia de um sistema diminua desde que a entropia da vizinhança aumente.

Para um sistema isolado,

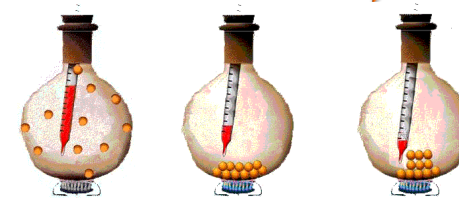
$\Delta S_{\text{sis}} = 0$ para um processo reversível e

$\Delta S_{\text{sis}} > 0$ para um processo espontâneo.

Interpretação molecular da Entropia

Um gás é menos ordenado do que um líquido, que é menos ordenado do que um sólido.

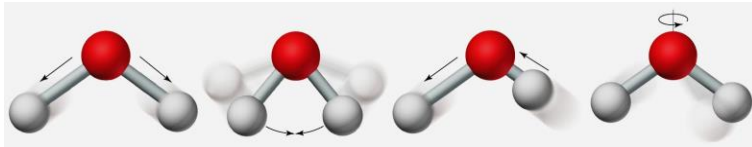
gás < líquido < sólido



Interpretação molecular da Entropia

Existem três modos atômicos de movimento:

- **translação** (o movimento de uma molécula de um ponto no espaço para outro);
- **vibração** (o encurtamento e o alongamento de ligações, incluindo a mudança nos ângulos de ligação);
- **rotação** (o giro de uma molécula em torno de algum eixo).

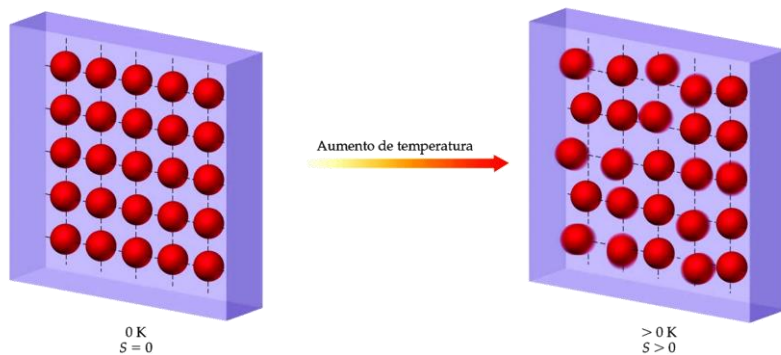


Interpretação molecular da Entropia

- Precisa-se energia para fazer uma molécula sofrer translação, vibração ou rotação.
- Quanto mais energia é estocada na translação, vibração e rotação, maiores são os graus de liberdade e maior é a entropia.

Interpretação molecular da Entropia

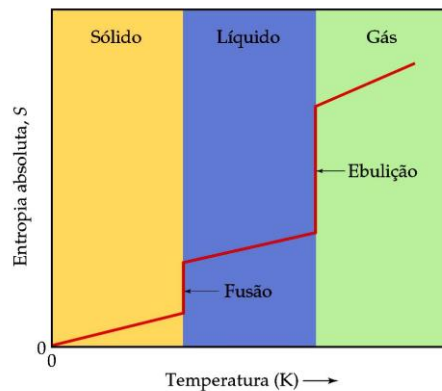
- Em um cristal perfeito a 0 K não há translação, rotação ou vibração de moléculas.
- Consequentemente, esse é um *estado de perfeita ordem*.



Interpretação molecular da Entropia

- Terceira lei de termodinâmica: a entropia de um cristal perfeito a 0 K é zero.
- A entropia varia dramaticamente em uma mudança de fase.
- Ao aquecermos uma substância a partir do zero absoluto, a entropia deve aumentar.
- Se existem duas formas de estado sólido diferentes para uma substância, a entropia aumenta na mudança de fase do estado sólido.

Interpretação molecular da Entropia



- A ebulição corresponde a uma maior variação na entropia do que a fusão.
- A entropia aumenta quando
 - líquidos ou soluções são formados a partir de sólidos,
 - gases são formados a partir de sólidos ou líquidos,
 - o número de moléculas de gás aumenta,
 - a temperatura aumenta.

Variações de entropia nas reações químicas

- A entropia absoluta pode ser determinada a partir de medidas complexas.
- A entropia molar padrão, S° : a entropia de uma substância em seu estado padrão. Similar em conceito ao ΔH° .
- Unidades: J/mol K. Observe as unidades de ΔH : kJ/mol.
- As entropias molares padrão dos elementos não são iguais a zero.

