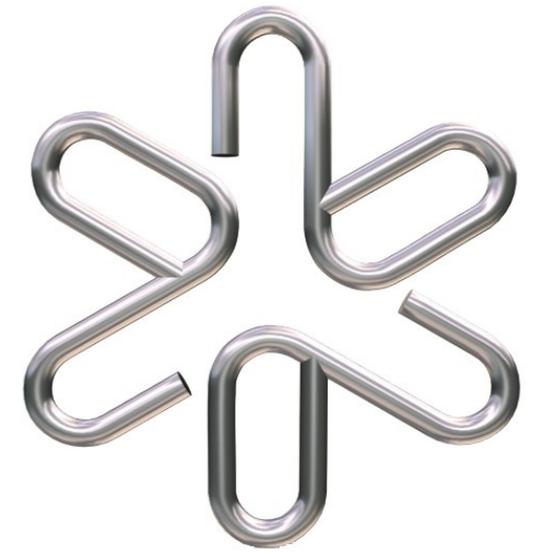


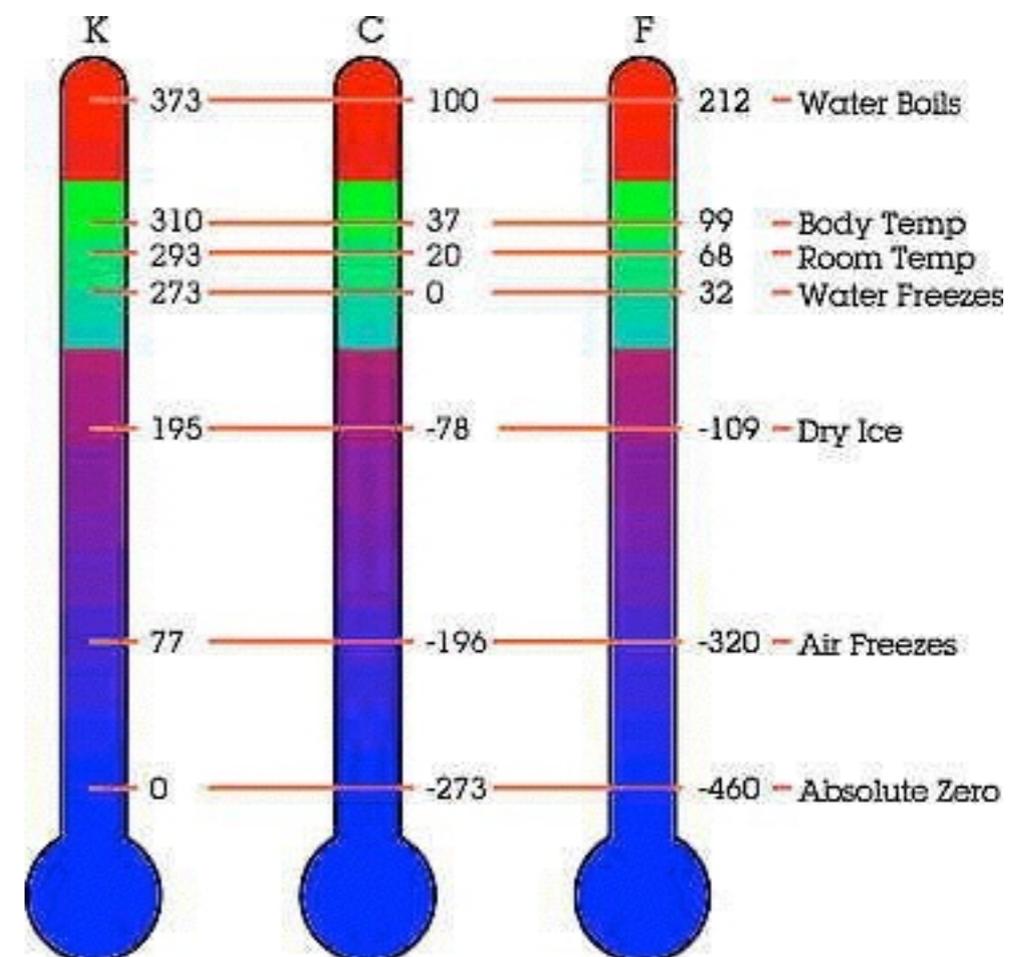
Física do Corpo Humano (4300325)



Prof. Adriano Mesquita Alencar
Dep. Física Geral
Instituto de Física da USP

B01

Temperatura
Aula 5 e 1/2 da 6

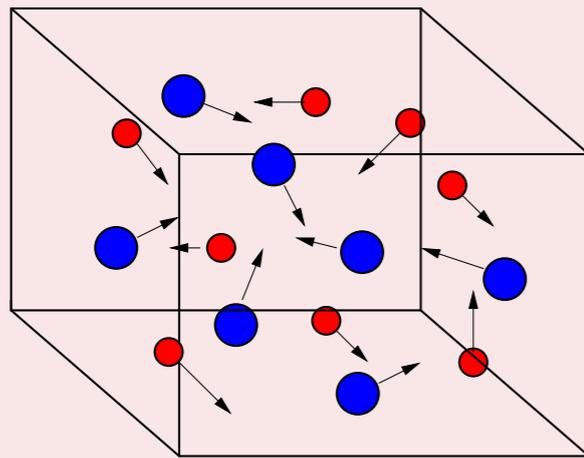


1. Existem em torno de uma centena de átomos
2. Cada átomo possui suas características particulares (Massa molar etc)
3. De forma similar, cada molécula de um dado componente químico também possui suas características próprias
4. Por exemplo, CO₂ sempre terá a mesma composição, mesma massa e arranjo espacial
5. É possível existir mais de uma arranjo possível para um mesmo grupo de átomos, levando a moléculas distintas (isômeros)
6. Cada molécula possui um quantidade de energia interna bem definida, residente na ligação entre os átomos
7. Em geral, moléculas preferem as reações com liberação de energia (exotérmica), do que as endotérmicas.
8. Energia de ativação

