

TERMODINÂMICA

www.terra.com.br

Liberação de Energia proporciona:

- Calor
- Trabalho (mecânico)
- Trabalho Elétrico

Sistema¹ + Entorno (Ambiente)² = UNIVERSO

1. Sistema é uma porção definida do Espaço. Uma solução, uma molécula, um cilindro de gás, um ser humano, são exemplos de Sistemas.
2. Entorno é tudo que envolve o sistema, e com ele se relaciona.

www.terra.com.br

Sistemas Abertos e Fechados

- **Abertos:** trocam Energia, Trabalho e Matéria com o ambiente.
- **Fechados:** trocam Energia e Trabalho com o ambiente.

www.terra.com.br

Podem trocar Energia com a Vizinhança

www.terra.com.br

Sistemas Abertos e Fechados

- **Abertos:** Um fogareiro a gás ou carvão, um motor de combustão, e todos os seres vivos conhecidos são exemplos de sistemas abertos.
- **Fechados:** um gerador térmico, um calorímetro-bomba, uma reação em solução sem despreendimento de gás ou formação de precipitados, uma reação eletroquímica, uma fotoreação são exemplos de sistemas fechados.

www.terra.com.br

Sistemas Abertos e Fechados

- **Abertos:** Atingem estado ou regime estacionário, que se caracteriza pela equivalência entre o que sai e o que entra no sistema, de modo que a composição interna do sistema se mantém constante. Para isso, é necessário realizar Trabalho.
- **Fechados:** Atingem equilíbrio dinâmico com o ambiente, em Calor ou Trabalho.

www.terra.com.br

Energia Interna e Energia Externa

- **Energia Interna:** A Energia Interna Potencial é a composição química. A Energia Interna Cinética é o conjunto de calor.
- **Energia Externa:** A Potencial depende da altura do sistema no Campo G. A Cinética depende da velocidade de deslocamento do sistema no espaço.

www.terra.com.br

Propriedades Intensivas e Extensivas

A Energia Interna de um Sistema, em seus parâmetros macroscópicos, pode ou não depender de Massa do Sistema. Essa dependência classifica as propriedades em duas categorias:

| Propriedades Intensivas (independem da Massa) | Propriedades Extensivas (dependem da massa) |
|---|---|
| 1. Pressão | 1. Volume |
| 2. Temperatura | 2. Quantidade de Matéria |
| 3. Voltagem | 3. Densidade |
| 4. Viscosidade | 4. Quantidade de Energia |

www.terra.com.br

Termodinâmica – Aspectos Conceituais

- A termodinâmica estudava a princípio, a transformação de Calor (Energia Térmica) em Trabalho, e vice-versa.
- Depois, os fatos foram mostrando que a termodinâmica era muito mais abrangente, disciplinando toda e qualquer mudança que ocorre no Universo.

www.terra.com.br

Por que o ser humano é um sistema termodinâmico?

www.terra.com.br

Primeira Lei da Termodinâmica

- Descreve a conservação da energia.
- Energia não pode ser criada ou destruída, mas somente convertida de uma forma em outra.
- Toda transformação de energia se acompanha de produção de Energia Térmica (Calor).
- Qualquer forma de Energia ou Trabalho, pode ser totalmente convertida em Calor.
- A Energia do Universo é constante.

www.terra.com.br

Os Sistemas Biológicos

Trabalho e energia

Os movimentos ativos nos sistemas biológicos ocorrem quase que universalmente por meio da conversão de energia química potencial em trabalho mecânico.

Exemplos de motores moleculares: dineína nos cílios e flagelos e miosina nos músculos.

Eficiência dos movimentos biológicos pode ser expressa como a razão entre o trabalho mecânico produzido e a energia química consumida.

A eficiência geral do músculo é estimada em cerca de 25%. Os 75% restantes da energia química são convertidos em calor.

www.terra.com.br

Segunda Lei da Termodinâmica

- Descreve a transferência de energia.
- Energia, espontaneamente, sempre se desloca de níveis mais altos para níveis mais baixos.
- De onde tem mais Matéria ou Energia vai para onde tem menos.
- É possível, com a realização de Trabalho, transferir Energia (Matéria) de nível mais baixo para nível mais alto.
- Todo sistema que realizou trabalho, tem sua Energia diminuída.