Variações de entropia nas reações químicas

Entropias molares padrão
de algumas substâncias em 298 K

Substância	S° , J/mol K
Gases	
H ₂ (g)	130,7
N ₂ (g)	191,6
O ₂ (g)	205,2
H ₂ O(g)	188,8
NH ₃ (g)	192,5
CH ₃ OH(g)	237,6
C ₆ H ₆ (g)	269,2
Líquidos	
H ₂ O(l)	69,9
CH ₃ OH(l)	126,8
C ₆ H ₆ (l)	172,8
Sólidos	
Li(s)	29,1
Na(s)	51,3
K(s)	64,7
Fe(s)	27,3
FeCl ₃ (s)	142,3
NaCl(s)	72,3

Energia Livre (de Gibbs)

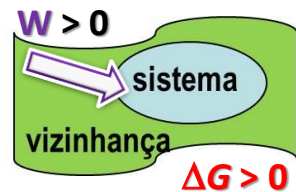
- Para uma reação espontânea, a entropia do universo deve aumentar.
- As reações com valores de ΔH grandes e negativos são espontâneas.
- Como balancear ΔS e ΔH para prever se uma reação é espontânea?
- A energia livre de Gibbs, G , de um estado é: $G = H - TS$
- Para um processo que ocorre a uma temperatura constante:

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

Energia Livre (de Gibbs)

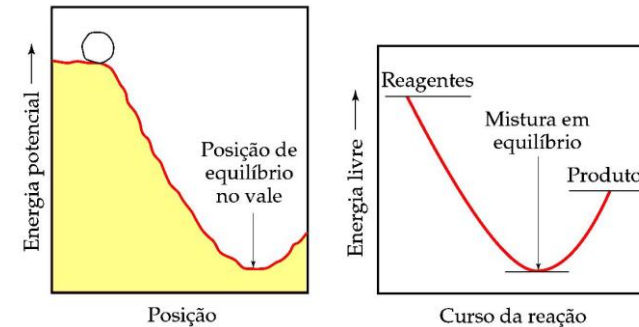
Existem três condições importantes:

- Se $\Delta G < 0$ → a reação direta é **espontânea**.
- Se $\Delta G = 0$ → a reação está em **equilíbrio** e não ocorrerá nenhuma reação líquida.
- Se $\Delta G > 0$ → a reação direta **não é espontânea**.
→ trabalho **W** deve ser fornecido da vizinhança para que a reação ocorra.



Energia livre de Gibbs

Para uma reação, a energia livre dos reagentes diminui para um mínimo (equilíbrio) e então aumenta para a energia livre dos produtos.



Energia livre G (de Gibbs)

Variações de energia ΔG livre padrão

- Podemos arranjar em forma de tabelar as energias livres padrão de formação, ΔG_f° (entalpias padrão de formação).
- Estados padrão são: sólido puro, líquido puro, 1 atm (gás), 1 mol/L de concentração (solução) e $\Delta G^\circ = 0$ para os elementos.
- O ΔG° para um processo é dado por

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{produtos}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{reagentes})$$
- A quantidade de ΔG° para uma reação nos diz se uma mistura de substâncias reagirá espontaneamente para produzir mais reagentes ($\Delta G^\circ > 0$) ou produtos ($\Delta G^\circ < 0$).

Energia livre e temperatura

Considerando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

para $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G$ é sempre < 0
 para $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G$ é sempre > 0 } ΔH e ΔS
 com sinais
 contrários

para $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ para *baixas* T
 para $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ para *altas* T } ΔH e ΔS
 com mesmo
 sinal

Mesmo que uma reação tenha um $\Delta G < 0$, pode ocorrer ***muito lentamente*** para ser observada.