Energia Interna de um Gás

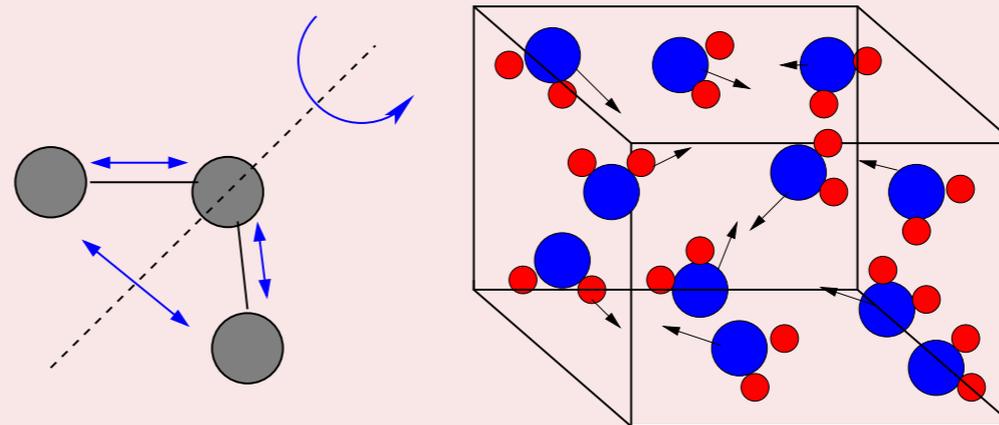
Gás monoatômico

- Cinética unicamente translacional
- átomos tipo “bolas de sinuca”



Gás poliatômico

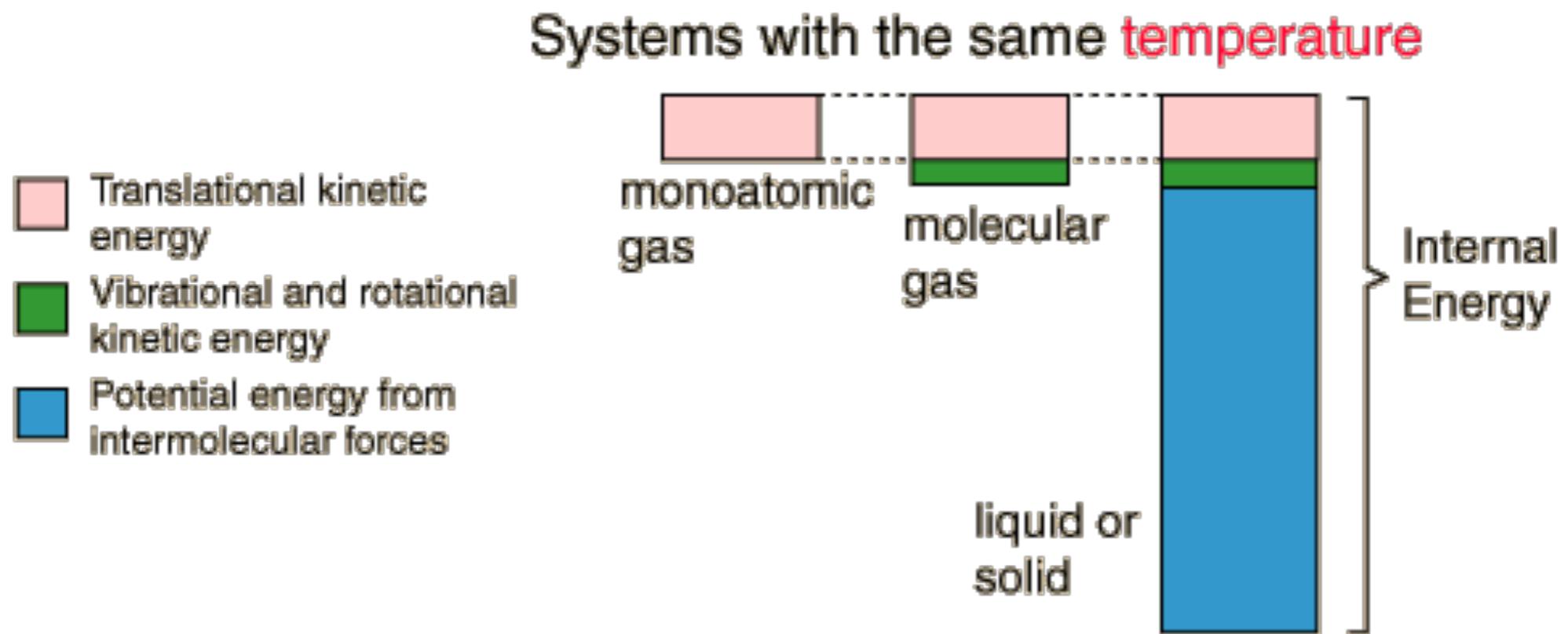
- adiciona energia rotacional
- adiciona energia vibracional



Líquidos e Sólidos

adiciona forças atrativas intermoleculares

Energia Interna de um Gás



Energia Interna de um Gás

O que determina a direção espontânea das mudanças?

