



Termodinâmica

Aulas 18-22



Energia

Sistema: parte do universo em estudo

Vizinhança: o restante

Universo: Sistema + Vizinhança

$$E_{\text{universo}} = E_{\text{sistema}} + E_{\text{vizinhança}}$$

Um sistema pode ser aberto, fechado ou isolado:



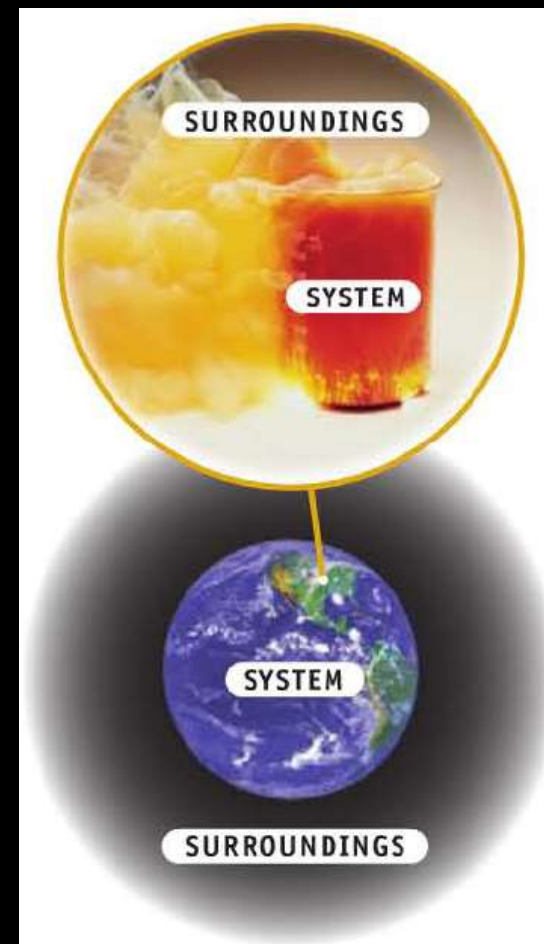
Aberto



Fechado



Isolado





Energia

- *Capacidade de gerar trabalho*
- *Duas categorias energia cinética (movimento) energia potencial (resulta da posição)*
- *Os químicos associam a energia térmica à energia cinética das moléculas.*
- *Energia térmica está associada á transferência de calor entre um objecto mais quente e outro mais frio.*
- *Como podemos determinar se uma reacção ou processo físico ocorra espontaneamente, isto é, sem intervenção externa.*



Energia

Unidade SI para energia é o “Joule” - (em homenagem ao cientista inglês James Joule (1818- 1889))

“energia transferida como calor para aumentar 1 g de H_2O pura de 14,5 a 15,5°C”

Ex: considere uma massa de 2kg se movendo a 1 m s^{-1}

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

Obs: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal}$

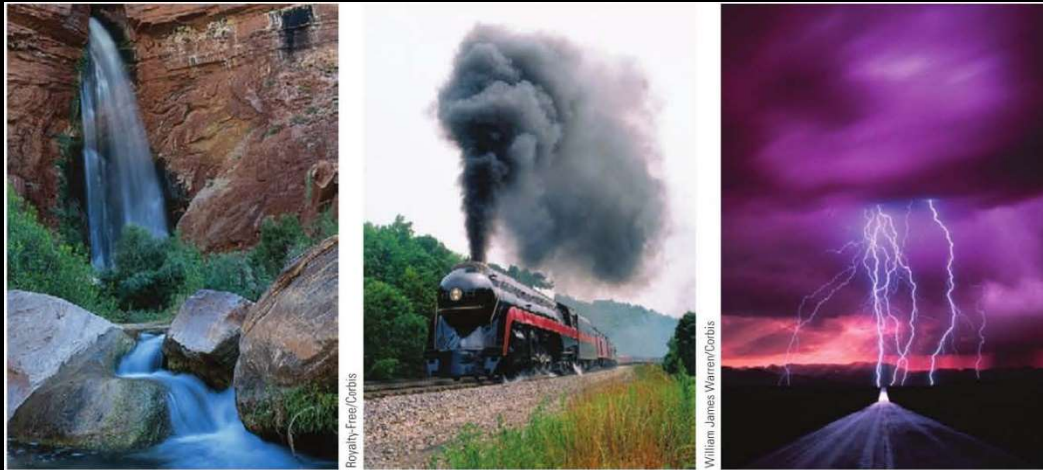
Energia

Energia cinética:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2$$

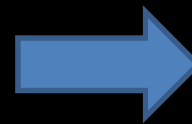
Energia potencial:

$$E_p = \dots$$



- eletrostática
- eletromagnética
- gravitacional
- química
- ...

$$\text{Energia total} = E_c + E_p$$



Energia interna
(U)



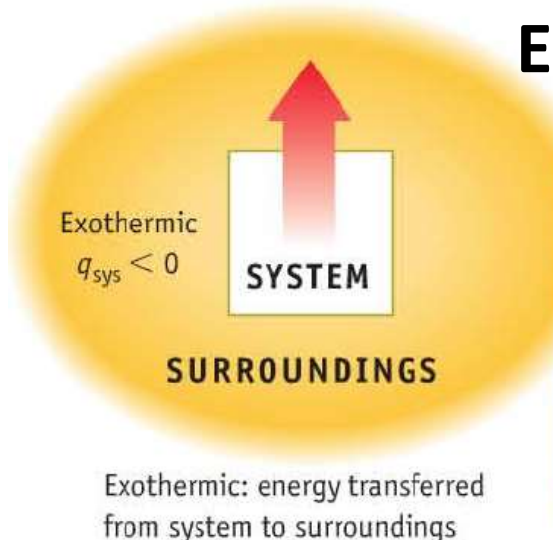
Energia

- *Capacidade de gerar trabalho*
- *Duas categorias energia cinética (movimento) **energia potencial** (resulta da posição)*
- *Os químicos associam a energia térmica à energia cinética das moléculas.*
- *Energia térmica está associada á transferência de calor entre um objecto mais quente e outro mais frio.*

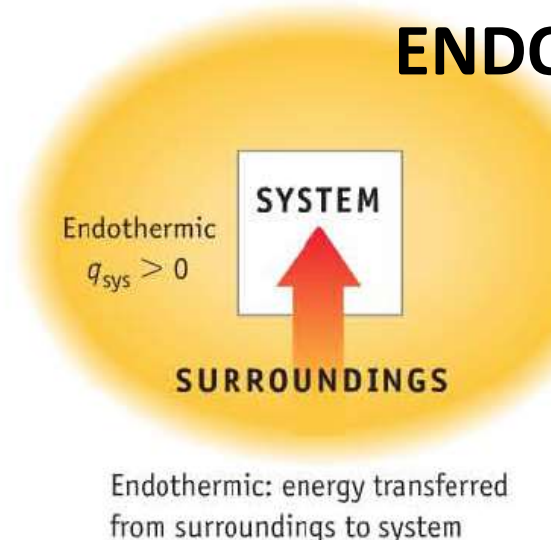
Sistema, Vizinhança e Universo

$$\Delta E_{\text{sistema}} = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E_{\text{produtos}} - E_{\text{reagentes}}$$

EXOTÉRMICO



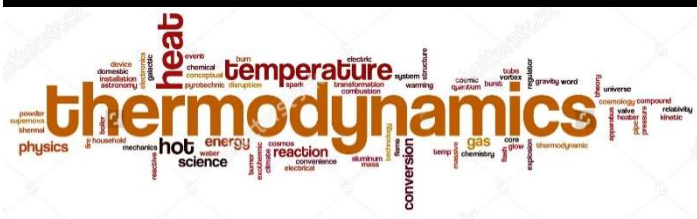
ENDOTÉRMICO



Primeira Lei da Termodinâmica (lei da conservação da energia)

A energia não pode ser criada ou destruída
Energia total do universo é constante

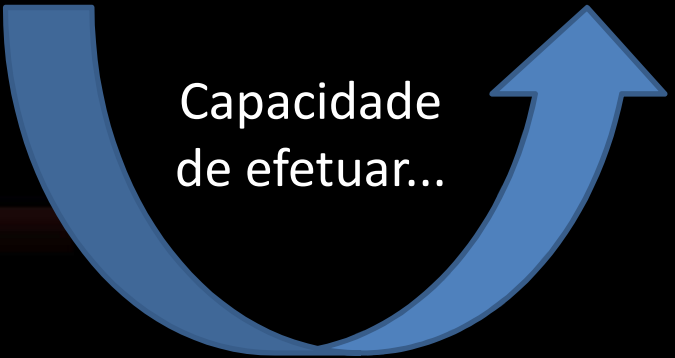
$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{vizinhança}} = 0$$



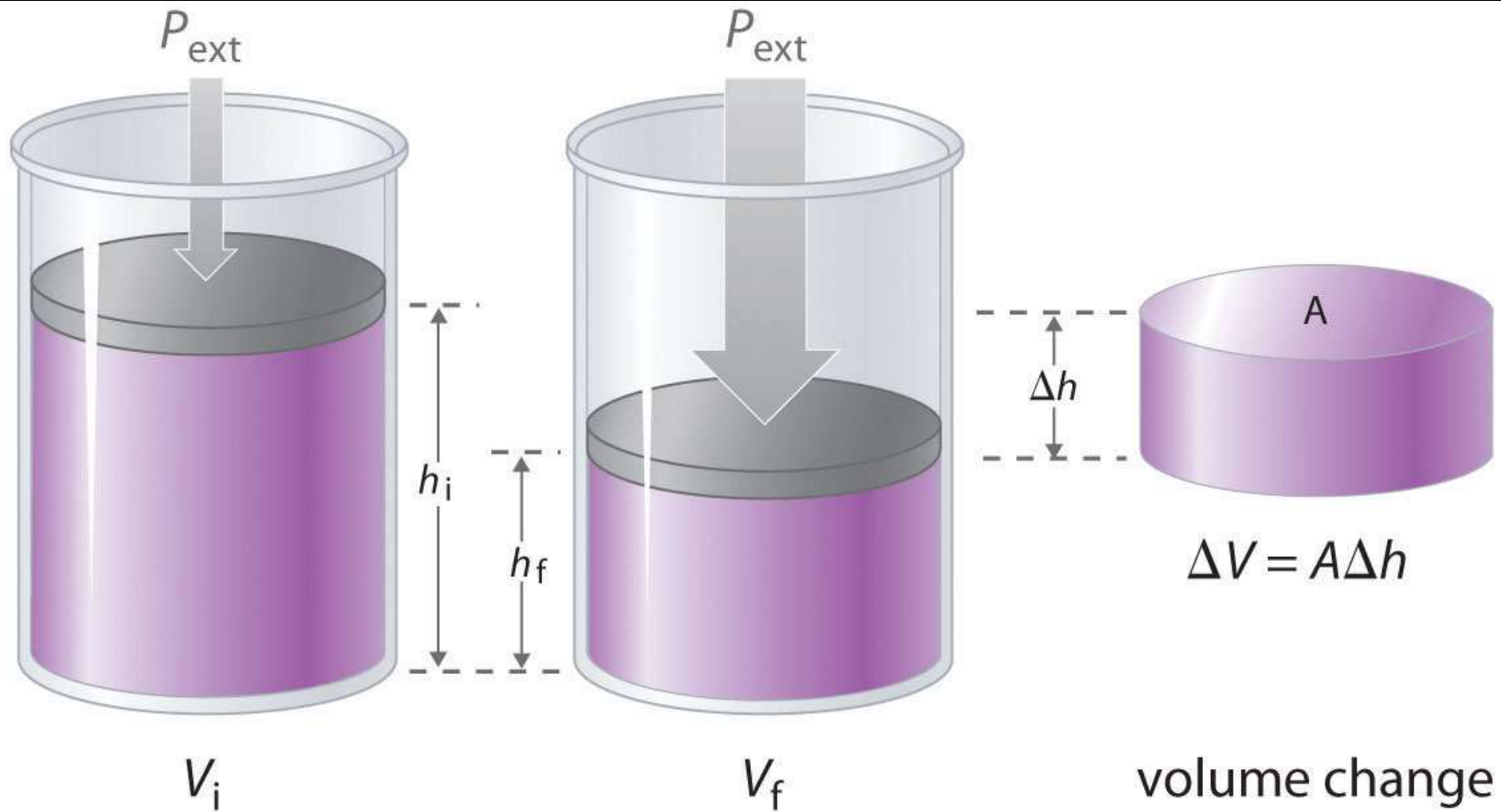
SISTEMA

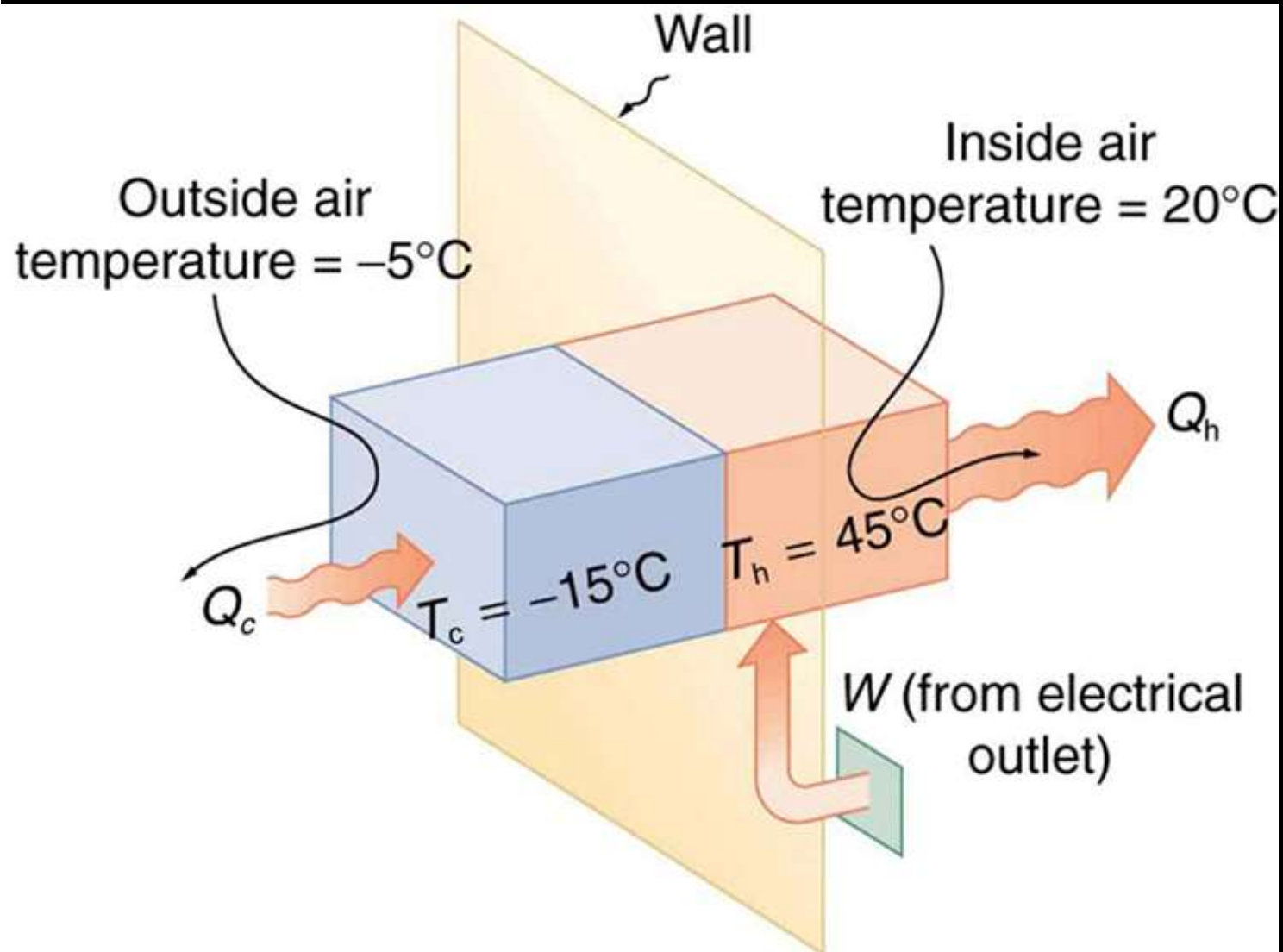
ENERGIA

TRABALHO

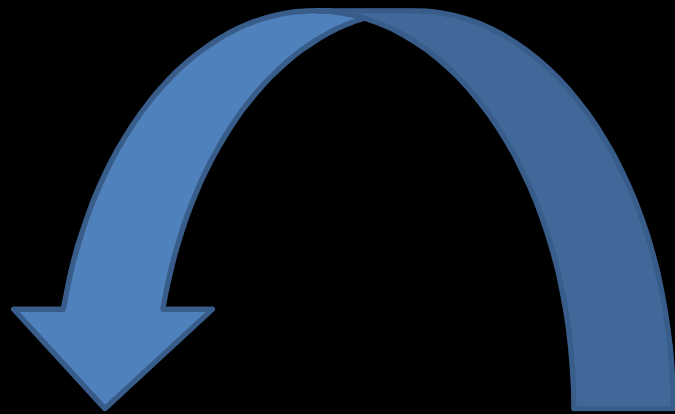


Capacidade
de efetuar...