www.terra.com.br

Entropia

- É uma qualidade de Energia incapaz de realizar Trabalho.
- É uma presença constante em todos os sistemas, processos e mudanças que ocorrem no Universo.
- No Universo, a Entropia aumenta sempre e a sentença entrópica condena o Universo a um estado de Entropia máxima, quando toda Energia capaz de realizar Trabalho tiver sido utilizada.
- A Entropia do Universo tende ao máximo.

www.terra.com.br

Entalpia, Entropia e Energia Livre

- Entalpia (H) é o conteúdo de calor de um sistema.
- Ela aparece como uma mudança de entalpia (ΔH) nas transformações que ocorrem.
- ΔH_f : entalpia de formação aparece na síntese de compostos.
- ΔH_s : entalpia de solução ocorre quando uma substância é dissolvida.
- ΔH_r : entalpia de reação ocorre quando uma reação se passa.

www.terra.com.br

Reação Exotérmica

- **Reação Exotérmica:** quando a mudança libera calor e o sinal ΔH é negativo.
- Em certas reações rápidas, a liberação súbita de calor chega a aquecer o sistema.
- Ex: dissolução de NaOH na água; dissolução de H_2SO_4 ; combustão do etanol.

www.terra.com.br

Reação Endotérmica

- **Reação Endotérmica:** quando a mudança absorve calor e o sinal ΔH é positivo.
- Ex: dissolução NH_4NO_3 e síntese do benzeno.

www.terra.com.br

Entropia

- Toda transformação é acompanhada de uma mudança na Entropia (ΔS), sempre no sentido de aumento global da Entropia.
- Numa reação (ou qualquer mudança), o produto da entropia (ΔS) pela temperatura absoluta (T) dá a quantidade de entropia que acompanha essa reação.

Quantidade de Entropia = T ΔS

www.terra.com.br

Entropia

- Os seres vivos procuram atingir o mais alto grau de Organização, Informação e Eficiência de utilização de Energia, justamente pelo processo de diminuir sua Entropia.
- A diferença entre estado hígido (saúde) e estados patológicos, é apenas no grau de Entropia, que está aumentado no segundo caso.
- Toda e qualquer doença ocorre simplesmente por um aumento de Entropia.
- Veja a seguir alguns estados de entropia aumentada:

| Estado Patológico | Linguagem Biológica | Linguagem Termodinâmica |
|-------------------|--|---|
| Arteriosclerose | Depósito de gordura e cálcio nas artérias, com alterações estruturais, endurecimento da parede, hipertensão. | Aumento de Entropia na circulação devido à desorganização da fina estrutura das artérias; Distúrbios energéticos da hemodinâmica. |
| Cárie | Corrosão das camadas dentárias. | Aumento de Entropia por desaparecimento de estruturas dentárias. |
| Hemoglobinose S | Presença de hemoglobina mutante, com anemia, alopcia, entupimento e alterações graves circulatórias. | Aumento de Entropia na molécula de hemoglobina pela troca de um aminoácido na cadeia β (glutâmico por valina). Distúrbios entrópicos da circulação. |
| Diabetes | Lesões nas células β do pâncreas, falta de insulina ou utilização deficiente. Hiperglicemia, glicosúria, polidipsia. | Aumento de Entropia na utilização de glicose, lipídeos e outros metabólitos, por perturbações no mecanismo de controle metabólico insulina-dependente. |

www.terra.com.br

Entropia: Pense Nisto!

- Os seres vivos vivem enquanto lutam pelo abaixamento de sua Entropia. Isto resulta em aumento da Entropia ambiental.
- Viver é retrair Organização do ambiente, é estar em permanente não-equilíbrio com o ambiente.
- O equilíbrio é a morte do sistema biológico.
- Num ecossistema sem interferências estranhas, a Entropia ambiental aumenta em ritmo normal.
- Só a espécie humana, com seus objetivos às vezes desviados, é capaz de acelerar o ritmo da Entropia ambiental, a Entropia foi apelidada eufemisticamente de Poluição.

Envelhecimento representa um Estado de Entropia?



Energia Livre

- A entalpia e entropia podem ser combinadas em uma relação que fornece a Energia Livre (ΔG) de um processo ou reação:

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

Energia Livre

- Essa energia livre (ΔG) é capaz de realizar Trabalho à volume e pressão constantes. No caso da temperatura do processo ser invariável, também a temperatura constante.
- Alguns processos ou mudanças dispõem Energia Livre, e são chamados de Exergônicos, e o ΔG é negativo.
- Outros processos ou mudanças absorvem Energia Livre, e são chamados de Endergônicos, e o ΔG é positivo.