Energia livre e temperatura

Efeito da temperatura na espontaneidade das reações

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reação
-	+	-	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas
+	-	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea
-	-	+	Negativo a baixas T ; positivo a altas T	Espontânea a baixa T ; torna-se não espontânea a altas T
+	+	-	Positivo a baixas T ; negativo a altas T	Não espontânea a baixas T ; torna-se espontânea a altas T

Fatores que favorecem a espontaneidade dos processos

Fatores que favorecem a espontaneidade dos processos		
ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim , $\Delta G < 0$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	sim , se $ T\Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim , se $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	não , $\Delta G > 0$

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

$$\Delta G = 0$$

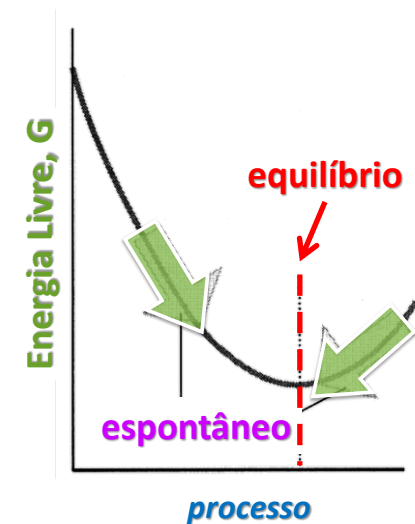
condição de equilíbrio
T e p constantes

A ΔG é uma medida da ΔS total de um sistema e suas vizinhanças em temperatura e pressão constantes;
os processos espontâneos em temperatura e pressão constantes são acompanhados por uma diminuição de ΔG .

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

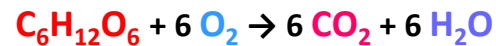
condição de equilíbrio
T e p constantes:

$$\Delta G = 0$$



Respiração e Fotossíntese (aulas passadas)

equação química para a *respiração*



$$\Delta G = -686 \text{ kcal}$$

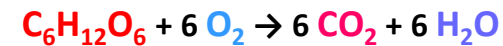
equação química para a *fotossíntese*



$$\Delta G = +686 \text{ kcal}$$

Respiração e Fotossíntese (aula passada)

equação química para a *respiração*



valor teórico máximo de energia que pode ser produzida pela combustão de um mol de glicose

$$\Delta G = -686 \text{ kcal}$$

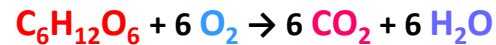
equação química para a *fotossíntese*



$$\Delta G = +686 \text{ kcal}$$

Respiração e Fotossíntese (aula passada)

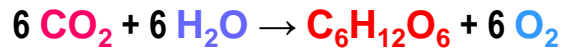
equação química para a **respiração**



processo espontâneo

$$\Delta G < 0$$

equação química para a **fotossíntese**



processo não-espontâneo

$$\Delta G > 0$$

Energia livre e constante de equilíbrio

ΔG° e K (constante de equilíbrio) se aplicam às condições padrão.

No equilíbrio $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

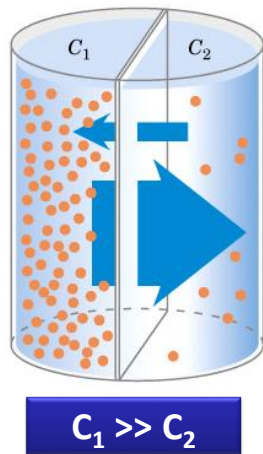
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Se $\Delta G^\circ < 0$, logo $K > 1$

Se $\Delta G^\circ = 0$, logo $K = 1$

Se $\Delta G^\circ > 0$, logo $K < 1$

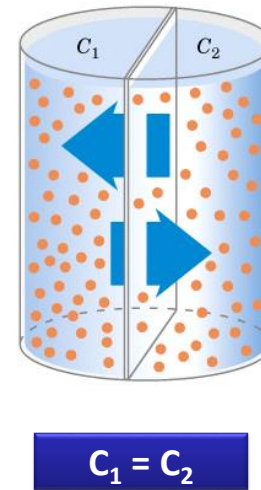
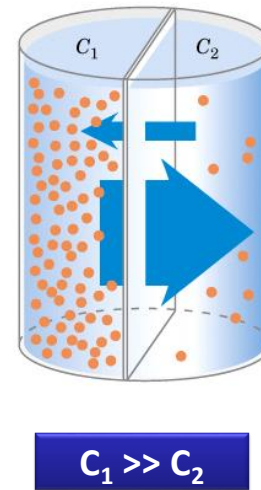
Concentração



o movimento
das partículas
pára?

quando pára?