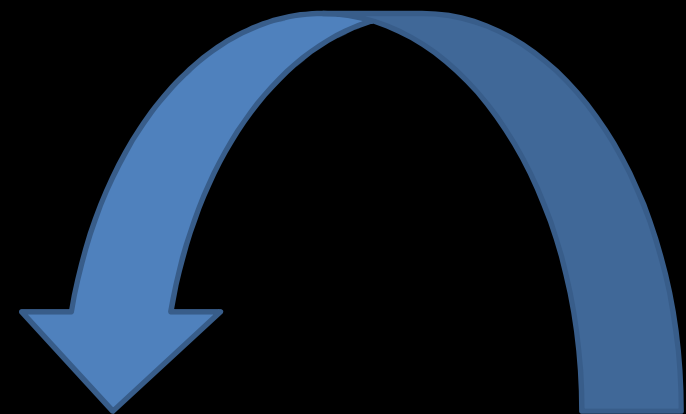
Fronteira
diatérmica
vs
Fronteira
adiabática -
não permite
transferência
de calor



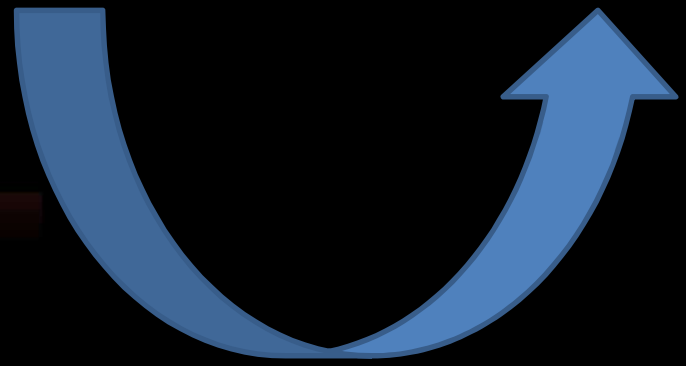
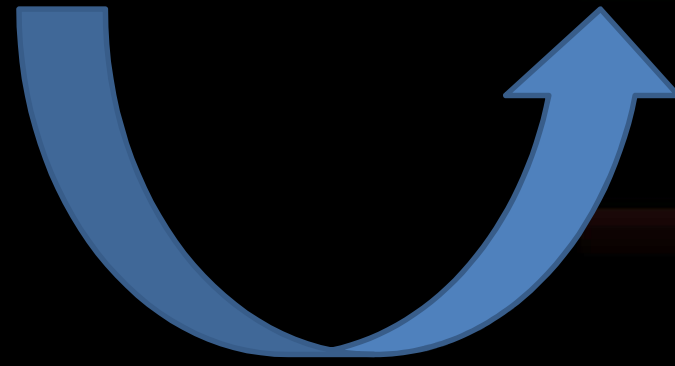
CALOR



SISTEMA
ENERGIA

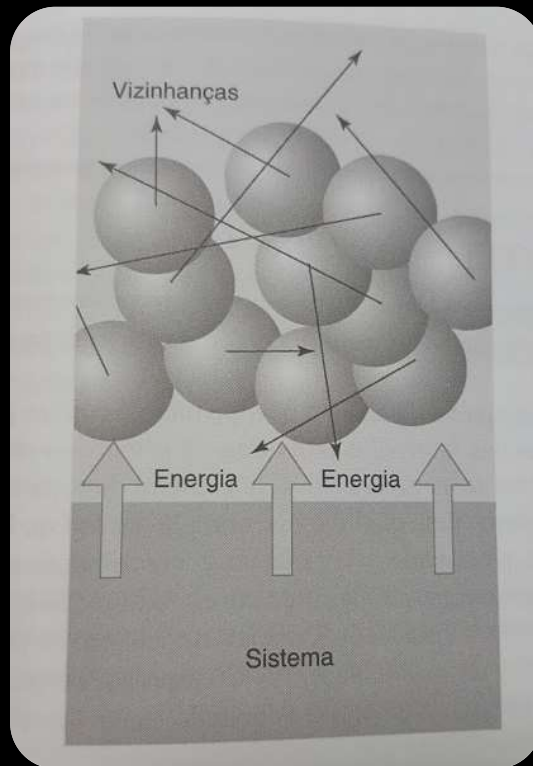


TRABALHO



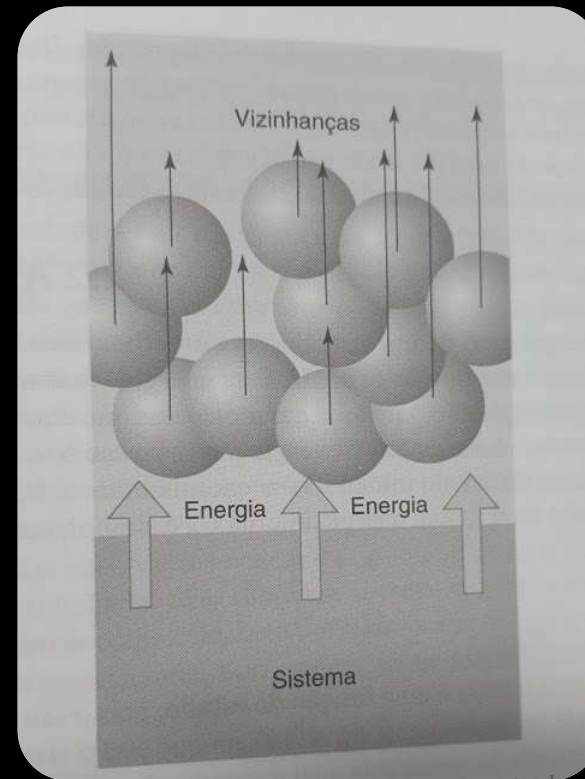
Do Ponto de vista Molecular

**Moviment
o caótico
dos átomos
das
vizinhanças**



CALOR

**Movimento
ordenado**



TRABALHO

1ª Lei da termodinâmica

Energia interna - é a energia total de um sistema sendo que é a soma de todas as energias cinéticas do sistema

A **energia interna** é uma função de estado pois depende do estado em que o sistema está e não da forma como o sistema chegou até esse estado

Que a **alteração** de qualquer variável do estado (P,T,V) faz com que ocorra uma **variação da energia interna**

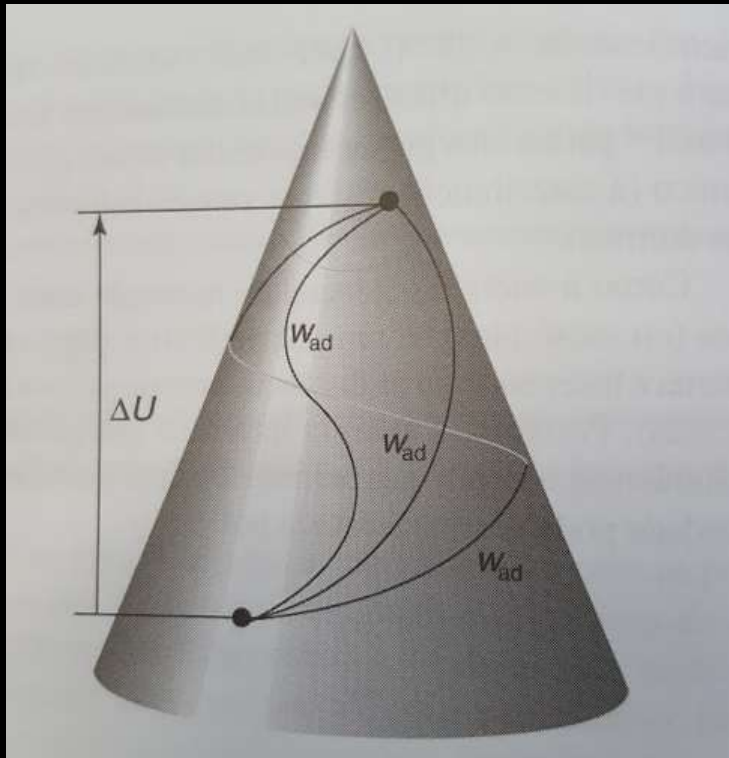
A energia interna é uma **propriedade extensiva** - são as propriedades de um sistema que dependem da massa da amostra

Calor e o **trabalho** são maneiras equivalentes de alterar a energia do sistema.

$$\Delta U = q + W$$

$$\Delta U = q + W$$

Sistema adiabático



Adiabático - "grego *adiabatos* (impenetrável), sistema isolado de quaisquer trocas de calor ou matéria com um meio externo".

E no caso de o sistema não ser adiabático?

De haver trocas de calor com a vizinhança?



Resumo

Energia interna - é a energia total de um sistema sendo que é a soma de todas as energias cinéticas do sistema

A **energia interna** é uma função de estado pois depende do estado em que o sistema está e não da forma como o sistema chegou até esse estado

Que a **alteração** de qualquer variável do estado (P,T,V) faz com que ocorra uma **variação da energia interna**

A energia interna é uma **propriedade extensiva** - são as propriedades de um sistema que dependem da massa da amostra

Calor e o **trabalho** são maneiras equivalentes de alterar a energia do sistema.

Energia



$$\Delta E = q + w$$

$q = \text{calor}$

$w = \text{trabalho}$

Capacidade calorífica específica (C)

É definida como a energia transferida na forma de calor necessária para e elevar a temperatura de 1 grama de uma substancia em 1 kelvin. $\text{J.g}^{-1}.\text{K}$

Capacidade calorífica específica

Definição: energia requerida como calor para aumentar em 1 Kelvin 1 g da substância (J/g K)

Specific Heat Capacities of Some Elements, Compounds, and Substance

Substances	Specific Heat Capacity (J/g · K)
Al, aluminum	0.897
Fe, iron	0.449
Cu, copper	0.385
Water (liquid)	4.184
Water (ice)	2.06
HOCH ₂ CH ₂ OH(<i>ℓ</i>), ethylene glycol (antifreeze)	2.39
Wood	1.8
Glass	0.8

Capacidade calorífica específica (C)



Capacidade calorífica

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

q – calor

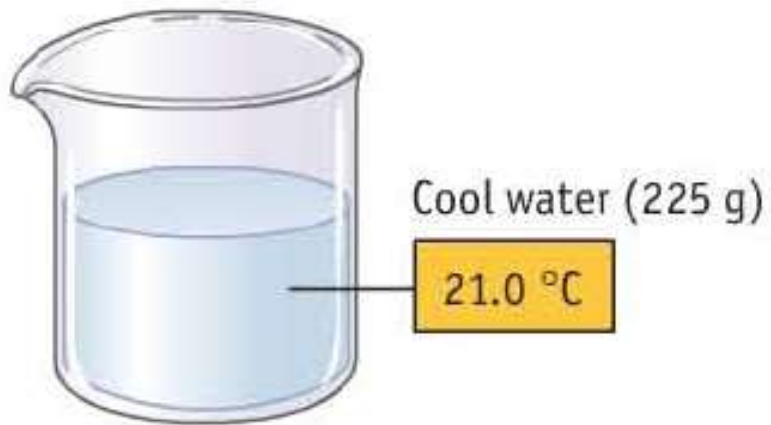
c – capacidade calorífica

m – massa

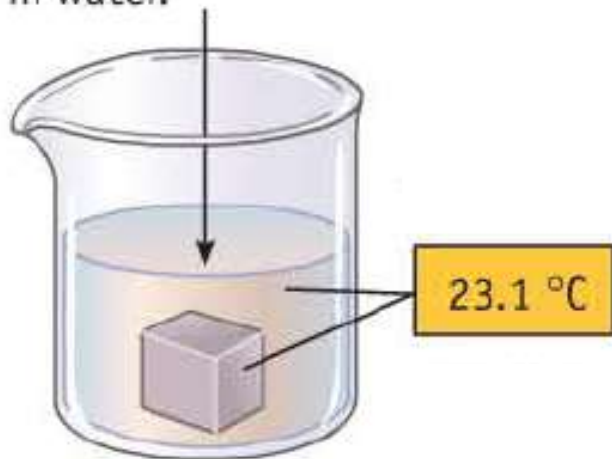
ΔT – variação de temperatura

Capacidade calorífica específica (C)

EXEMPLO: Quanta energia deve ser transferida para elevar a temperatura de uma xícara (250 ml) com café de 20,5 °C para 95,6 °C. Suponha que a água e o café possuem a mesma densidade (1 g/ml) e a mesma capacidade calorífica (4,184 J.g⁻¹.K)



Immerse hot metal
in water.



EXEMPLO:

- 55 g metal
- 225 g H₂O
- ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,184 \text{ J / g K}$)
- $t_i = 21^\circ\text{C}$ $t_f = 23.1^\circ\text{C}$
- $c_{\text{metal}} = ???$

- Conclusões:

- A água e o metal ficam com a mesma temperatura.
- A energia é transferida sobre a forma de calor dentro do sistema.
- A energia transferida na forma de calor do metal para a água q_{metal} tem um valor negativo pois o metal perdeu calor.
- Os valores de q_{metal} e $q_{\text{água}}$ são numericamente iguais mas de sinal contrario.
- Lei da conservação da energia em um sistema isolado é soma das mudanças de energia dentro sistema deve ser igual a zero. Se a energia transferida é apenas dada em forma de calor então
 - $q_{\text{água}} = - q_{\text{metal}} = 0$
 - $C_{\text{água}} \times m_{\text{água}} \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial,água}}) =$
 $- C_{\text{metal}} \times m_{\text{metal}} \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial,metal}})$

Conclusões:

- Se dois objectos tiverem **massas iguais** - maior capacidade calorífica específica sofrerá a menor variação de temperatura.
- Se dois objectos tiverem **massas diferentes mas a mesma capacidade calorífica** - o objecto de maior massa sofrerá a menor variação de temperatura.
- Se dois objectos tiverem **massas diferentes e capacidade caloríficas diferentes** – a mudança de T deve ser calculada a partir do princípio de conservação de energia

Energia e Mudanças de Estado

- Calor de fusão
- Calor de vaporização
- Calor de sublimação

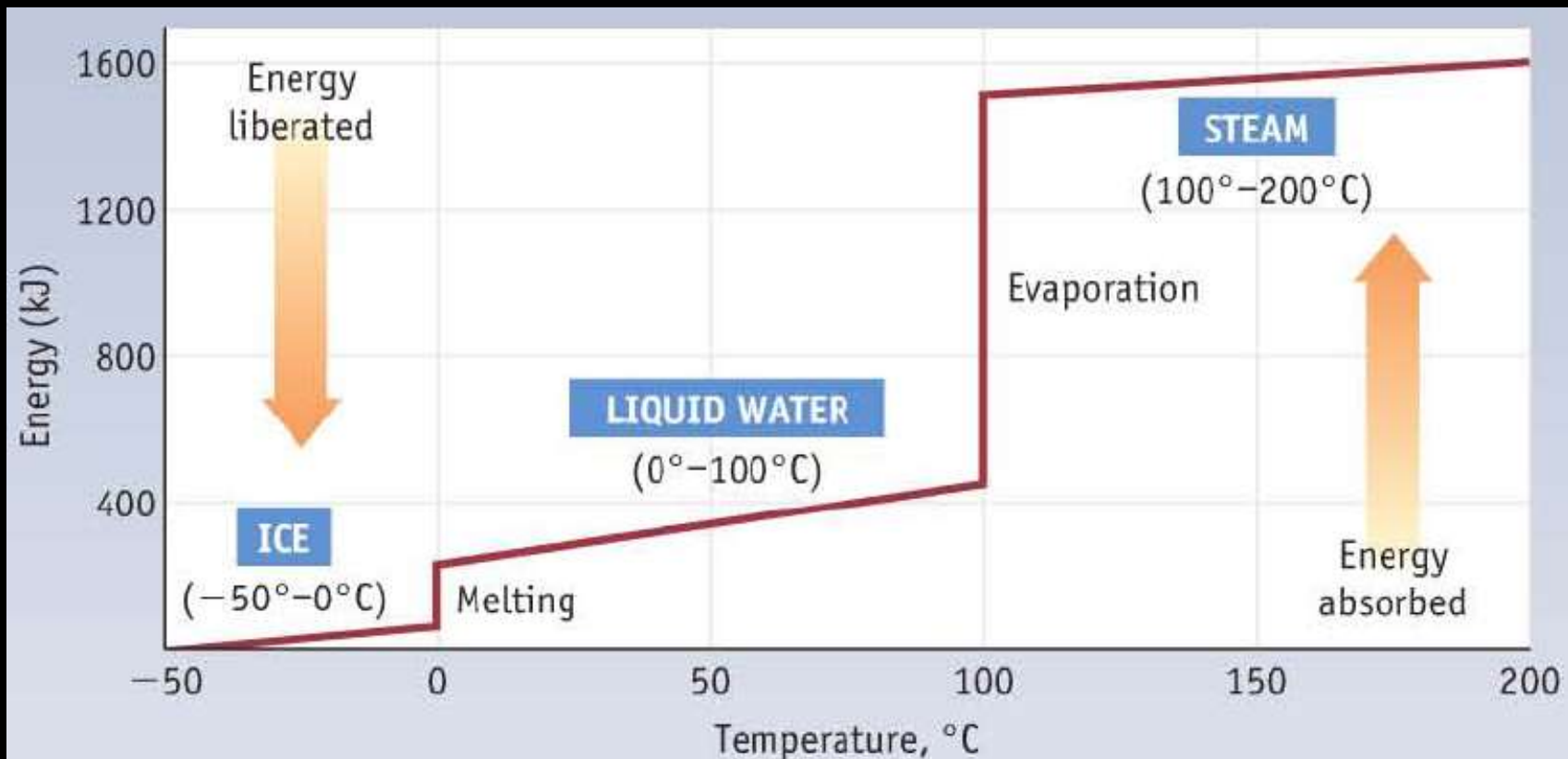
Ex: H₂O

Heat of fusion = 333 J/g

= 6.00 kJ/mol

Heat of vaporization = 2256 J/g

= 40.65 kJ/mol



Calorimetria (medida da variação de ΔH)