Tendência a minimizar a energia, U

Tendência a maximizar a entropia, S

Essas duas tendências podem ser resumidas matematicamente:

Energia Livre de Helmholtz

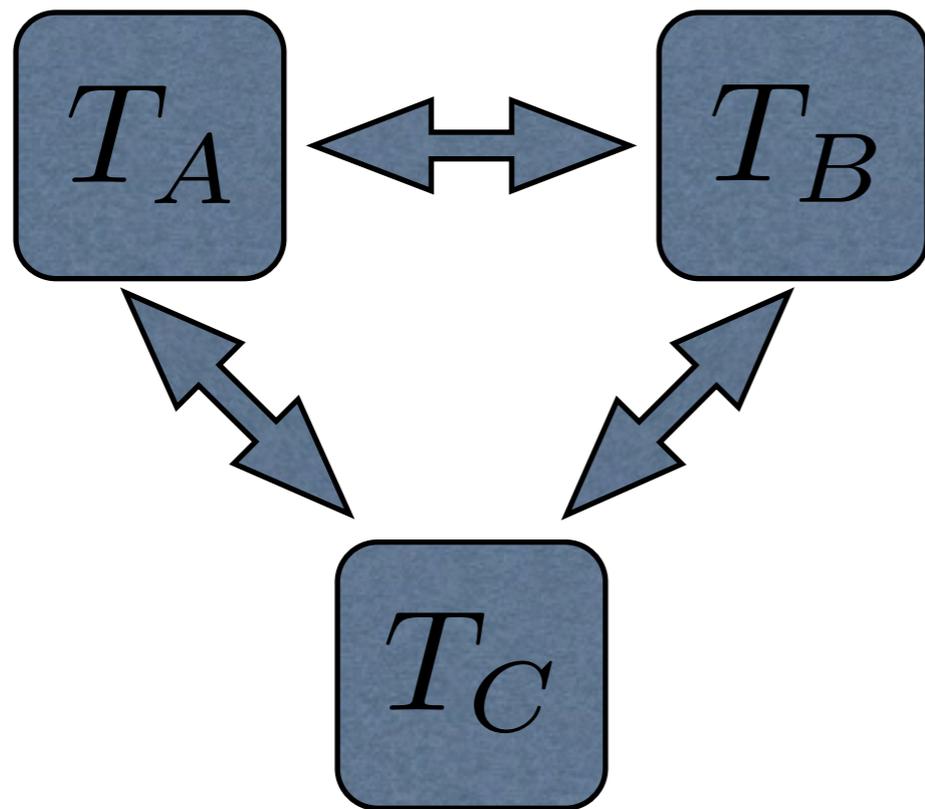
$$H = U - TS$$

Vamos começar pelo começo...

Energia Livre

- A vida é possível porque uma rede complexa de reações químicas que interagem entre si ocorre em cada célula.
- Enzimas podem catalisar apenas as reações termodinamicamente possíveis.
- A diferença total de **energia livre** durante um grupo de reações químicas determina se uma sequência de reações ocorrerem.

Lei Zero da Termodinâmica



Se: $T_A = T_C$

e: $T_B = T_C$

Então: $T_A = T_B$

Primeira Lei da Termodinâmica

- Conservação: Energia pode ser alterada de uma forma para outra, mas em todas as transformações nenhuma energia é criada ou destruída.
- Lei empírica na natureza, não pode ser provada a partir de princípios básicos. Até os dias de hoje, nunca foi violada.

Energia Interna, U

- Da mesma forma que calor q , energia interna U e trabalho w é medido em Joules ou calorias
- U é a energia armazenada dentro de um sistema, energias que podem ser modificada por um processo químico (translacional, rotacional, vibracional, ligação e energias não ligantes). Aqui, retiramos energia nuclear etc.

$$J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2} = N \cdot m^2 = Pa \cdot m^3 = W \cdot s$$

Energia Interna, U

- A energia livre define a energia de uma substância na ausência de efeitos externos.
- U é uma propriedade **extensiva** da substância, **depende de seu tamanho**.
- U é uma quantidade termodinâmica chamada função de estado. U pode ser representado por uma função matemática e depende apenas do estado do sistema (temperatura, pressão ...)
- U não é medido diretamente, apenas suas mudanças (independente do caminho):

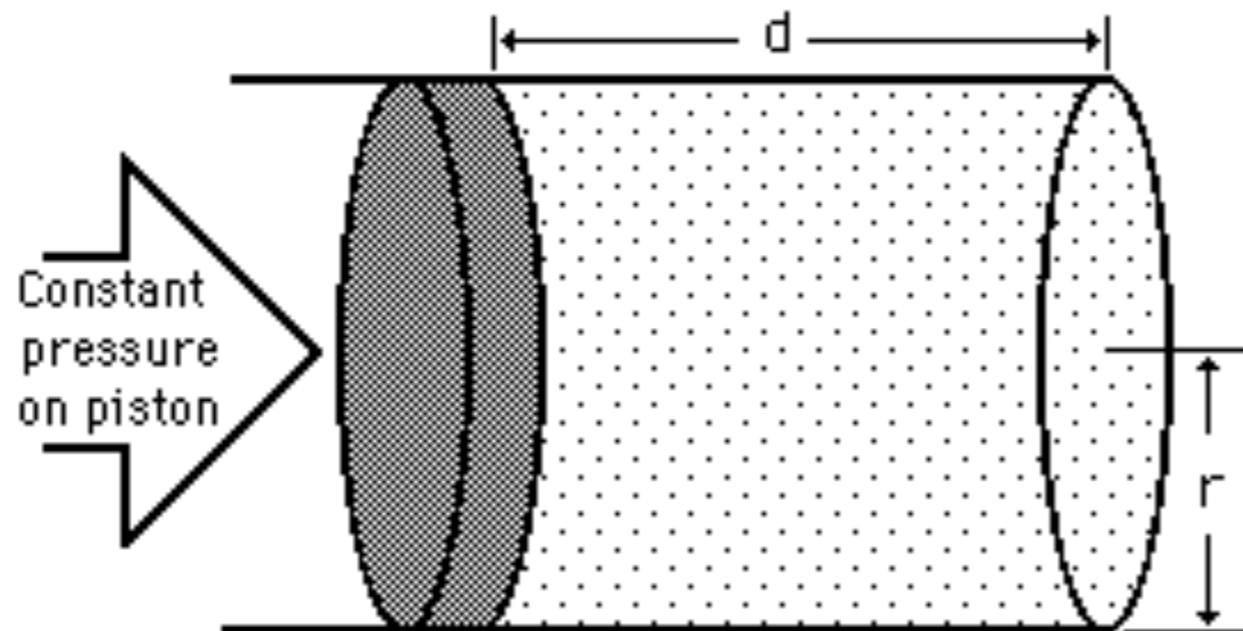
$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Trabalho, w