Exemplo de reação exergônica é a hidrólise do ATP, e de reação endergônica, a síntese dessa molécula.



Valores de ΔG e Propriedades das Reações

| Valor relativo | Tipo de Reação | Efeito observado | Probabilidade de ocorrência |
|-------------------------------|----------------|---|-----------------------------|
| $-\Delta G$ ou $\Delta G < 0$ | Exergônica | Libera energia | Provável, espontânea |
| $+\Delta G$ ou $\Delta G > 0$ | Endergônica | Absorve energia | Improvável, provocada. |
| $\Delta G = 0$ | Uma ou outra | Reação em equilíbrio dinâmico, com Energia mínima e Entropia máxima | |

Energia de Ativação

- Mesmo quando uma reação tem ΔG negativo, e portanto, é provável e espontânea, nenhuma reação ocorre sem que seja fornecida uma energia inicial que deflagre o processo.
- Esta energia é conhecida como Energia de Ativação (E_a).
- Só depois é que a reação se processa, e a energia $-\Delta G$ é liberada.
- O curso de qualquer reação é o seguinte:



- Os reagentes A e B absorvem a Energia de Ativação E_a e formam o complexo ativado $(AB)^*$. Esse complexo se desloca nos produtos C + D e libera $-\Delta G$, energia livre, capaz de realizar trabalho.
- No caso das reações não espontâneas, i.e., endergônicas, antes de receberem o $+\Delta G$, elas necessitam receber previamente a Energia de Ativação, para que possam ocorrer.
- De um modo geral, a E_a depende da temperatura do sistema. Quanto mais alta a temperatura, mais alta é E_a . Esse fato permite controlar a velocidade das reações.

Diminuir, abaixando a Temperatura.
Aumentar, elevando a Temperatura.

Catálise

- Modificar a E_a é um modo eficiente de interferir na velocidade de uma reação (ou mudança).
- Agentes capazes de modificar a E_a , chamam-se catalisadores.
- O catalisador pode ser positivo (diminui a E_a , aumenta a velocidade) ou negativo (aumenta E_a , diminui a velocidade).
- Obs: quando se fala em catalisador sem especificar o tipo, quer-se dizer catalisador positivo.

Catálise

- O catalisador tem as seguintes propriedades:
 - diminui a E_a ,
 - aumenta a velocidade da reação,
 - não modifica ΔG ,
 - não modifica a constante de equilíbrio (K),
 - aparece inalterado no fim da reação,
 - tem alguma especificidade.
- Sem catálise não há vida!
- A catálise biológica é feita por **enzimas**, que são moléculas especialmente feitas para essa finalidade catalítica.

Exercícios

- Assinale Certo (C) e Errado (E):
 - A energia do Universo é constante ().
 - A entropia do Universo aumenta sempre ().
 - Energia (Matéria), espontaneamente se desloca sempre de níveis mais altos para mais baixos ().
 - Realização de Trabalho permite enviar Energia (Matéria) de níveis mais baixos para mais altos ().
 - Em qualquer mudança, a Entropia total diminui ().
 - Entropia é tipo de Energia degradada ().
- Concettuar Entalpia.
- Completar:
Exotérmica é reação que calor.
Endotérmica é a reação que calor.
- Um pesquisador está observando um Sistema e Seu Entorno (Ambiente), e não completou suas notas. Use a Termodinâmica para ajudá-lo.
Entropia no sistema diminui, no entorno
Entropia total sempre em todas as experiências.
- Concettuar Energia Livre.
- Completar:
Exergônica é a reação que Energia Livre.
Endergônica é a reação que Energia Livre.
- Mostrar que nenhum processo pode ser perfeito, pois há sempre uma "Entropiazinha" para atrapalhar. Quando se come, fica um resíduo no prato, quando se bebe, a última gota fica no copo, do cigarro que se fuma fica um tico (deixa sobrar tudo), a roupa que se veste estraga antes de acabar, os sapatos ficam impraticáveis antes do fim, na produção industrial de qualquer coisa um certo número de peças sai com defeito, numa mangueira carregadinha de mangas diversas perdem sem amadurecer...
- Descrever as características dos sistemas abertos e fechados.
- O que caracteriza o ser vivo como sistema termodinâmico?
- "Quem tem, põe; quem não tem, tira". A termodinâmica mostra que seria mais correto dizer: "Quem tem, põe; quem não tem, recebe". Discutir por quê?