- Capacidade calorífica (heat capacity):

$$q \propto \Delta T \quad q = \text{constante} \times \Delta T$$

$$\frac{q}{\Delta T} = \text{constante} \quad \frac{q}{\Delta T} = \text{capacidade calorífica}$$

- Capacidade calorífica específica (c):

$$\frac{q}{m \Delta T} = \text{capacidade calorífica específica}$$

$$\frac{q}{n \Delta T} = \text{capacidade calorífica molar}$$

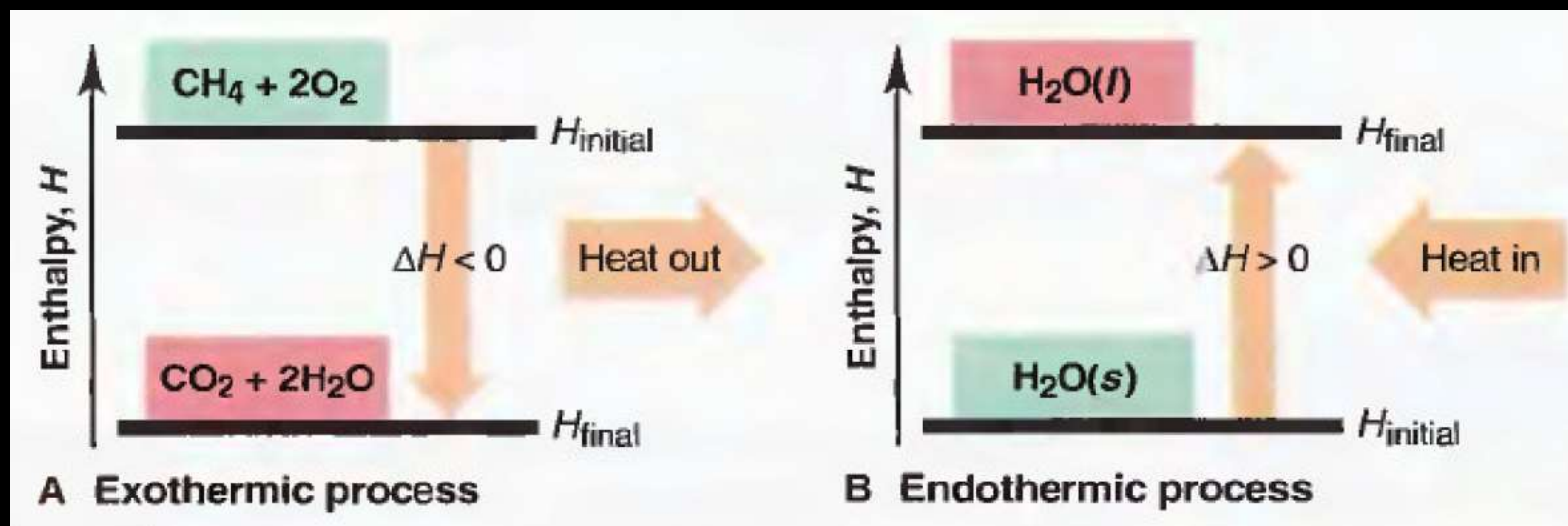
Entalpia (ΔH) – Função de Estado

Calor trocado à pressão constante, $\Delta H = q_p$

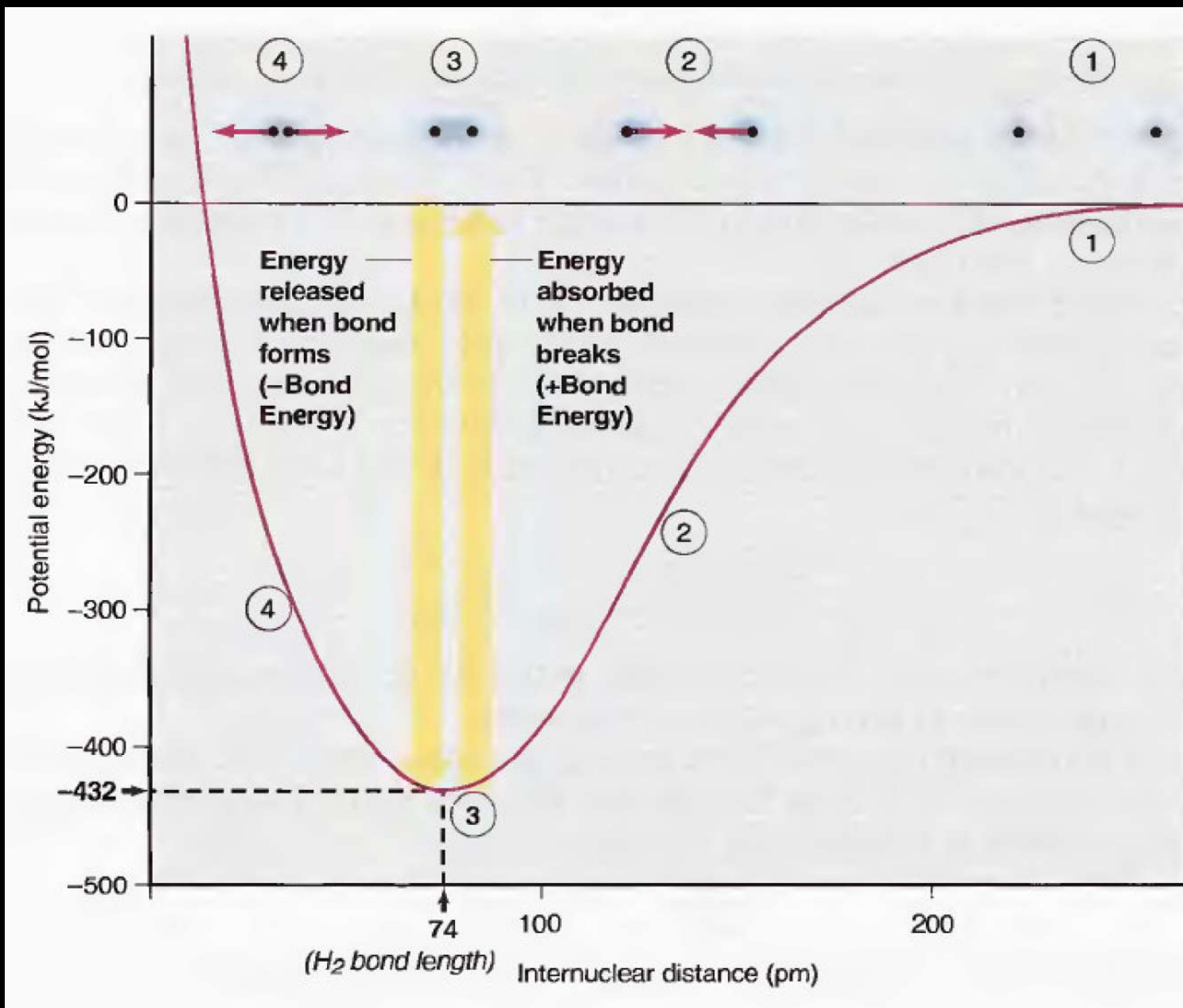
$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$\Delta H < 0$ processo exotérmico

$\Delta H > 0$ processo endotérmico



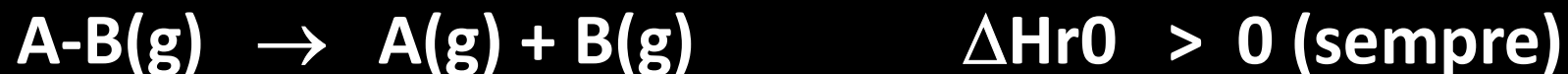
Entalpia e ligação química



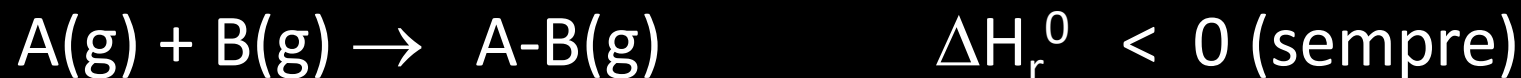
Energia de ligação

“variação de entalpia (condições padrão) na quebra de ligação de um mol de gás”

- Quebra de ligação: sempre positiva (endotérmica)



- Formação de ligação: sempre negativa (exotérmica)



Varição de Entalpia Padrão de Reação ($\Delta_r H^\circ$)



Estado padrão de um elemento ou composto, é definido como a forma mais estável de uma substância à pressão de **1 bar** (Obs: normalmente os valores reportados são em 25°C)

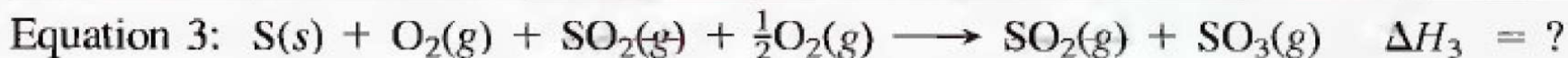
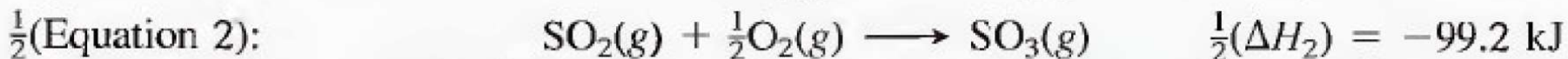
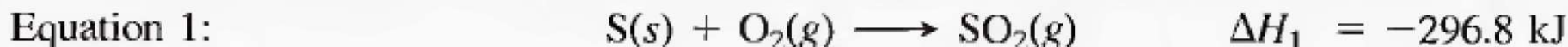
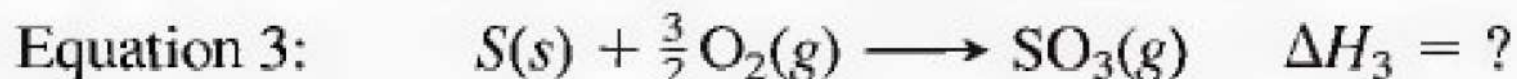
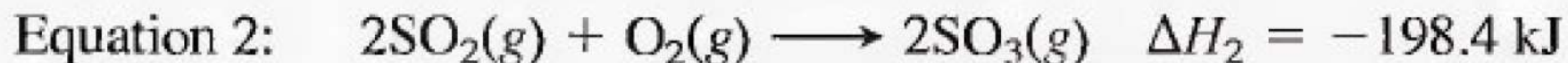
1 bar ~ 0.987 atm



Lei de Hess

“a variação de entalpia de um processo é a soma das entalpias de suas etapas individuais”

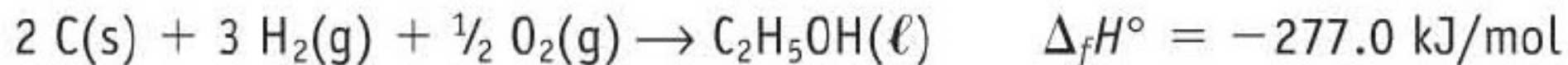
Ex: oxidação de enxofre a trióxido de enxofre



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \frac{1}{2}(\Delta H_2) = -296.8 \text{ kJ} + (-99.2 \text{ kJ}) = -396.0 \text{ kJ}$$

Determinando ΔH_r° à partir de ΔH_f°

Ex: entalpias padrão de formação



$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{products}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{reactants})$$

Entalpia de formação padrão, ΔH_f°

Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Calcium	
Ca(s)	0
CaO(s)	-635.1
CaCO ₃ (s)	-1206.9
Carbon	
C(graphite)	0
C(diamond)	1.9
CO(g)	-110.5
CO ₂ (g)	-393.5
CH ₄ (g)	-74.9
CH ₃ OH(l)	-238.6
HCN(g)	135
CS ₂ (l)	87.9
Chlorine	
Cl(g)	121.0
Cl ₂ (g)	0
HCl(g)	-92.3

Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Hydrogen	
H(g)	218.0
H ₂ (g)	0
Nitrogen	
N ₂ (g)	0
NH ₃ (g)	-45.9
NO(g)	90.3
Oxygen	
O ₂ (g)	0
O ₃ (g)	143
H ₂ O(g)	-241.8
H ₂ O(l)	-285.8
Silver	
Ag(s)	0
AgCl(s)	-127.0

Determinando ΔH_r^0 à partir de ΔH_f^0



$$= \{4\Delta H_f^0[\text{NO}(\text{g})] + 6\Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]\} - \{4\Delta H_f^0[\text{NH}_3(\text{g})] + 5\Delta H_f^0[\text{O}_2(\text{g})]\}$$

$$= (4 \text{ mol})(90.3 \text{ kJ/mol}) + (6 \text{ mol})(-241.8 \text{ kJ/mol})$$

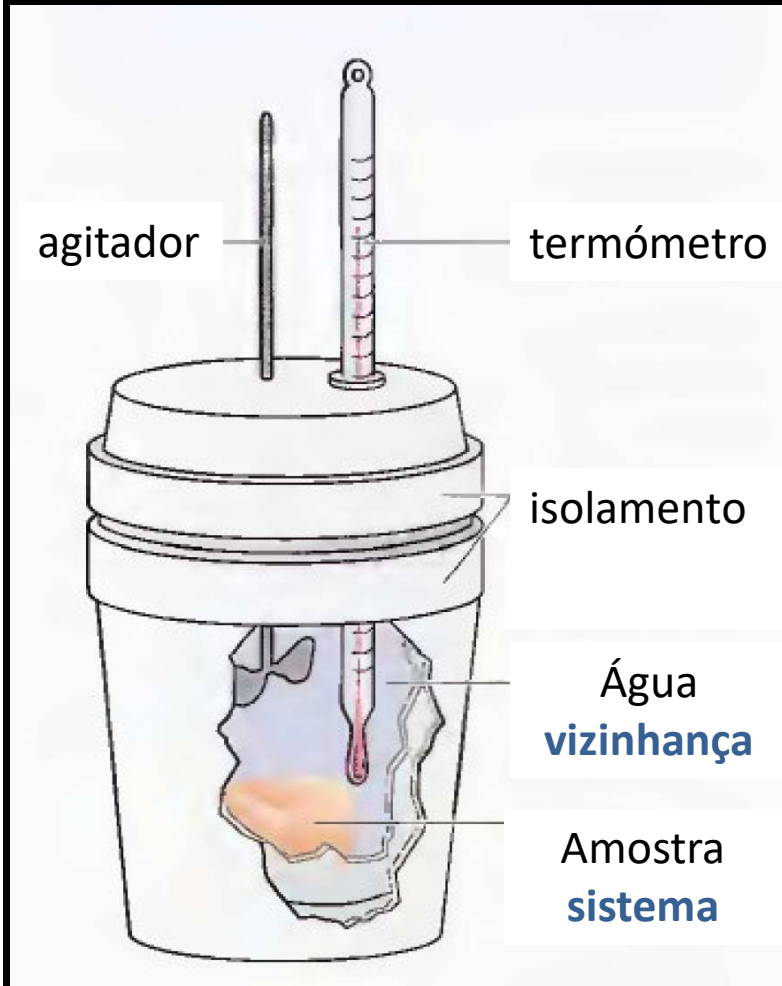
$$- [(4 \text{ mol})(-45.9 \text{ kJ/mol}) + (5 \text{ mol})(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$= 361 \text{ kJ} - 1451 \text{ kJ} + 184 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ}$$

$$= -906 \text{ kJ}$$

Calorímetro

- Calorímetro à pressão constante:



Ex: determinar $c_{\text{sólido}}$

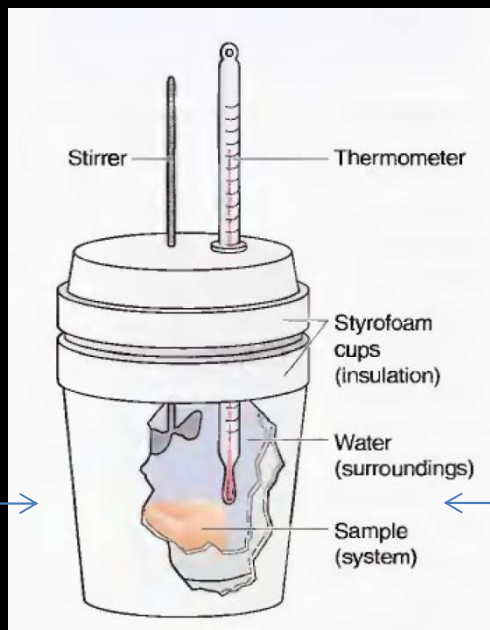
$$- q_{\text{sólido}} = q_{\text{água}}$$

$$-(c_{\text{sólido}} m_{\text{sólido}} \Delta T_{\text{sólido}}) = c_{\text{água}} m_{\text{água}} \Delta T_{\text{água}}$$

$$c_{\text{sólido}} = X$$

Calorímetro à pressão constante:

50 mL [NaOH] = 0.5M
 $t_i = 25^\circ\text{C}$



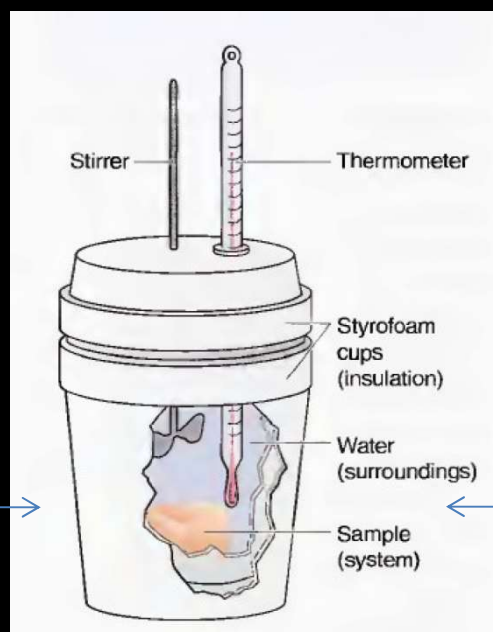
25 mL [HCl] = 0.5M
 $t_i = 25^\circ\text{C}$

$t_f = 27,21^\circ\text{C}$

$\Delta H_r = ???$

Obs: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g mL}^{-1}$
 $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Calorímetro à pressão constante:



50 mL [NaOH] = 0.5M
 $t_i = 25^\circ\text{C}$

25 mL [HCl] = 0.5M
 $t_i = 25^\circ\text{C}$

$t_f = 27,21^\circ\text{C}$

$\Delta H_r = ???$

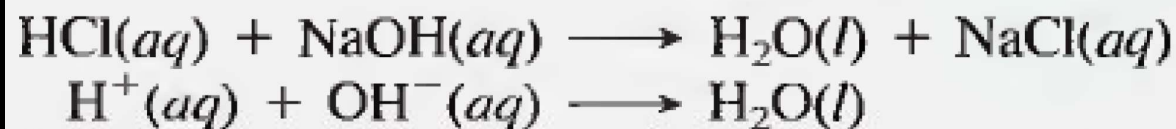
Obs: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g mL}^{-1}$
 $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$m_{\text{total}} = 75 \text{ g}$

$\Delta T = 2,21 \text{ K}$

$q_{\text{sol}} = 693 \text{ J}$

$q_r = -693 \text{ J}$

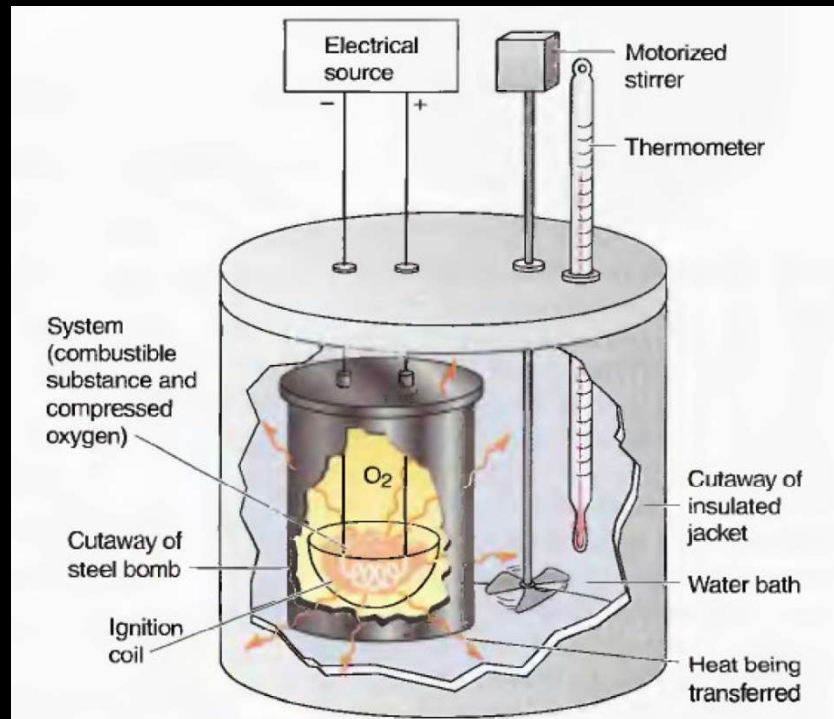


$$\Delta H_{\text{rxn}} \text{ (kJ/mol)} = \frac{q_{\text{rxn}}}{\text{mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = \frac{-693 \text{ J}}{0.0125 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -55.4 \text{ kJ/mol}$$

Calorímetro de bomba



- Calorímetro à volume constante (maior precisão):



Ex: Capacidade calorífica do calorímetro = $8,151 \text{ kJ K}^{-1}$

$$- q_{\text{amostra}} = q_{\text{calorímetro}}$$

$$\Delta T = 4,937 \text{ K}$$

$$q_{\text{calorímetro}} = \text{Cap. calor.} \times 4,937 \text{ K}$$

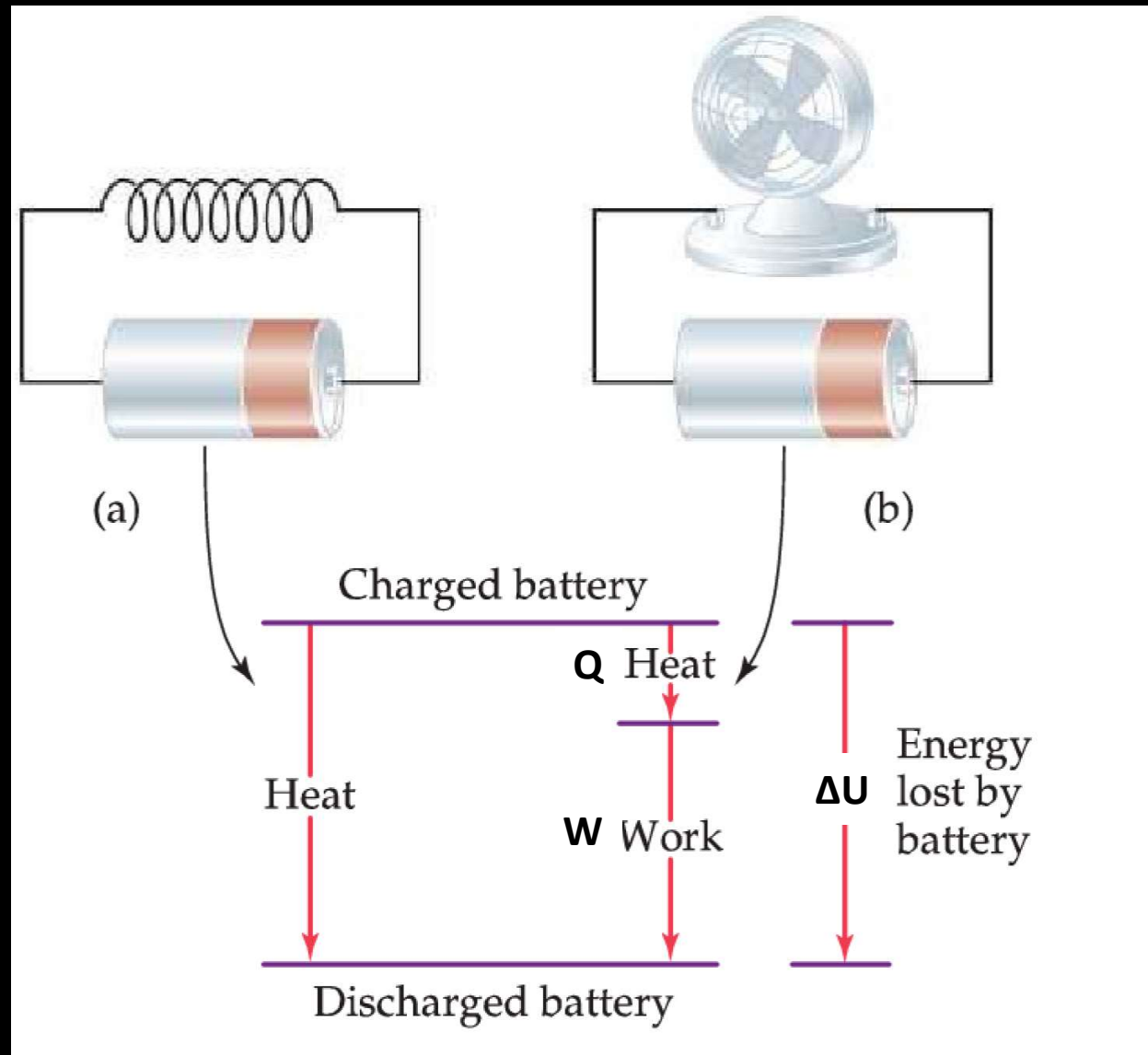
$$q_{\text{calorímetro}} = 40,24 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{calorímetro}} = 9,618 \text{ kcal}$$

Energia Interna ΔU (função de estado)

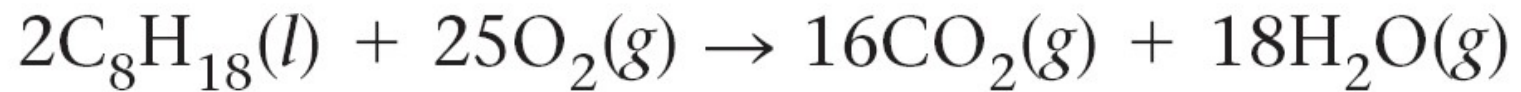


Energia Interna ΔU (função de estado)



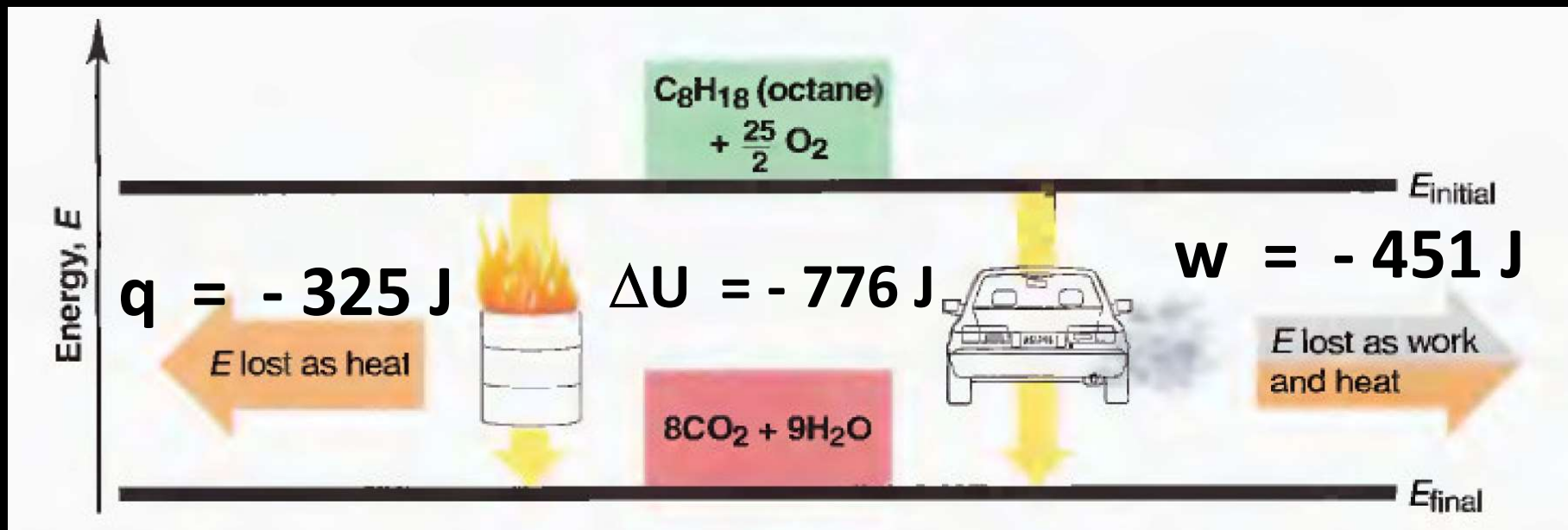
Energia Interna (função de estado)

Ex: Queima da Gasolina*:



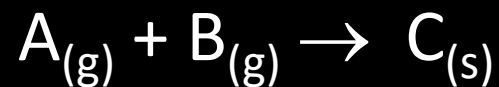
E_{inicial}

E_{final}



Energia Interna (função de estado)

Ex: Reação



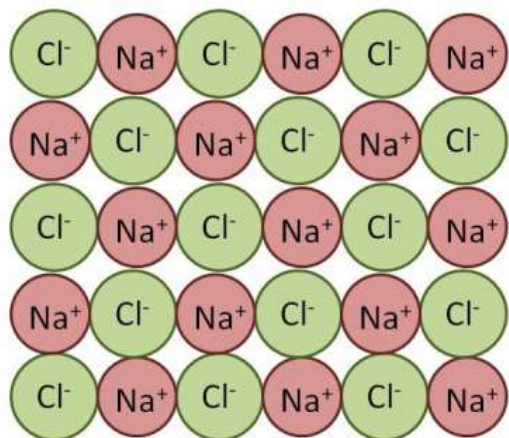
$$\Delta E = q + w$$

$$q = -1150 \text{ J}$$

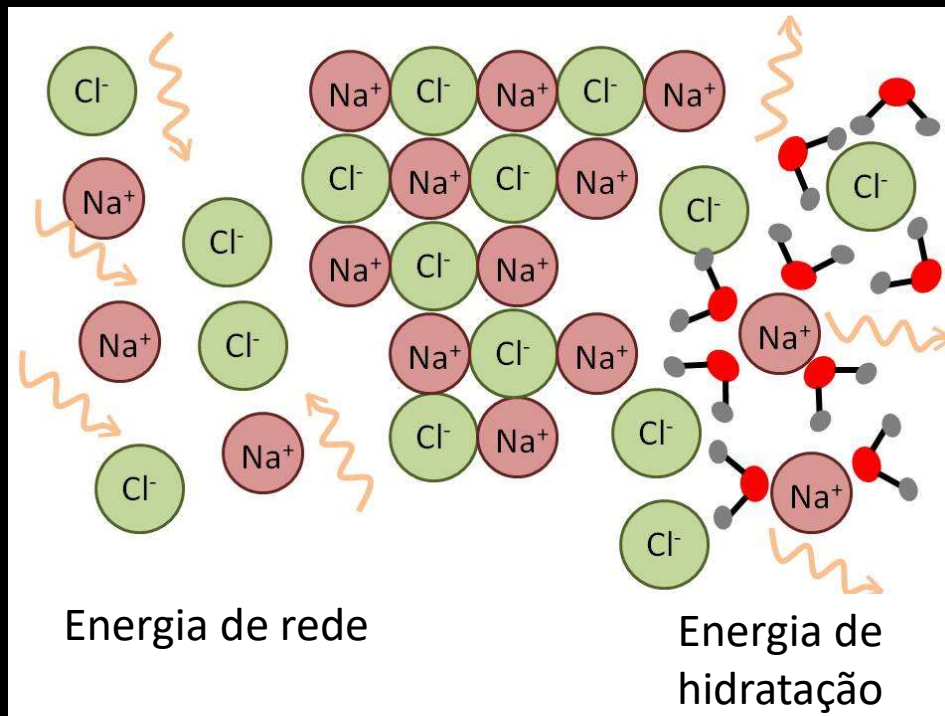
$$w = 480 \text{ J}$$

$$\Delta E = -670 \text{ J}$$

Relatório



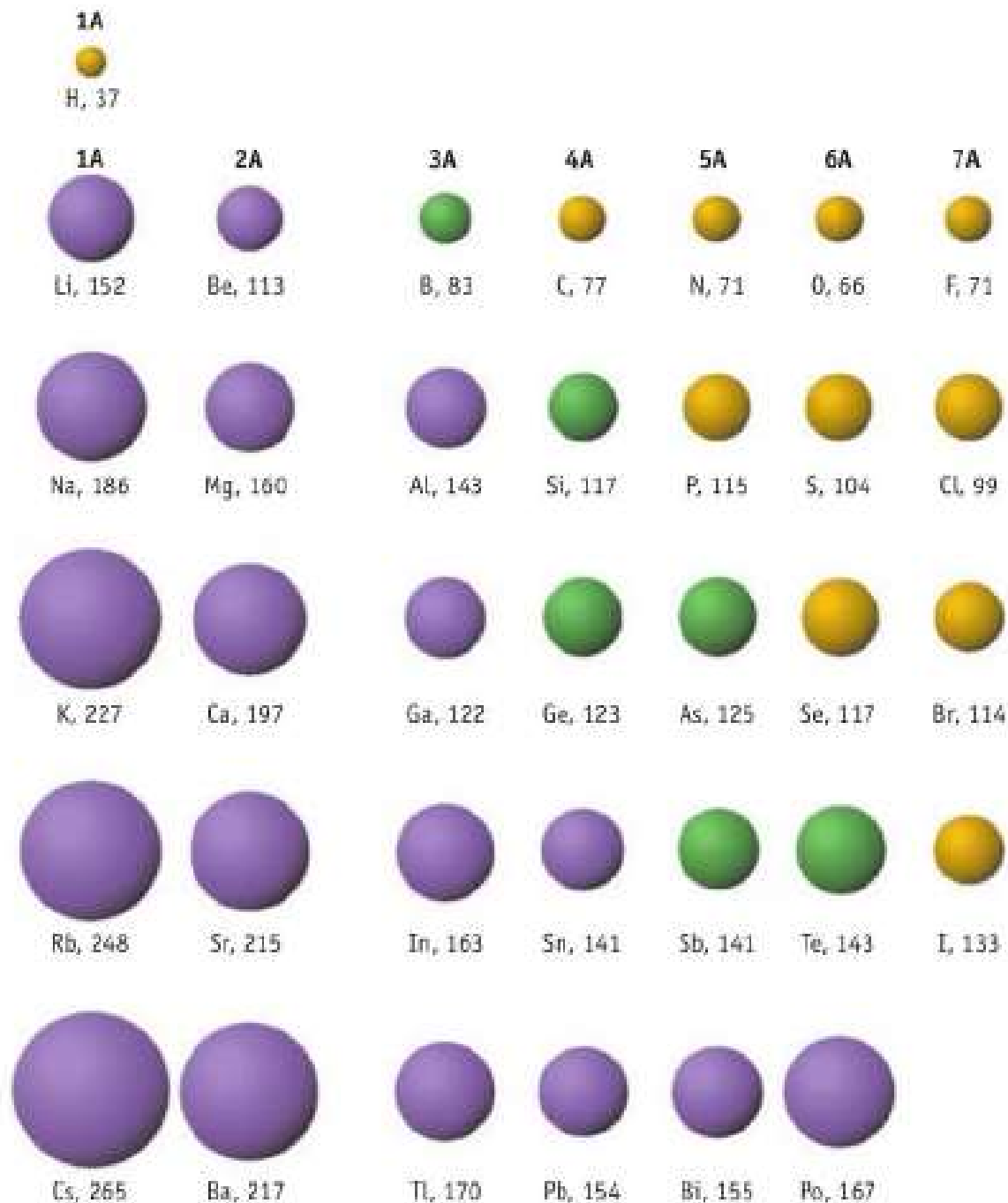
Energia de rede: é a energia que tem de ser adicionada à solução para dissolver