- Trabalho se assemelha a calor: quando calor é adicionado ao sistema: $\Delta U > 0$
- Quando trabalho é realizado sobre o sistema, por exemplo comprimindo o volume de um gás: $\Delta U > 0$
- Ambos, q e w são formas de energia transferida através das fronteiras do sistema.
- diferentemente de U , q e w são funções do caminho.

Trabalho, w

Trabalho é realizado sobre o sistema



O Sistema realiza trabalho quando o mesmo empurra a vizinhança

Para uma força constante:

$$w = \vec{F} \cdot \vec{d}$$

Usando a definição de pressão:

$$w = \frac{\vec{F}}{A} (A\vec{d}) = P\Delta V$$

ou

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Trabalho, w

Energia térmica de uma coleção de objetos é proporcional a temperatura absoluta T .

Em um sistema fechado, a cada unidade de tempo, partícula colidem na parede (pressão P)

Mantendo o mesmo volume V e aumentando o número de partículas n , mais partículas colidem

$$P = nR \frac{T}{V}$$

Trabalho, w

O momentum de uma partícula: $\vec{p} = m\vec{v}$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

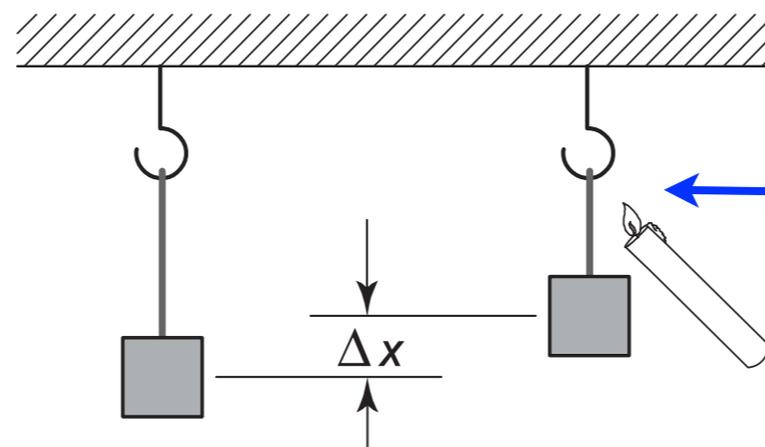
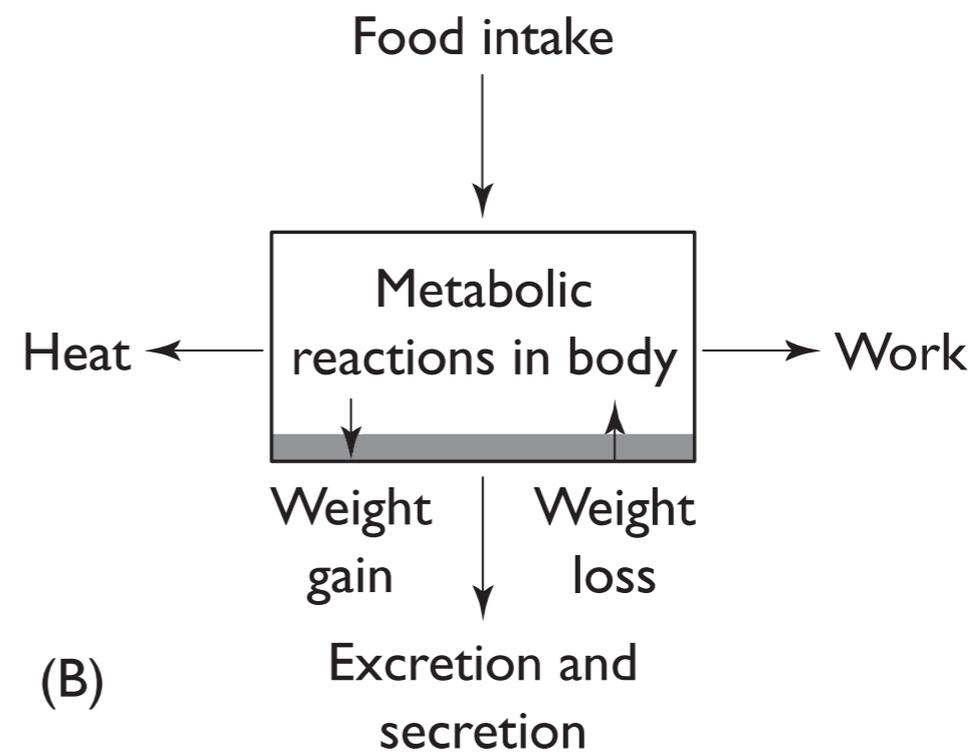
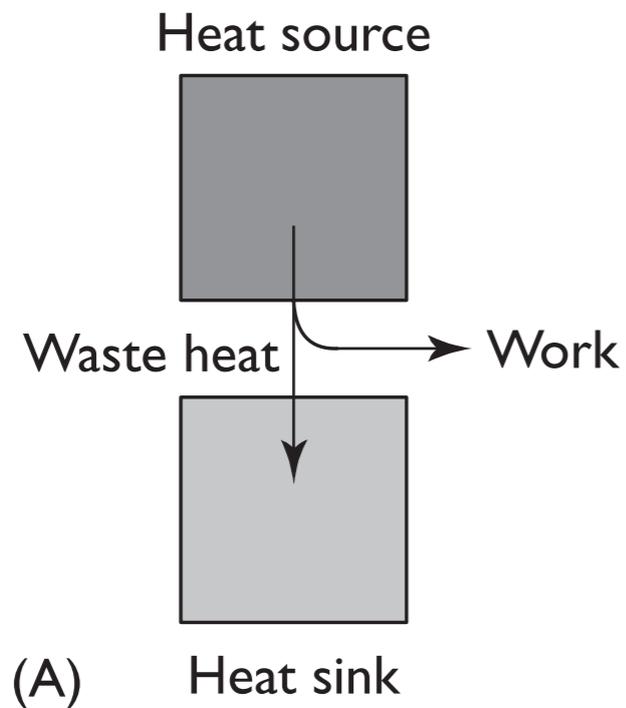
No equilíbrio térmico: $E_k \propto T$