Concentração

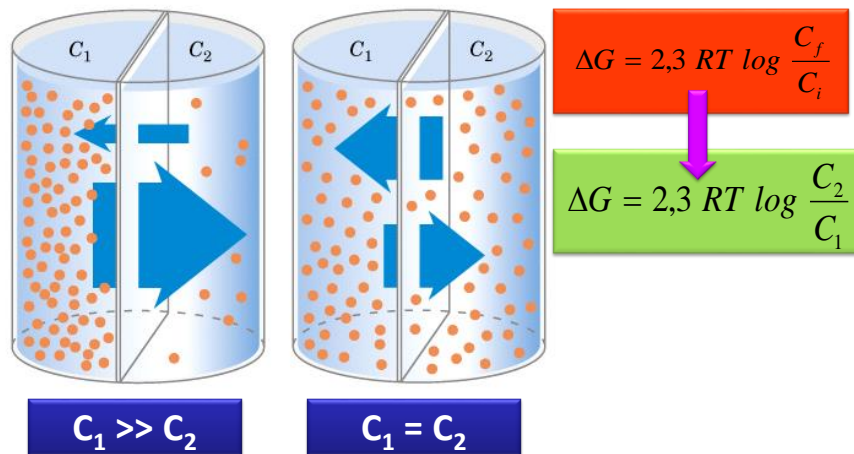


o movimento
das partículas
parou?

não

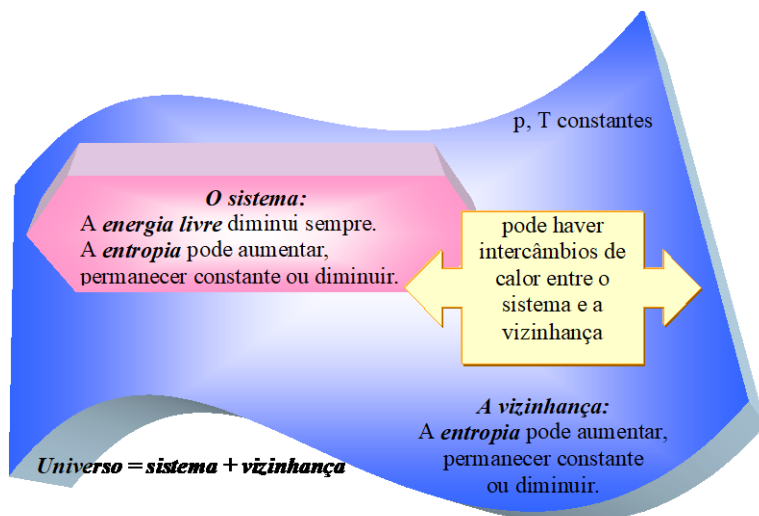
equilíbrio
dinâmico

Concentração



Energia Livre em Sistemas biológicos

Como a maior parte das reações de interesse biológico ocorrem à temperatura, pressão e volume constantes, e como as variações de energia livre se medem com facilidade, o sentido das reações bioquímicas bem como seu ponto de equilíbrio, podem ser previstas a partir das variações de energia livre ao invés de fazer uso das variações de entropia.



Primeira Lei da Termodinâmica: A *energia total* do universo permanece constante.
Segunda Lei da Termodinâmica: A *entropia* do universo aumenta sempre.

Ignes
Caracelli



Física

096059-A-FISICA PARA BIOTECNOLOGIA 1

Ignes
Caracelli

167

Livros Consultados

TIPLER, Paul Allen, 1933-; MOSCA, Gene. Física para cientistas e engenheiros. [Physics for scientists and engineers]. Fernando Ribeiro da Silva (Trad.); Gisele Maria Ribeiro Vieira (Trad.). 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. v.1. 793 p. ISBN 85-216-1462-4.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. [Chemical principles: the quest for insight]. Ignez Caracelli (Trad.). São Paulo: Bookman, 2002. 914 p. ISBN 85-7307-739-5.

HEWITT, Paul G.. Física conceitual. [Conceptual physics]. Trieste Freire Ricci (Trad.); Paul G. Hewitt (Ilust.). 9 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 685 p. ISBN 85-363-0040-x.

LEHNINGER, Albert Lester 1917-. Bioenergetics: the molecular basis of biological energy transformations. 2 ed. Menlo Park: W.A. Benjamin, c1971. 245 p.

BROWN, Theodore L., 1928- et al. Química: a ciência central. [Chemistry - the central science]. Robson Matos (Trad.). 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p. : il..

Notas gerais: 1ª reimp. em 2007. ISBN 8587918427.



Física

096059-A-FISICA PARA BIOTECNOLOGIA 1

Ignes
Caracelli

168