Energia de hidratação: é a energia libertada para a solução quando os íons são rodeados de moléculas de água (solvatados)

Lattice Energy and Hydration Energy for Different Salts, kJ/mol (3)		
Salt	Lattice Energy	Hydration Energy
NaCl	779	774
KCl	701	685
LiF	1032	1005
NaOH	737	799
AgCl	916	851
SrCl ₂	2110	2161
PbF	776	792
KI	632	617

**Para o NaCl a energia de rede é 779 KJ/mol e a de
Hidratação é 774 KJ/mol**
779 kJ/mol – 774 kJ/mol = +5 kJ/mol



Raio atômico

Tamanho do raio é determinado pelos elétrons da camada mais externa.

$$Força = -K_e \frac{q_1 \times q_2}{d^2}$$

$$K_e = 8,98 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$$

2ª Lei da termodinâmica

“Algumas coisas acontecem outras não...”

Espontaneidade

“Algumas coisas acontecem mesmo que para nós pareçam que não”

“O seu acontecimento não visível ou mensurável na nossa escala de tempo”

Espontaneidade \neq velocidade

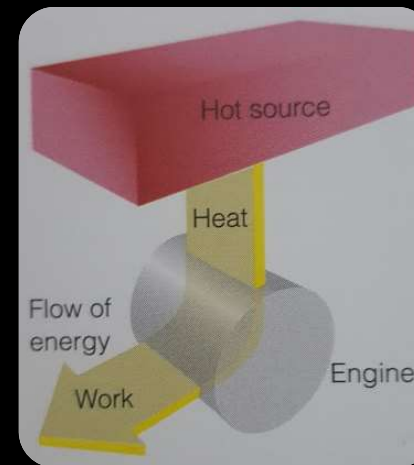
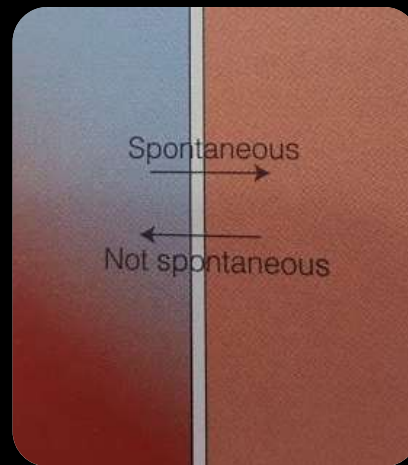
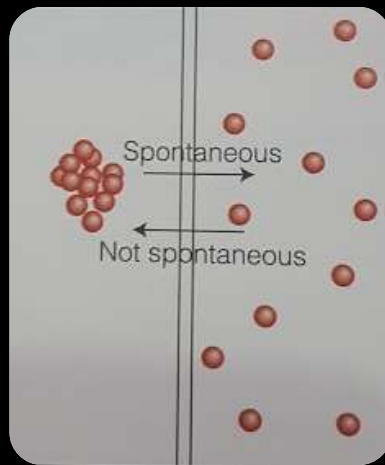
2ª Lei da termodinâmica

*“Uma coisa que acontece **espontaneamente** está associada à **dispersão de energia**”*

*“A **força motriz** de algo Espontâneo é a **dispersão de energia**”*

2ª Lei da termodinâmica

“espontâneo ou não espontâneo eis a questão”



2ª Lei da termodinâmica

Conclusões

“matéria tende em dispersar...”

“Energia tende em dispersar...”

Desordem...

desordem

substantivo feminino

1. ausência de arrumação, de organização (falando de objetos, de coisas).
"uma casa em d."
2. falta de lógica; incoerência, desvario.
"d. de pensamento"

2ª Lei da termodinâmica

“Uma coisa que acontece espontaneamente está associada ao fato de ocorrer uma dispersão de energia”

2ª Lei da termodinâmica

“para quantificar o grau de dispersão de energia e matéria temos a entropia”

“A entropia de um sistema isolado tende a aumentar” - segunda lei

Sistema isolado é o sistema que temos interesse, reator, célula biológica, organelo e a sua vizinhança. Os dois juntos formam o universo

2ª Lei da termodinâmica

“A variação de entropia é definida por:

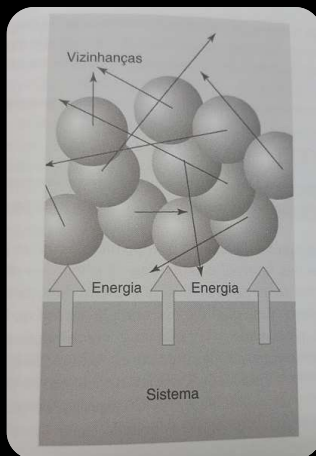
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

“A variação de entropia de um sistema é igual à energia transferida para ocorrer a reversibilidade desse sistema à temperatura a que essa transferência ocorre”

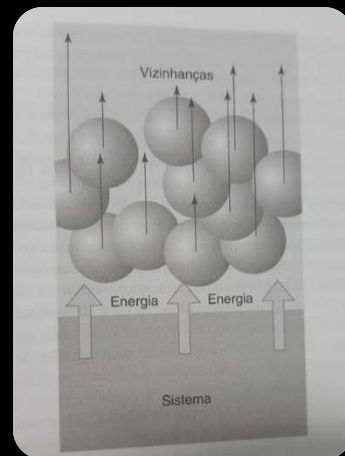
2ª Lei da termodinâmica

“Reversibilidade significa a possibilidade infinitesimal de reverter o sentido do processo”

q_{rev}



CALOR



TRABALHO

Porquê calor e não trabalho?

Porquê dividir por T ?

2ª Lei da termodinâmica

“A entropia é uma função de estado, neste sentido ela mede o grau de dispersão de energia ou matéria do sistema”

2ª Lei da termodinâmica

O que acontece à **entropia** durante um **aquecimento**?

$$\Delta U = w + q$$

$$\Delta U = q$$

$$q = C\Delta T$$

Quando uma substância é aquecida a sua alteração na temperatura depende da sua capacidade calorífica ($\text{Jk}^{-1} \text{JC}^{-1}$)

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

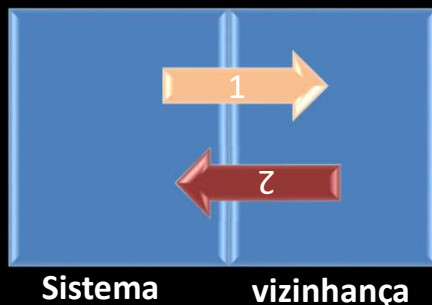
Varição de entropia em reações químicas.

$$\Delta_r S^0 = \sum n S_m^0(\text{produtos}) - \sum n S_m^0(\text{reagentes})$$

Variação de entropia em reações químicas.

O que acontece à entropia da vizinhança?

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$$



Se o processo em questão for espontâneo então a variação total da entropia será sempre maior que zero

A pressão constante e a T constante

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

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

Energia Livre de Gibbs

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

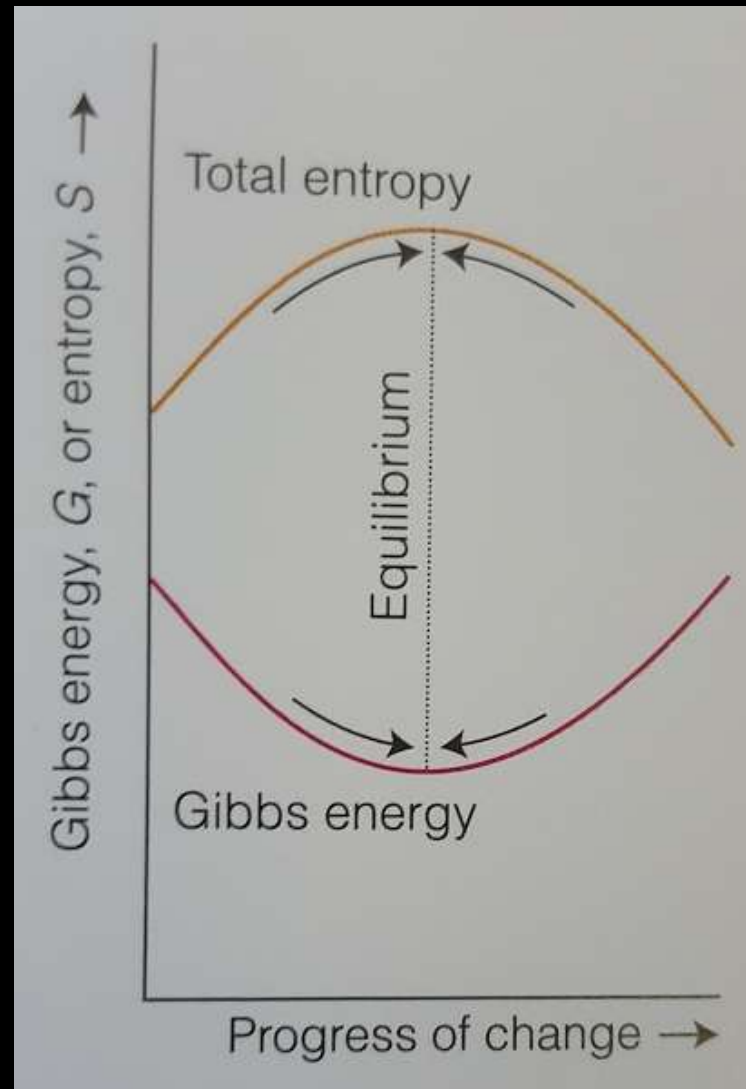
$$\Delta H = q_p$$

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

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

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

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



Energia Livre de Gibbs

ΔH	ΔS	ΔG	
Positivo	Negativo	Sempre positivo	Não espontânea
Negativo	Positivo	Sempre negativo	Espontânea
Positivo	Positivo	Positivo - para baixas temperaturas	Não espontânea
		Negativo – para altas temperaturas	Espontânea
Negativo	Negativo	Positivo - Para altas temperaturas	Não espontânea
		Negativo - Para baixas temperaturas	Espontânea

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

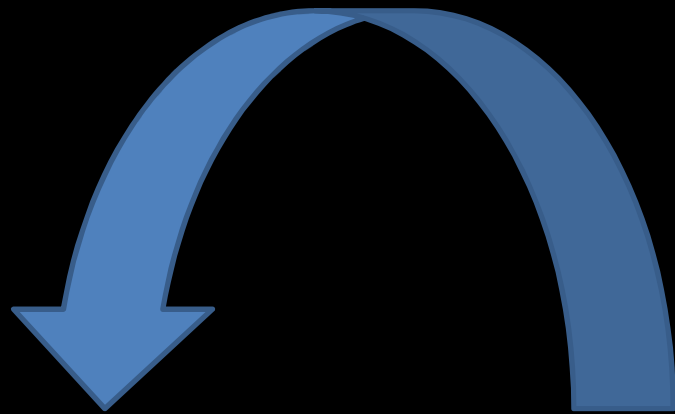
Variação de energia em reações químicas.

$$\Delta_r H^0 = \sum n \Delta_f H_m^0(\text{produtos}) - \sum n \Delta_f H_m^0(\text{reagentes})$$

$$\Delta_r S^0 = \sum n S_m^0(\text{produtos}) - \sum n S_m^0(\text{reagentes})$$

$$\Delta_r G^0 = \sum n \Delta_f G_m^0(\text{produtos}) - \sum n \Delta_f G_m^0(\text{reagentes})$$

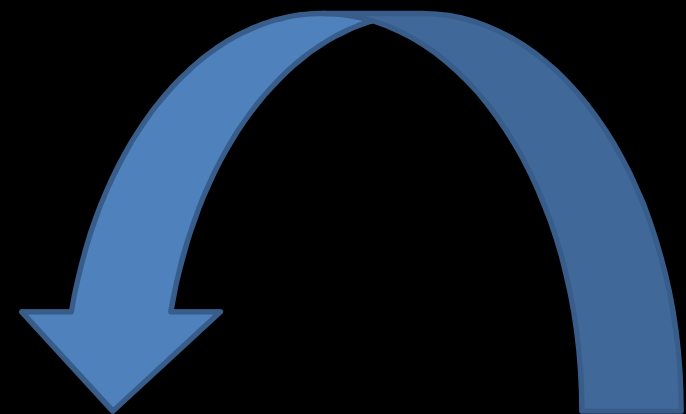
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$



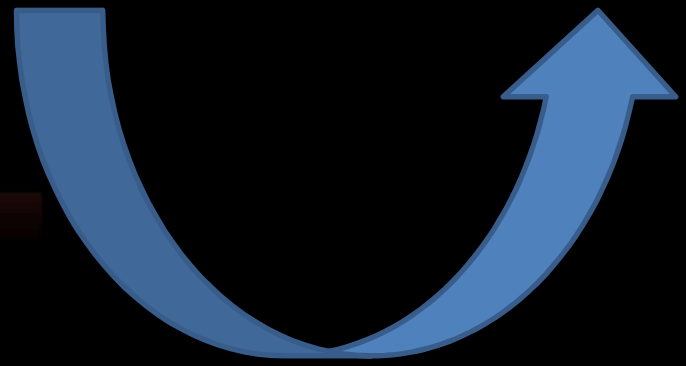
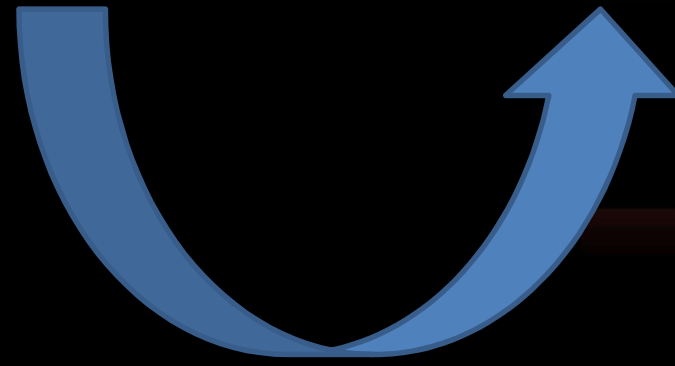
CALOR



SISTEMA
ENERGIA



TRABALHO



$$\Delta U = w + q$$

$$q = C\Delta T$$

$$H = U + pV$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

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

$$\Delta U = w + C\Delta T$$

$$\Delta U = C\Delta T$$

$$\frac{U}{T} = C_v$$

$$\frac{H}{T} = C_p$$

$$\Delta S = \frac{CdT}{T}$$

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

$$\frac{dU}{dT} = C_v$$

$$(C_p - C_v) = \frac{pV_m}{T}$$

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

$$\Delta H = q$$

$$\Delta H = C\Delta T$$

$$(C_p - C_v) = R$$

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

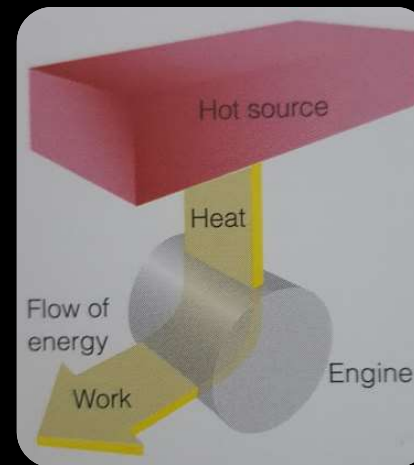
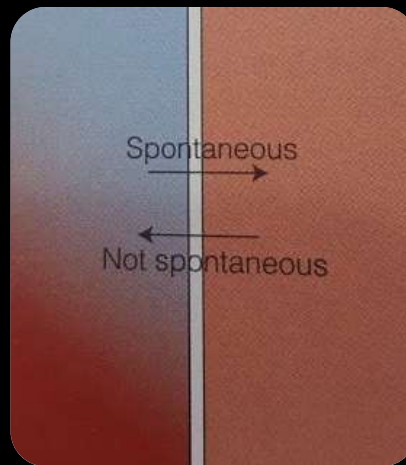
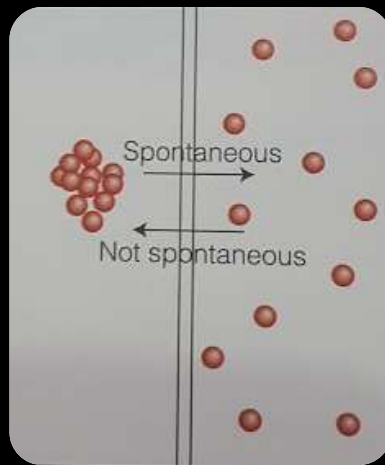
$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = C$$