$$\frac{p^2}{m} \propto T$$

$$p \propto (Tm)^{1/2}$$

Em uma mistura de gases, moléculas pesadas possuem um momento médio maior

Trabalho, w



Parte do
calor realiza
trabalho

Trabalho, w

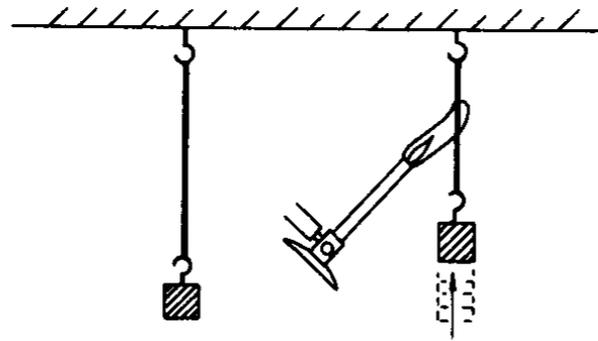


Fig. 44-1. The heated rubber band.

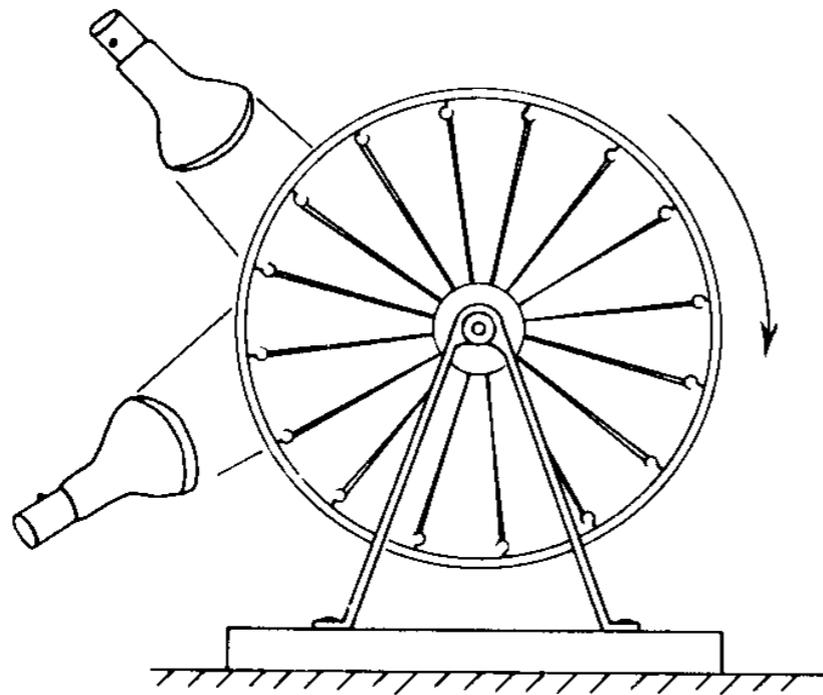


Fig. 44-2. The rubber-band heat engine.

“A agitação térmica das moléculas nas laterais das cadeias das fibras de borracha tendem a deformar as cadeias tornando-as mais curtas”
Feynman Lectures on Physics

Primeira Lei !!!

$$\Delta U = q + w$$

Convenção de sinais de Calor e Trabalho	
Calor é transferido para o sistema	$q > 0$
Calor é transferido para a vizinhança	$q < 0$
O sistema expande contra uma pressão externa	$w < 0$
O sistema é comprimido por causa de uma pressão externa	$w > 0$

Se um sistema realiza trabalho w na sua vizinhança, faz uma contribuição negativa a ΔU

Energia de Gibbs (Energia Disponível)

- Energia de Gibbs é um potencial termodinâmico que quantifica a possibilidade útil de trabalho de um sistema termodinâmico a temperatura e pressão constante. Similar ao potencial mecânico realizar trabalho.
- A energia livre de Gibbs é a quantidade máxima de trabalho não-expansão, que pode ser extraído a partir de um sistema fechado, o máximo só pode ser alcançado num processo completamente reversível.
- Energia de Gibbs é também o potencial químico que é minimizada quando o sistema atinge o equilíbrio a temperatura e pressão constante.

Entalpia, H

- ΔH descreve uma mudança nos constituintes de um sistema termodinâmicos quando sofre uma transformação ou reação química:
- Em uma transição de fase, a mudança da entalpia é igual ao calor latente de fusão por exemplo:

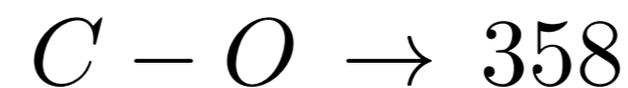
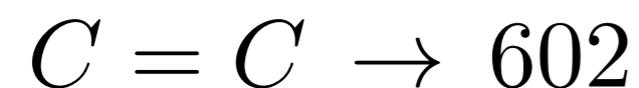
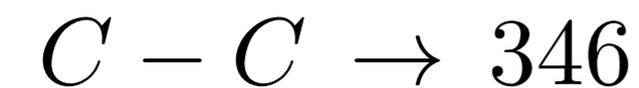
$$\Delta H|_p = q|_p$$

Transformação	Calor Molar	
Sólido \rightarrow Líquido	de derretimento	$\Delta H _{\text{fusão}} = -\Delta H _{\text{solidificação}}$
Líquido \rightarrow Gás	de vaporização	$\Delta H _{\text{vaporização}} = -\Delta H _{\text{condensação}}$
Sólido \rightarrow Gás	de sublimação	$\Delta H _{\text{sublimação}} = -\Delta H _{\text{condensação}}$

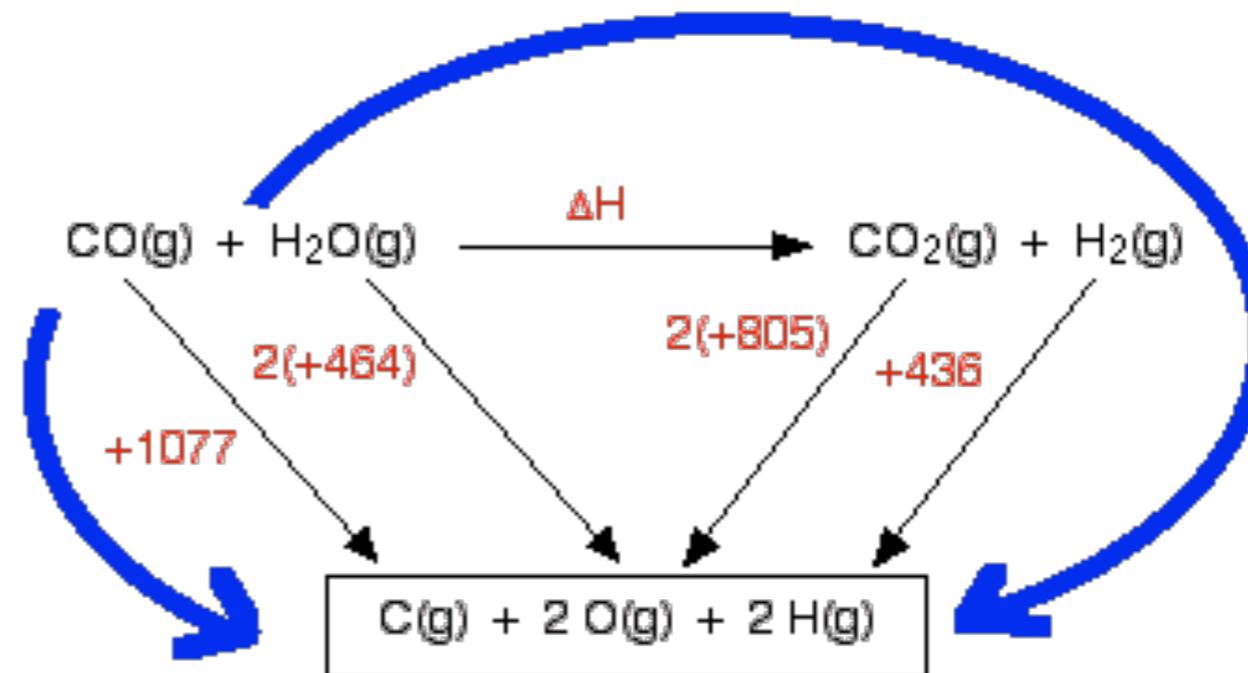
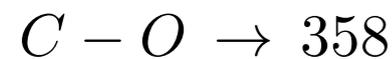
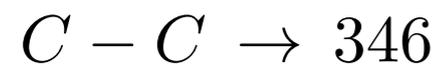
Entalpia, H

A Entalpia padrão por mol de um componente é definido como sendo a entalpia da formação de 1 mol do componente a 1 atm a partir dos seus elementos no estado padrão.

Uma possibilidade desse cálculo é via energia de dissociação de ligações (kJ/mol):