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

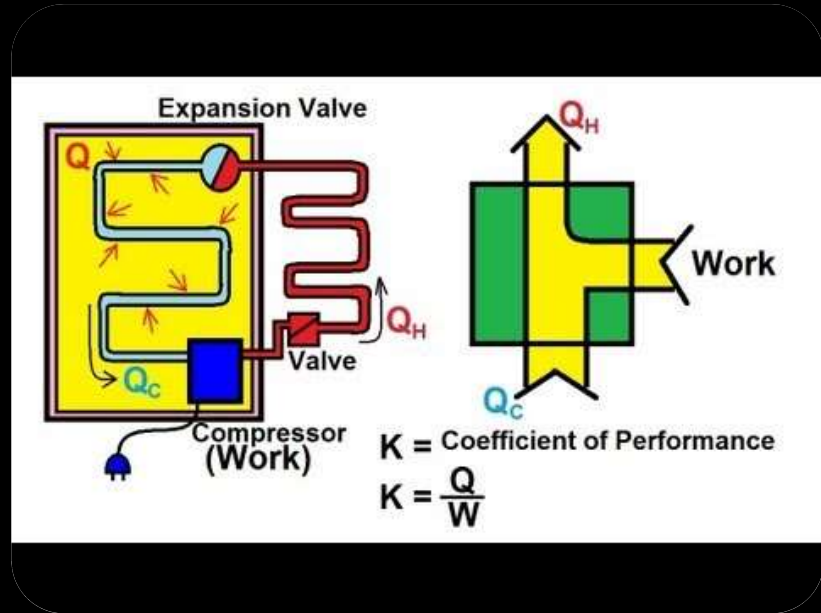
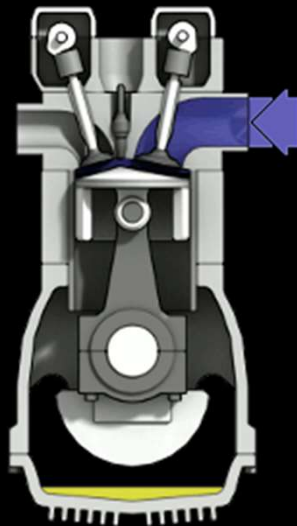
$$W = T \int_{si}^{sf} ds$$

$$W = p \int_{vi}^{vf} dV$$

“espontâneo ou não espontâneo eis a questão”



Maquina térmica



Qual o sentido prático?



A nossa vida é termodinâmica...

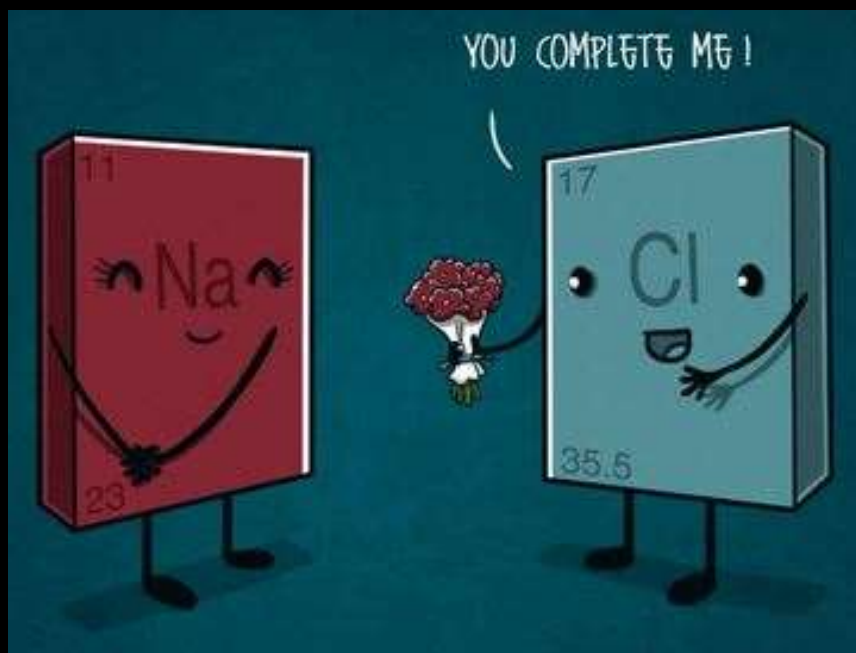
A forma como nos relacionamos

é termodinâmica...



e o *amor* não é
exceção!


Relação do amor e química...

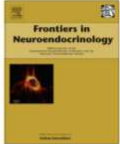


*Existe ciência entre
relação da química
com fenômeno de
atração...*

Frontiers in Neuroendocrinology 34 (2013) 315–328

Contents lists available at [ScienceDirect](#)


 **Frontiers in Neuroendocrinology**
journal homepage: www.elsevier.com/locate/yfrne



Review


The influence of steroid sex hormones on the cognitive and emotional processing of visual stimuli in humans

Anthony C. Little
School of Natural Sciences, University of Stirling, Stirling FK9 4LA, Scotland, UK

 Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

European Journal of Obstetrics & Gynecology and
Reproductive Biology 118 (2005) 135–142


www.elsevier.com/locate/ejogrb

Review

Human pheromones and sexual attraction

Karl Grammer^a, Bernhard Fink^{a,*}, Nick Neave^b

^aLudwig-Boltzmann-Institute for Urban Ethology, c/o Institute of Anthropology, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria
^bHuman Cognitive Neuroscience Unit, School of Psychology and Sport Sciences, Northumbria University, Newcastle upon Tyne, NE1 8ST, UK

Received 30 April 2004; accepted 19 August 2004

Relação do amor e química...

genericamente...

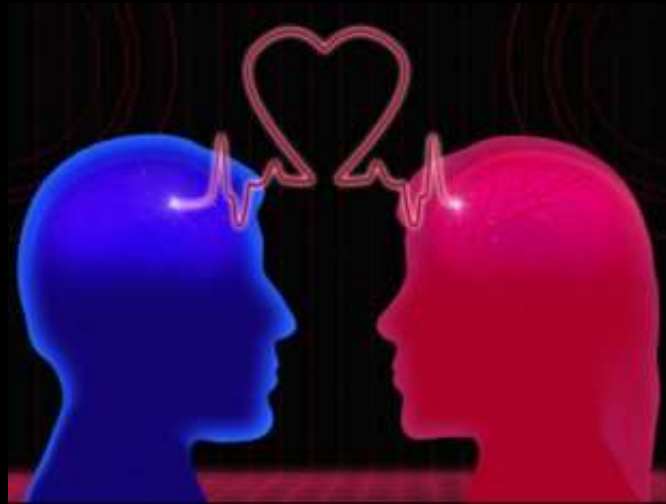
Indivíduos



Casal

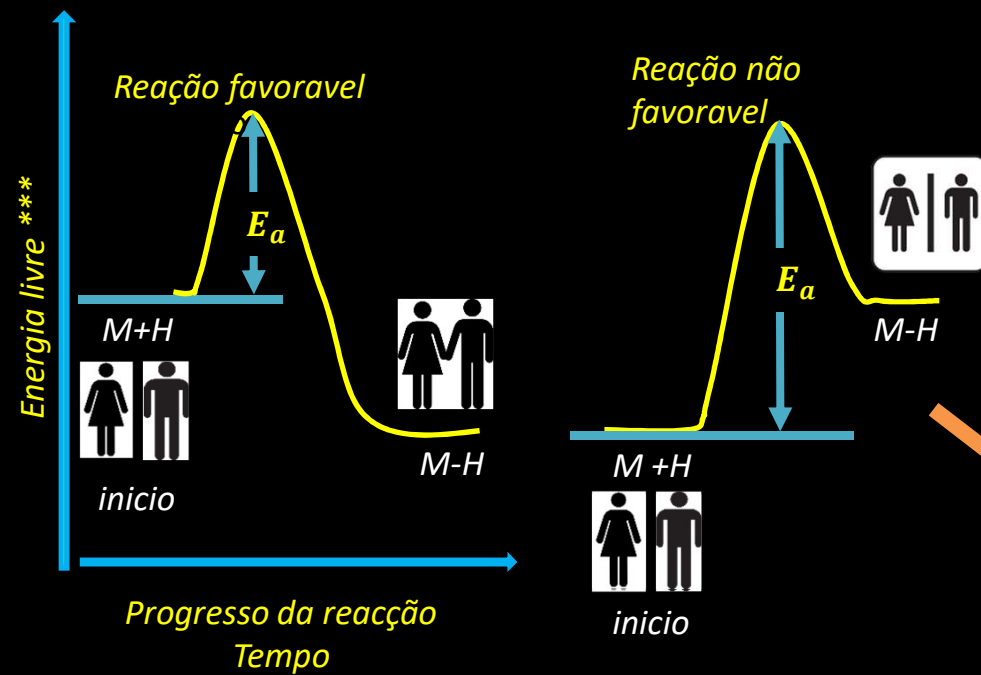
Etc ...

Como tudo começa...



Atração!

Do ponto de vista termodinâmico...



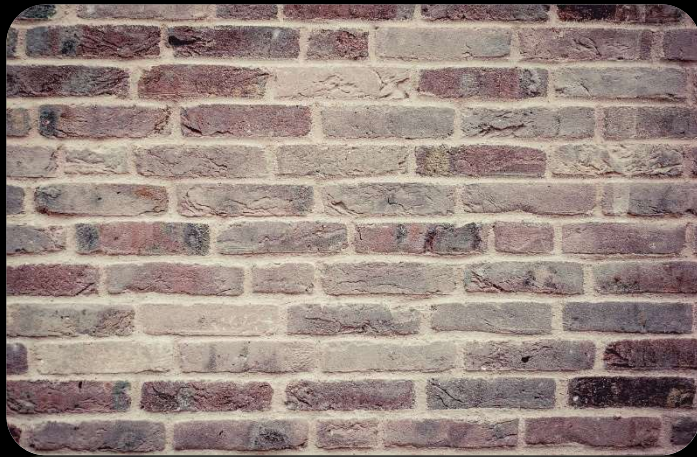
Este conjunto de pessoas funciona melhor sozinho ou junto?

Demonstram níveis de stress a probabilidade da separação é maior que a de ficar junto

Separação

***Não confundir com amor livre...

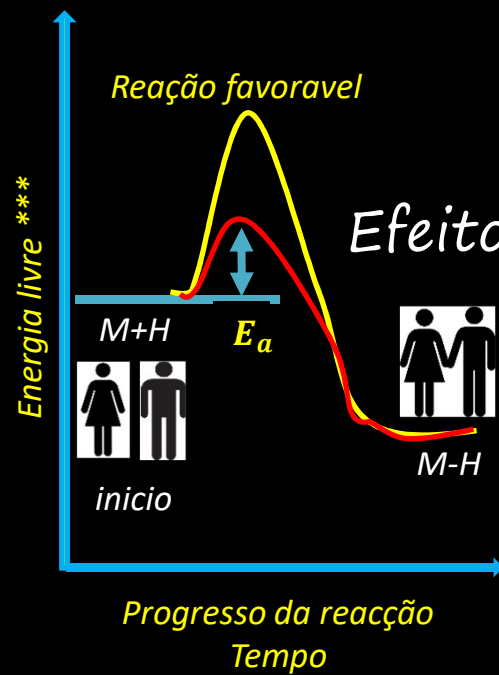
Existe uma Barreira de energia...



Que separa o casal

*nem sempre é fácil
ultrapassar!*

Existe uma Barreira de energia...



Existe até nos casais
mais apaixonados !

Paquera ! Ou xaveco!

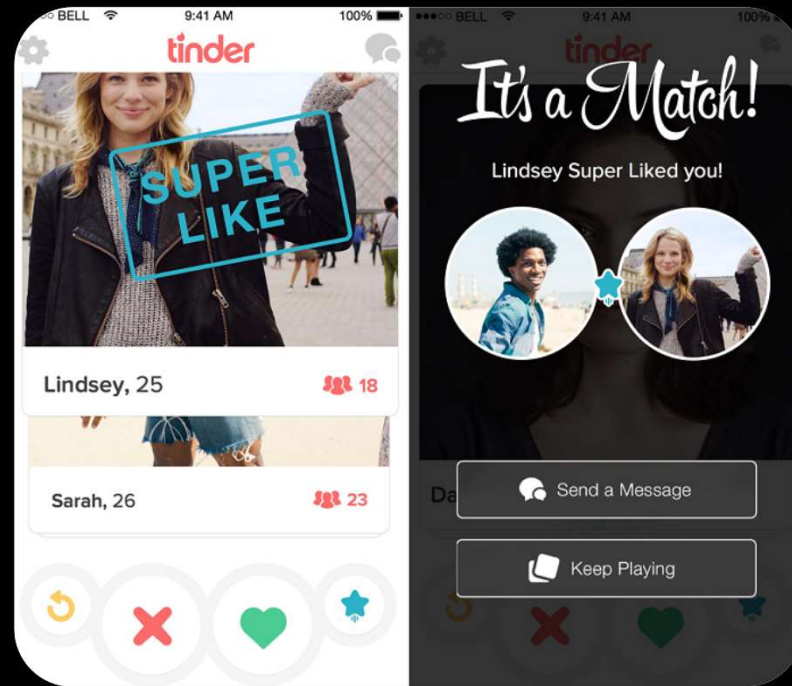
Santo Antônio !

etc...

Que que derrubem as Barreiras...



É fácil entender o conceito de Energia de ativação por aqui



*Imaginando que a
química acontece...*



*Para onde irá a
relação?*

→ Entropia alta

→ grau desordem maior

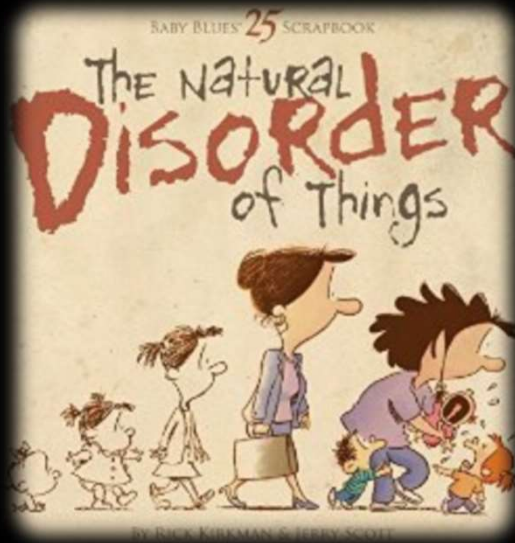
→ duas coisas

provavelmente não vão
ficar juntas

→ Entropia baixa

→ sistema mais estruturado

→ Probabilidade maior de
ficar junto



Inevitavelmente como
tudo na natureza tende
para a *desordem*...

Naturalmente, os seres humanos
tem tendência para apenas se
escutar a si mesmos...

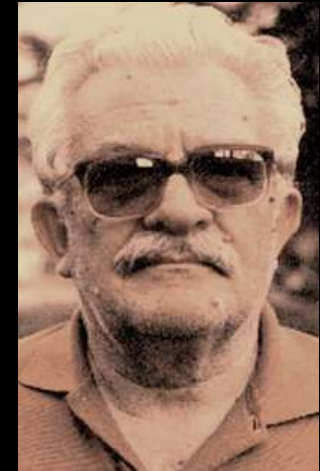
Egoísmo

Me, Myself and I...



Ainda está por nascer o primeiro ser humano desprovido daquela segunda pele a que chamamos de egoísmo, bem mais dura que a outra, que por qualquer coisa Sangra.

José Saramago



O homem é tão egoísta, que lhe foi preciso falar-lhe de uma recompensa em outra vida, para que ele praticasse o bem nesta.

Walther Waeny (Guilherme de Guimarães)



Não existe amor em SP

Os bares estão cheios de almas tão vazias

*A ganância vibra, a vaidade excita
Devolva minha vida e morra
Afogada em seu próprio mar de fel
Aqui ninguém vai pro céu*

Criolo - Não existe amor em SP

Eu tava triste, trstinho

*Mais sem graça que a top-model magrela
Na passarela*

Eu tava só, sozinho!

Mais solitário que um paulistano

*Que um canastrão na hora que cai o pano
Tava mais bobo que banda de rock
Que um palhaço do circo Vostok...*

Zeca Cabaleiro – telegrama

Não há egoísmo no amor...

Nunca amamos ninguém. Amamos, tão-somente, a ideia que fazemos de alguém. É a um conceito nosso - em suma, é a nós mesmos - que amamos. Isso é verdade em toda a escala do amor. No amor sexual buscamos um prazer nosso dado por intermédio de um corpo estranho. No amor diferente do sexual, buscamos um prazer nosso dado por intermédio de uma ideia nossa.

Fernando Pessoa

As possibilidades de felicidade são egoístas, meu amor. Viver a liberdade, amar de verdade, só se for a dois... só a dois.

Cazuza



O **egoísmo** contribui para a desordem no sistema...



Que no fundo é o **Casal**...

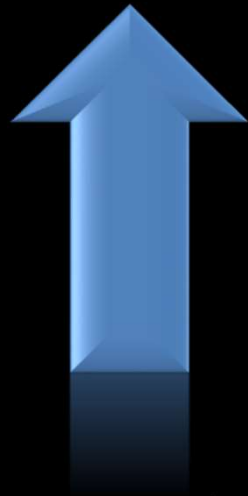
Relacionamento funciona

Redução na Entropia



Reduzir o orgulho...
Pedir desculpa...
Ceder...

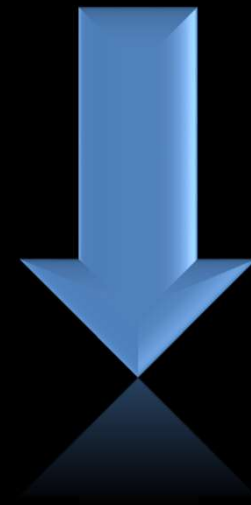
Há sempre dois caminhos...

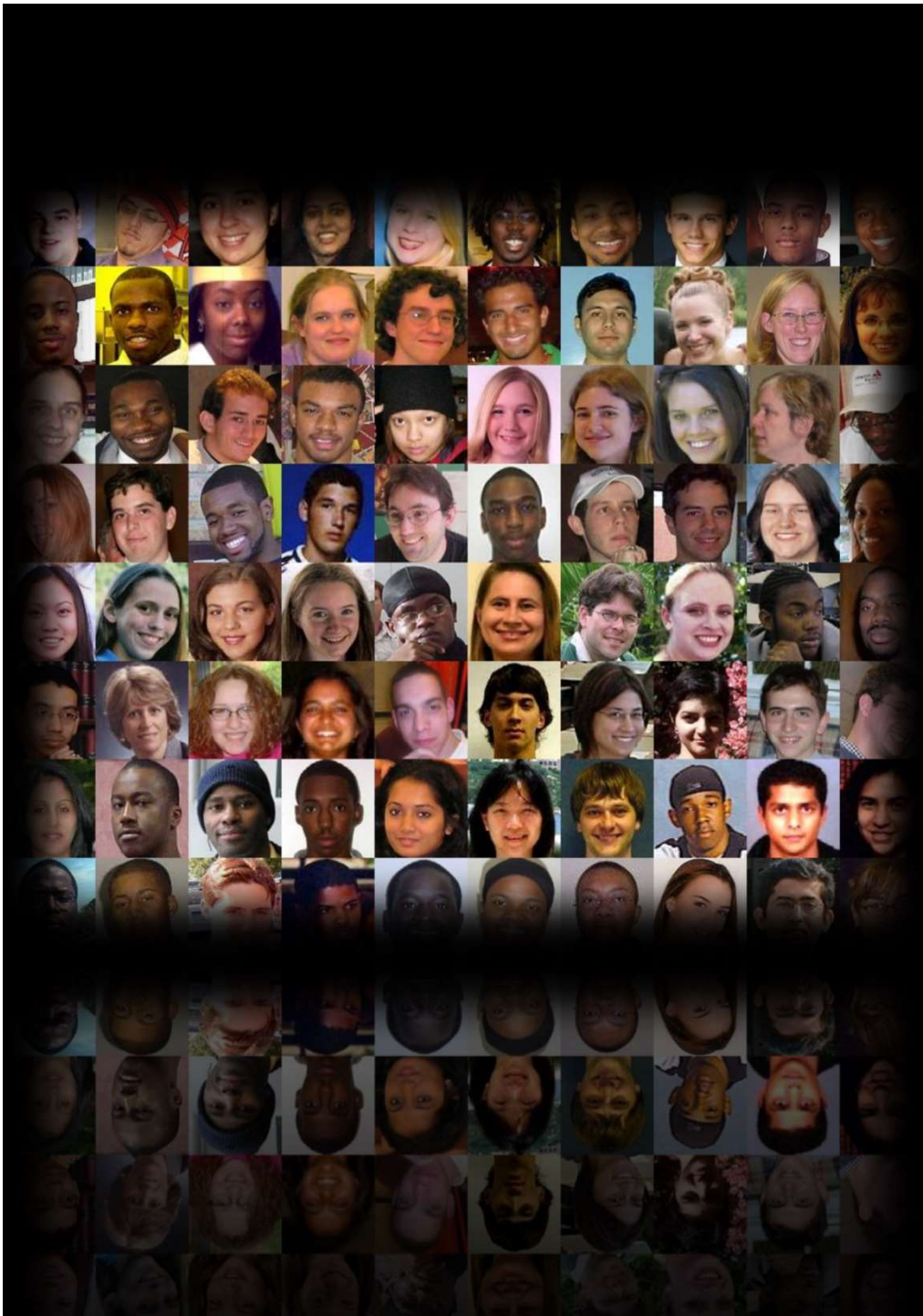


*Aumentar
entropia*



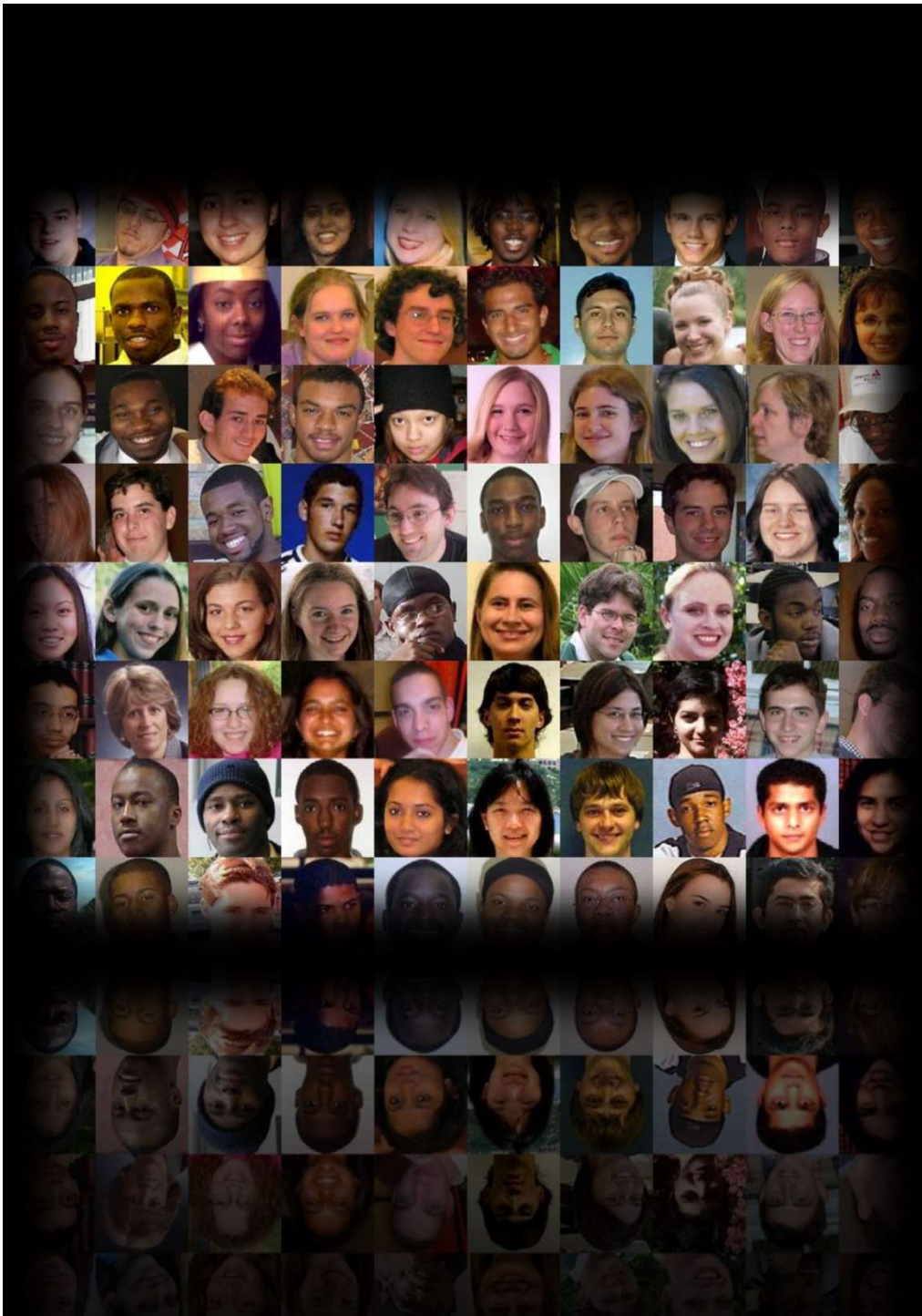
*Reduzir
entropia*





Apesar de
partilharmos 99,5%,
somos extremamente
diferentes...

Aquele meio por cento
é *"vagabundo"*...



Factor **f** específico

Contribui diretamente
para entropia...

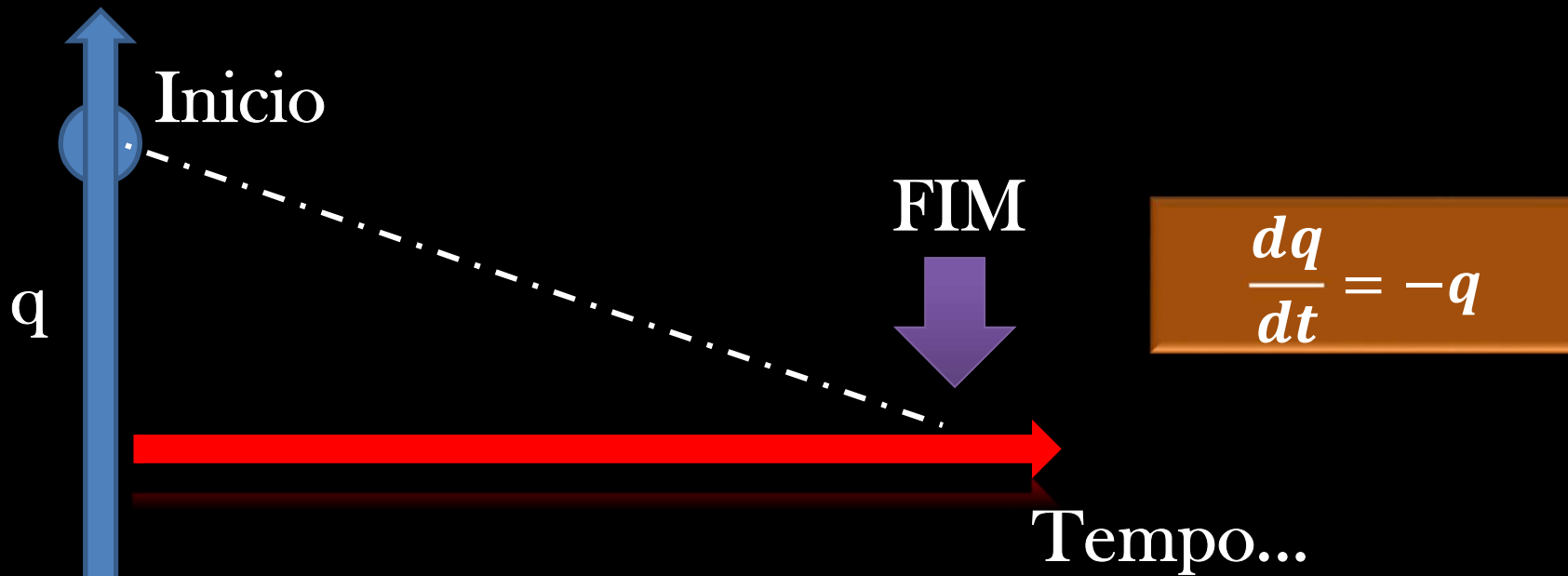
Algo externo...

Mas tudo isto é dinâmico ...





Então e qual o melhor momento de um relacionamento?



q - Qualidade dos momentos a dois

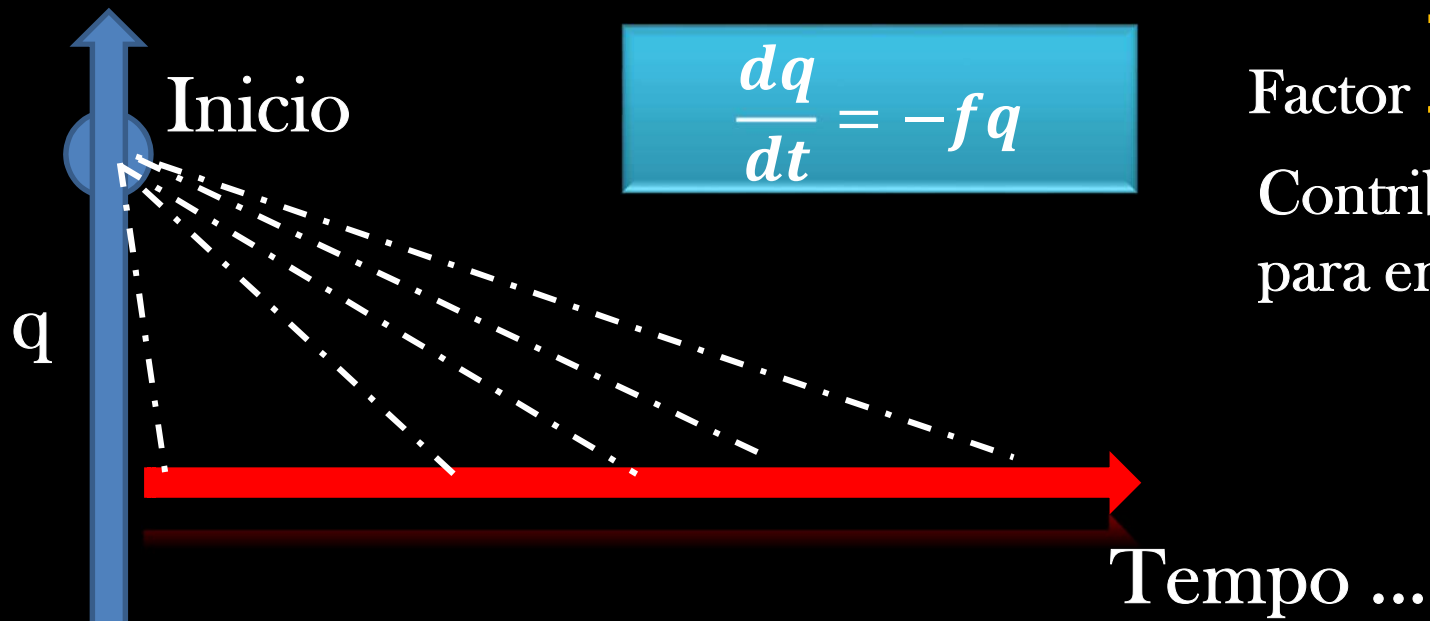
A única certeza
é que vai **terminar...**



$$y = -mx + b$$

$$\frac{dq}{dt} = -fq$$

Factor **f** específico
Contribui diretamente
para entropia...



Conclusão...