Entalpia, H

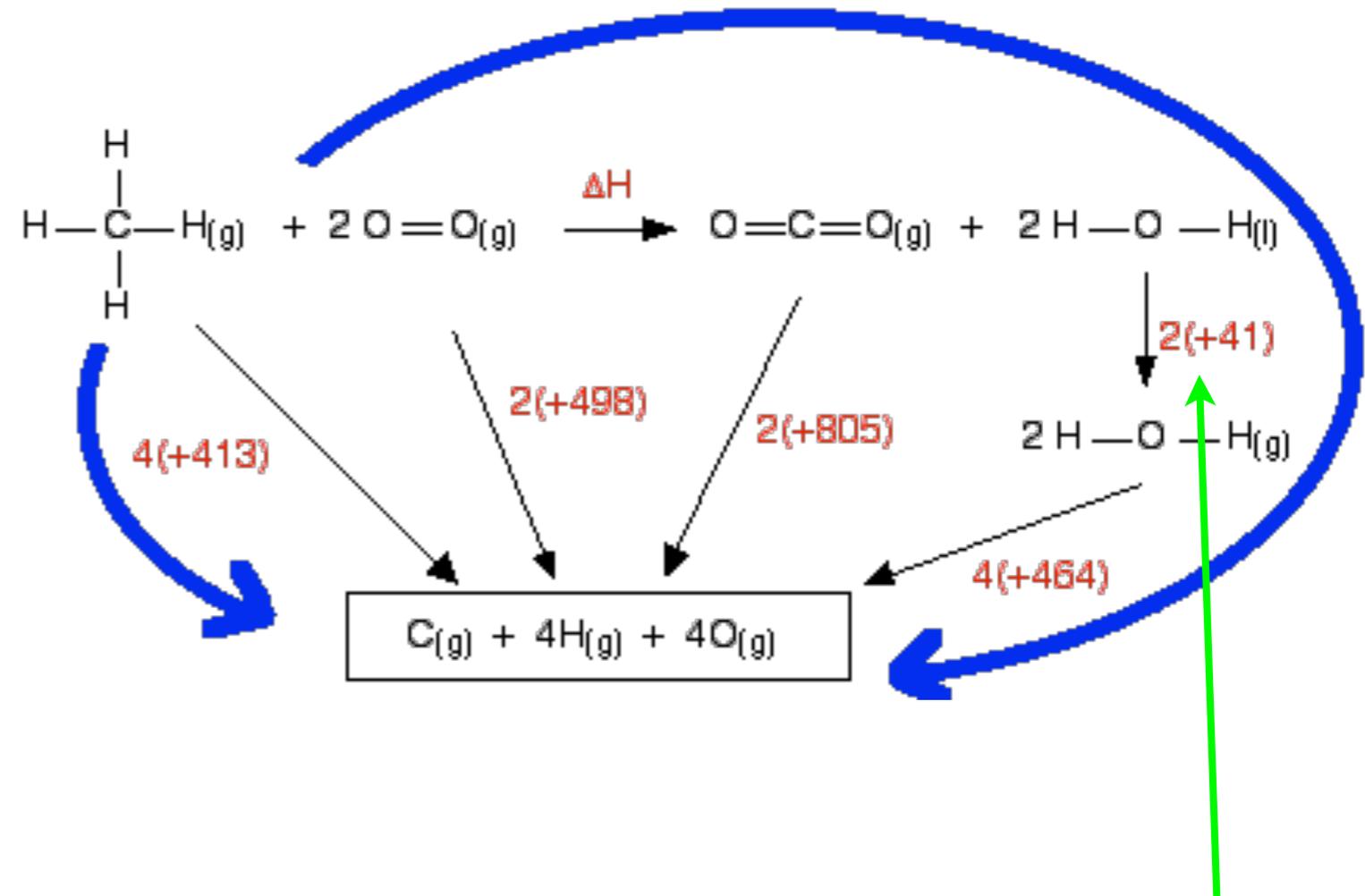
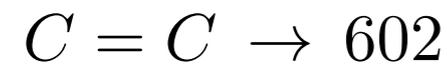
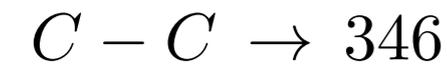


$$\Delta H + 2(805) + 436 = 1077 + 2(464)$$

$$\Delta H = 1077 + 2(464) - 2(805) - 436$$

$$\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Entalpia, H



Note que existe a necessidade de converter água líquida em vapor

$$\Delta H + 2(805) + 2(41) + 4(464) = 4(413) + 2(498)$$

$$\Delta H = 4(413) + 2(498) - 2(805) - 2(41) - 4(464)$$

$$\Delta H = -900 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Entalpia, H

- H é a medida da energia total de um sistema termodinâmico: energia interna (potenciais termodinâmicos), volume e pressão.
- H é um dos componentes da Energia Livre de Gibbs (ou Entalpia livre). Conceito introduzido por Gibbs em 1875, “*a heat function for constant pressure*”.
- A entalpia é o calor absorvido por um sistema a uma pressão constante. Vamos supor que estamos trabalhando sob pressão constante:

$$q|_p = \Delta U - w$$

Quando a pressão é constante e o sistema

expande do estado 1 para o estado 2: $w = -p_{\text{ext}}\Delta V$

$$q|_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

Entalpia, H

$$\begin{aligned}q|_p &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \\ &= \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

A quantidade a direita é a quantidade de calor que foi trocada a pressão constante, é uma **função de estado** chamado de entalpia:

$$H = U + pV$$

Apesar de w depender do caminho $w = -p_{\text{ext}}\Delta V$

U , p e V separadamente são funções de estado

Quando a entalpia varia muito lentamente

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(U + pV) \\ &= \Delta U + \Delta(pV) \\ &= \Delta U + p\Delta V + V\Delta p\end{aligned}$$

Se p é constante

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + p\Delta V + V(\Delta p = 0) \\ &= (\Delta U = q + w) + p\Delta V \\ &= q|_p + (w = -p\Delta V) + p\Delta V \\ &= q|_p\end{aligned}$$

H é um componente da função de estado energia livre de Gibbs, G , no qual se prevê a direção de alteração espontânea por um processo a pressão e temperatura constante - as restrições experimentais preferidas do cientista biológica.