Manter uma relação **requer esforço !**

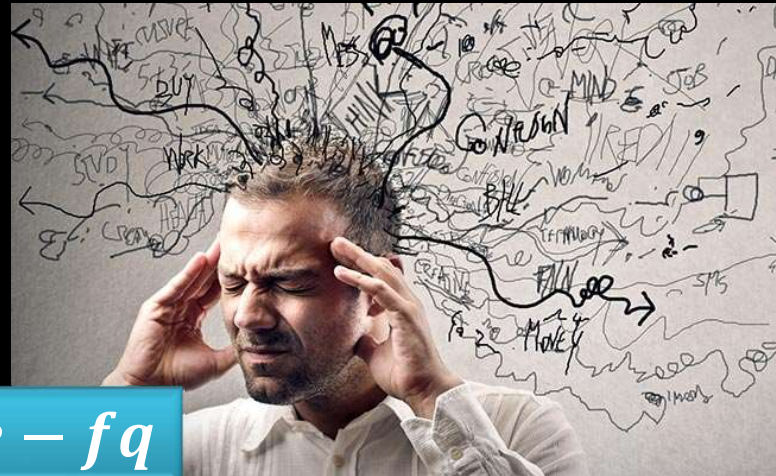


$$\frac{dQ}{dt} = e - fq$$

$$\text{Manter relação} \\ = e - fq$$

$$Mr = e - fq$$

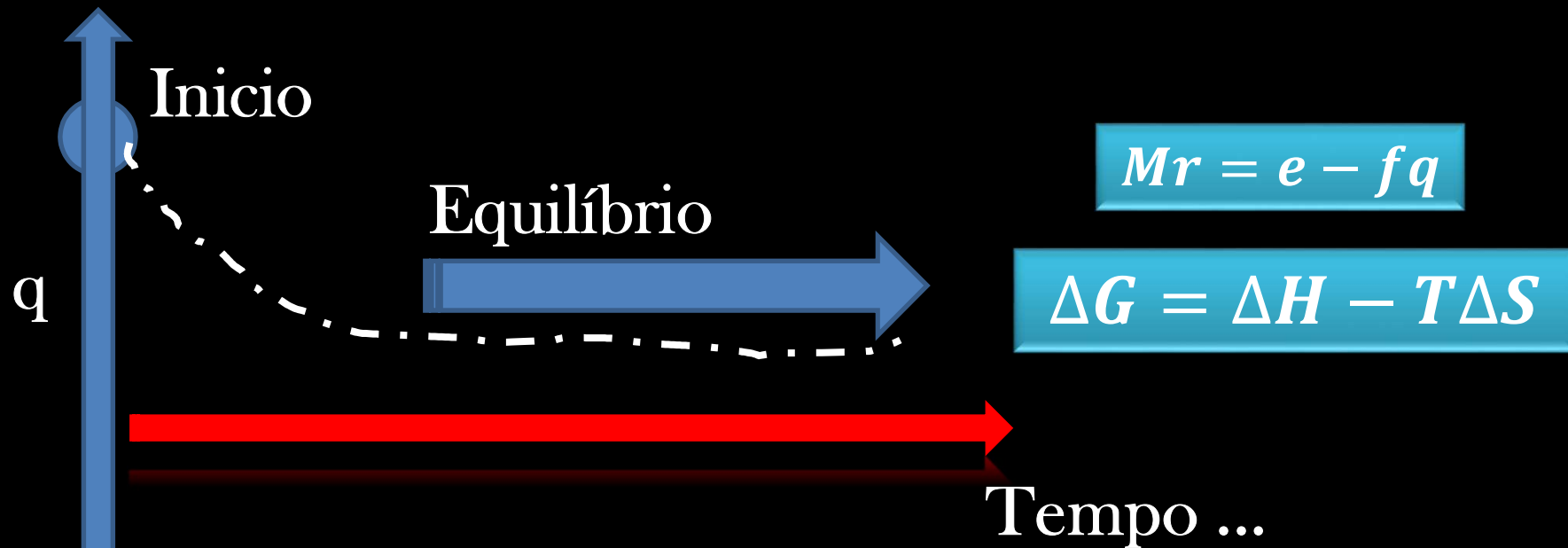
Manter uma relação é um equilíbrio....



$$Mr = e - fq$$

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

Procurar o equilíbrio...



A Mathematical Model of Sentimental Dynamics Accounting for Marital Dissolution

José-Manuel Rey*

Departamento de Análisis Económico, Universidad Complutense, Madrid, Spain

Abstract

Background: Marital dissolution is ubiquitous in western societies. It poses major scientific and sociological problems both in theoretical and therapeutic terms. Scholars and therapists agree on the existence of a sort of *second law of thermodynamics for sentimental relationships*. Effort is required to sustain them. Love is not enough.

Methodology/Principal Findings: Building on a simple version of the second law we use optimal control theory as a novel approach to model sentimental dynamics. Our analysis is consistent with sociological data. We show that, when both partners have similar emotional attributes, there is an optimal effort policy yielding a durable happy union. This policy is prey to structural destabilization resulting from a combination of two factors: there is an effort gap because the optimal policy always entails discomfort and there is a tendency to lower effort to non-sustaining levels due to the instability of the dynamics.

Conclusions/Significance: These mathematical facts implied by the model unveil an underlying mechanism that may explain couple disruption in real scenarios. Within this framework the apparent paradox that a union consistently planned to last forever will probably break up is explained as a mechanistic consequence of the second law.

Citation: Rey J-M (2010) A Mathematical Model of Sentimental Dynamics Accounting for Marital Dissolution. PLoS ONE 5(3): e9881. doi:10.1371/journal.pone.0009881

Editor: Jeremy Miles, RAND Corporation, United States of America

Received: September 17, 2009; **Accepted:** February 14, 2010; **Published:** March 31, 2010

Copyright: © 2010 José-Manuel Rey. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Funding: This work was partially supported by Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) through MTM2006-02372 and MTM2009-12672. The funders had no role in research design, decision to publish, or preparation of the manuscript.

Competing Interests: The author has declared that no competing interests exist.

* E-mail: j-man@ccee.ucm.es

Para quem tiver
interesse...

1 - Uma amostra de 182 g de ouro a certa temperatura foi adicionada a 22,1 g de H₂O. A temperatura inicial da H₂O era 25,0 °C . Se a Capacidade calorífica específica do ouro é de 0,128 J/g K, qual era a temperatura inicial da segunda amostra de ouro.

2 - Um pedaço de chumbo com massa 27,3 g foi aquecido a 98,90 °C em seguida, colocado em 15,0 g de água a 22,50°C. A temperatura final foi de 26,32 °C. Calcule a capacidade calorífica do chumbo a partir desses dados.

3 - Determine a massa mínima de gelo que deve adicionar a uma lata de refrigerante de (330 mL). Assuma] que a densidade e a capacidade calorífica do refrigerantes são iguais as da água: 1,00g/mL, 4,184 J/g.K.

4 - O ponto de congelamento do mercúrio é de -38,8°C. Qual a quantidade de energia que é liberada para a vizinhança quando 1,00 mL são solidificados. A temperatura inicial do mercúrio é de 23 °C. Admita que a densidade do mercúrio é igual a 13,6 g/mL e que a sua capacidade calorífica específica é igual a 0,140J/g.K e o seu calor de fusão é de 11,4 J/g.

5 - o etanol entra em ebulição a 78,29 °C. Qual a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1Kg de etanol de 20°C até ao seu ponto de ebulição? A capacidade calorífica específica do etanol é de 2,44 J/g K e a sua entalpia de vaporização é de 8,55 J/g.

7 – Você determina que 187 J de energia na forma de calor são necessários para elevar a temperatura de 93,45 g da prata de 18,5 °C a 27°. Qual a capacidade calorífica específica da prata?

8 - Você adiciona 100 g de água a 60 °C a 100 g de gelo a 0°C. Parte do gelo funde e esfria a água a 0°C. Quando a mistura de gelo atinge o equilíbrio térmico a 0°C, quanto gelo fundiu? $C_{\text{fusão(H}_2\text{O)}} = 333\text{J/g}$.

9 - o elemento boro na forma de fibras finas pode ser produzido reduzindo-se um haleto de boro com H₂



- Calcule $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ e $\Delta_r G^\circ$ a 25° para essa reação.
- A reação é prevista para ser produto favorecida no equilíbrio a 25°C?
- Se sim ela conduzida por entalpia ou por entropia?

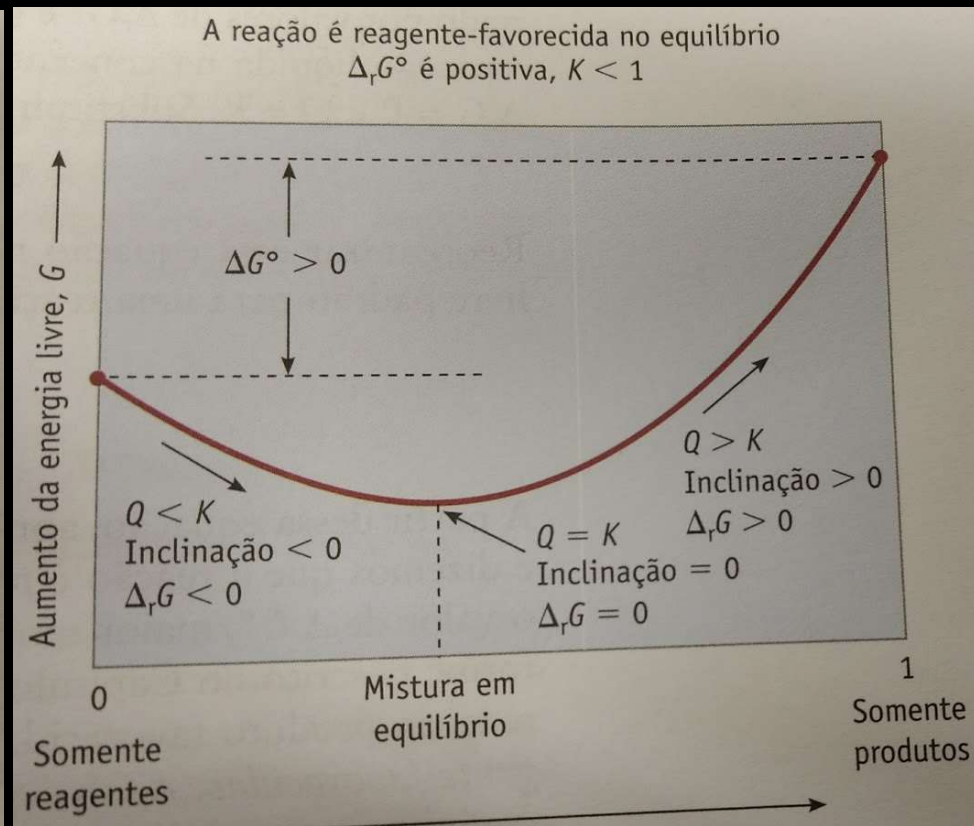
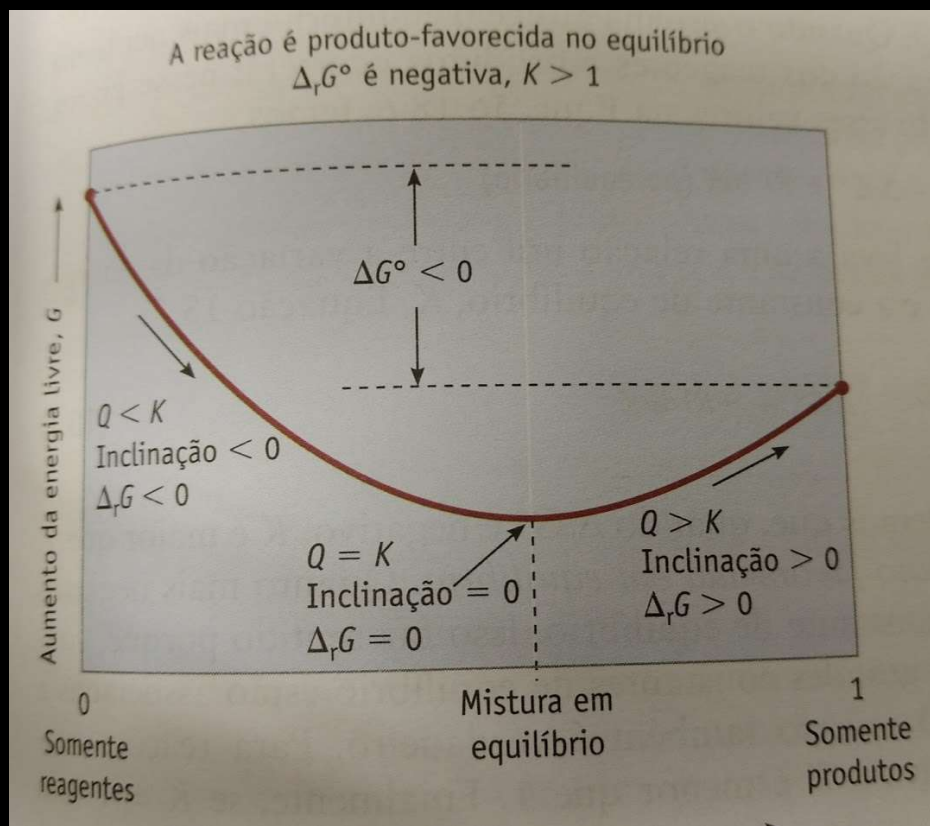
BCl₃ - $\Delta_f H^\circ = -402,96 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 290 \text{ J/K.mol}$, $\Delta_f G^\circ = -387,95 \text{ KJ/mol}$ a 298K

H₂ - $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 130 \text{ J/K.mol}$, $\Delta_f G^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ a 298K

HCl - $\Delta_f H^\circ = -92,31 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 186,2 \text{ J/K.mol}$ e $\Delta_f G^\circ = -95,09 \text{ KJ/mol}$ a 298K

B - $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ $\Delta_r S^\circ = 5,90 \text{ J/K.mol}$ e $\Delta_f G^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ a 298K

Termodinâmica e equilíbrio químico



Extensão da reação

Termodinâmica e equilíbrio químico

ΔG° é a variação na energia livre que acompanha a conversão completa de reagentes em produtos sob condições padrão. $\Delta G^\circ = G^\circ_{(\text{produtos})} - G^\circ_{(\text{reagentes})}$

Quando uma reação química começa a ocorrer, os reagentes misturam-se e começam a formar produtos. Deste modo a energia livre do sistema não é mais fornecida por G° mas sim por G . Em um determinado ponto do caminho a variação de energia livre nesse sistema nessa ponto é dada por ΔG

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[P]^p}{[R]^r}$$

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \left(\frac{[P]^p}{[R]^r} \right)_{\text{equilíbrio}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Termodinâmica e equilíbrio químico

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

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K$$

$$-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \ln K$$

9 - O elemento boro na forma de fibras finas pode ser produzido reduzindo-se um haleto de boro com H₂



- Calcule $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ e $\Delta_r G^\circ$ a 25° para essa reação.
- A reação é prevista para ser produto favorecida no equilíbrio a 25°C?
- Se sim ela conduzida por entalpia ou por entropia?

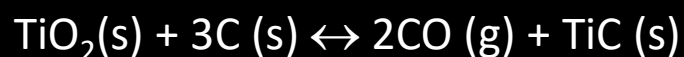
BCl₃ - $\Delta_f H^\circ = -402,96 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 290 \text{ J/K.mol}$, $\Delta_f G^\circ = -387,95 \text{ KJ/mol}$ a 298K

H₂ - $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 130 \text{ J/K.mol}$, $\Delta_f G^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ a 298K

HCl - $\Delta_f H^\circ = -92,31 \text{ KJ/mol}$ $S^\circ = 186,2 \text{ J/K.mol}$ e $\Delta_f G^\circ = -95,09 \text{ KJ/mol}$ a 298K

B - $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ $\Delta_r S^\circ = 5,90 \text{ J/K.mol}$ e $\Delta_f G^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$ a 298K

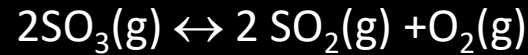
12 – Oxido de titânio (IV) é convertido em carboneto de titânio com carbono sob alta temperatura.



Composto	$\Delta_f G^\circ (727\text{K}), \text{KJ/mol}$
TiO ₂ (s)	-757,8
TiC(g)	-162,6
CO(g)	-200,2

- Calcule $\Delta_r G^\circ$ e K a essa temperatura?
- A reação é produto-favorecida no equilíbrio a essa temperatura?
- Como as concentrações de reagente ou produto podem ser ajustados para que a reação continue a 727°C

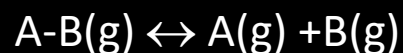
11 – Calcule o $\Delta_r G^\circ$ para a decomposição de trióxido de enxofre formando dióxido de enxofre e oxigênio.



- (a) A reação é produto-favorecida no equilíbrio a 25°C?
- (b) Se a reação não é produto-favorecida a 25°C, há uma temperatura em que isso ocorra? Estime essa temperatura.
- (c) Calcule a constante de equilíbrio para a reação a essa temperatura.

$\Delta_f G^\circ \text{SO}_3$: 371,04 KJ/mol; $\Delta_f H^\circ$: -395,77 KJ/mol; S° 256,77 J/k mol
 $\Delta_f G^\circ \text{SO}_2$: 300,13 KJ/mol; $\Delta_f H^\circ$: -296,84 KJ/mol; S° 248,21 J/k mol
 $\Delta_f G^\circ \text{O}_2$: 0 KJ/mol; $\Delta_f H^\circ = 0$ KJ/mol; S° 205,07 J/k mol

14 – A seguinte tabela demonstra o impacto da temperatura na constante de equilíbrio da seguinte reação:



T/°C	15	20	25	30	35	40	45	50
K	4,786	4,467	4,074	3,631	3,311	3,09	2,754	2,399

- Determine ΔH° , ΔS° e ΔG° da reação acima descrita no equilíbrio a 25°C.
- A reação é produto-favorecida no equilíbrio a 25°C?
- Se a reação não é produto-favorecida a 25°C, há uma temperatura em que isso ocorra? Estime essa temperatura.
- Calcule a constante de equilíbrio para a reação a essa temperatura.

13 – As “heater meals” são embalagens de alimentos que contêm a sua própria fonte de calor. Basta colocar água no aquecedor aguardar e alguns minutos.



- a) Confirme se essa reação é produto favorecida no equilíbrio a 25°C
- b) Qual a massa de magnésio necessária para produzir energia suficiente para aquecer 225 mL de água ($d=0,995 \text{ g/mL}$) de 25°C até ao ponto de ebulição. Calor específico do magnésio = 1,02 J/g.K

$$\Delta_f G^\circ \text{H}_2\text{O} = -237,15 \text{ KJ/mol} \quad \Delta_f G^\circ \text{Mg(OH)}_2 = -237,15 \text{ KJ/mol}$$