Entalpia, H

Se em um processo termodinâmico

$$\Delta V \approx 0$$

(reação em solução em que gás não é produzido nem consumido), então

$$\Delta U \approx q|_p \approx \Delta H$$

Numero de mols de gás que mudaram na reação

Exemplo:

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$= \Delta U + \Delta(nRT)$$

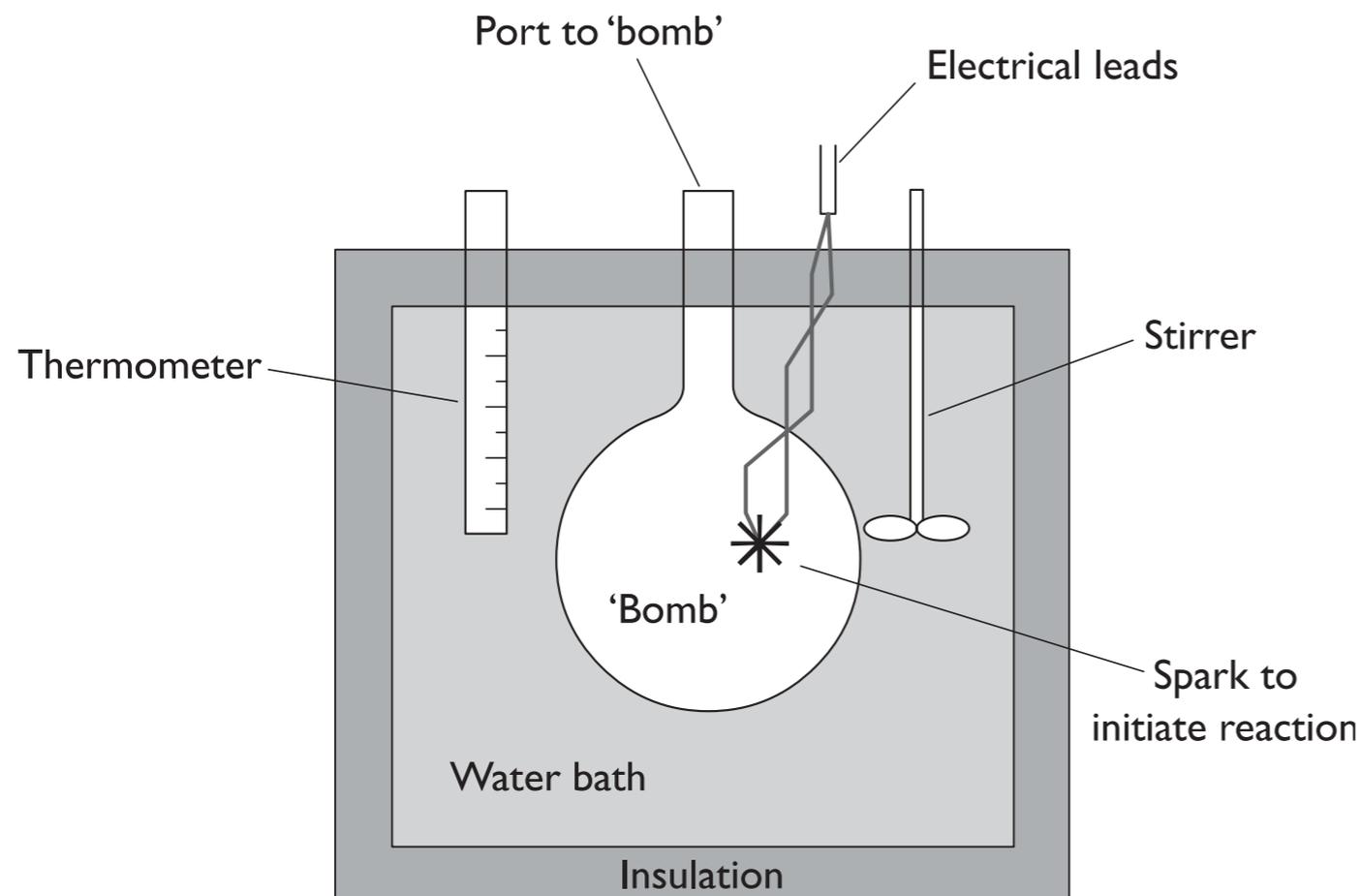
$$= \Delta U + RT\Delta n$$

T constante

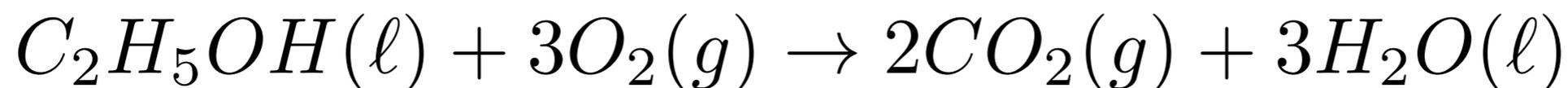
Entalpia, H

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

R , é uma constante universal, 8.3145 J/K mol



Em um experimento dessa bomba de calorímetro com Etanol, a 298K e volume constante, 1368 kJ/mol de calor é liberado

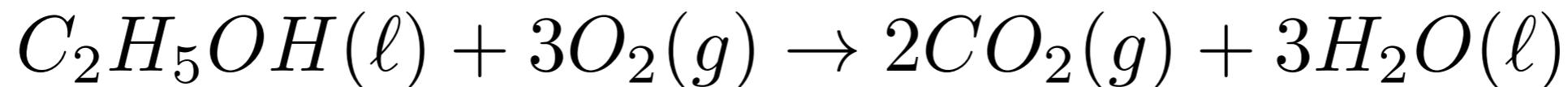


Entalpia, H

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Delta H = \Delta U + 298 \cdot 8.3145\Delta n$$

$$\Delta H = \Delta U + 2478\Delta n$$



$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$\Delta H = -1368000 - 2478 \quad (\text{J/mol})$$

Se a variação de entalpia é negativo o processo é **exotérmico**. Caso contrario o processo é **endotérmico**

Entalpia, H

Tabelas de oxidação, obtidas através de métodos como o calorímetro são utilizadas por físicos, bioquímicos e nutricionistas.

Podemos usar equipamentos como o calorímetro para investigar o que acontece no nosso corpo