

Tema#3: Termodinâmica

Bartolomeu Joaquim Ubisse

Instituto Superior de Ciências de Saúde (ISCISA)

(Aulas preparadas para estudantes de Anatomia Patológica)

1 de Setembro de 2021

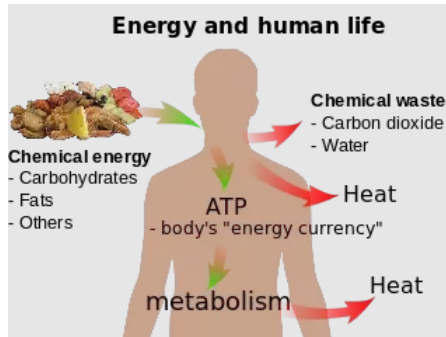
Conteúdos

- 1 Porque estudar Termodinâmica no curso de Saúde?
- 2 Conceitos gerais
- 3 Expansão térmica
- 4 Mecanismos de transferência de calor do corpo humano
- 5 Termorregulação
- 6 Energia interna - 1^a lei da Termodinâmica
 - Entalpia
- 7 2^o princípio da Termodinâmica - Entropia
 - Energia livre de Gibbs (G)
 - Energia livre de Helmholtz

Porque estudar Termodinâmica no curso de Saúde?

Termodinâmica: ramo da Física que se dedica ao estudo das transformações de energia, agregação da matéria e condições de equilíbrio químico.

- De onde vem a energia que o nosso corpo usa para realizar trabalho?
- Como é que o organismo humano mantém a sua temperatura corporal?
- Porque os processos naturais nunca ocorrem de modo a reduzir a desordem global do universo ?



[Imagem extraída em: <[URL](#)>.
Acesso em 14/08/2021.]

Alguma vez já pensou nestas questões?

- 1 **Sistema** - região que estamos interessados e da qual extraímos ou aferimos medições das grandezas de interesse, como por exemplo, a temperatura. (ex: o corpo humano é um sistema)
 - **Fechado** - quando há apenas a possibilidade de trocas de energia com sua vizinhança.
 - **Isolado** - quando não existe a possibilidade de trocas de energia e matéria com a vizinhança ($\Delta U = 0$).
 - **Aberto** - quando podem ocorrer trocas de energia e matéria com o entorno (ex.: O corpo humano é aberto)
- 2 **Vizinhança** - região entorno do sistema na qual nos inserimos como espectadores e fazemos observações sobre o fluxo ou influxo de energia para o sistema.

Quantidade de calor

Durante a discussão sobre a temperatura, consideramos o termómetro como o equipamento que se utiliza para medir a temperatura. Na verdade, o termómetro mede a sua própria temperatura e, a razão porque essa temperatura é atribuída a um outro corpo é justificada pelo fenómeno de **equilíbrio térmico**.

lei zero da Termodinâmica

Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um outro corpo C, então os dois referidos corpos (A e B) também estão em equilíbrio térmico.

Nota-se que para se atingir o equilíbrio térmico entre dois corpos inicialmente com temperaturas diferentes, primeiro houve transferência de energia sob forma de calor do corpo de maior temperatura (quente) para o de menor temperatura (frio).

Calor é a energia em transferência de um sistema para um outro em virtude, unicamente, de uma diferença de temperaturas entre eles.

Quantidade de calor

Quando o calor flui para um corpo, duas situações podem ser esperados, a saber:

- Variação da temperatura do corpo ou
- Mudança de fase

No caso em que ocorre a variação da temperatura do corpo, a quantidade de calor é dada pela relação:

$$\delta Q = C dT \quad (1)$$

Onde δQ é a quantidade diferencial de calor fornecido ao corpo e/ou sistema; C é a capacidade térmica (ou calorífica) do corpo e/ou sistema ao qual se transfere o calor.

Quantidade de calor

A capacidade térmica de um corpo é a quantidade de calor necessária para aumentar sua temperatura em 1°C . Assim, quanto maior a capacidade calorífica de um corpo, maior é a quantidade de calor necessário para se variar a sua temperatura em uma determinada magnitude.

A capacidade térmica por unidade de massa é denominada calor específico. Esta, é a quantidade de calor necessário para se variar a temperatura de 1g de um corpo em 1°C .

$$\delta Q = cmdT \Rightarrow Q = mc\Delta T \quad (1a)$$

$$c = \frac{C}{m} \quad (1b)$$

Onde, c é o calor específico e m é a massa do corpo.

A unidade no SI da quantidade de calor é Joule (J). Porém, também é comum encontrar expresso em caloria (Cal).

$1\text{cal} = 4.184 \text{ J}$

Quantidade de calor

O calor específico varia com a temperatura, porém, para uma vasta gama de temperaturas usuais, a variação é tão pequena que até para questões práticas é desprezível e considera-se que o valor é constante.

A transferência de energia sob forma de calor é normalmente feita a uma pressão atmosférica normal, porém, também pode ser feita em outras condições como em volume constante.

Em todas estas condições, pode-se determinar o calor específico como sendo:

- Calor específico a pressão constante (c_p):

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (2a)$$

- Calor específico a volume constante (c_V):

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (2b)$$

Quantidade de calor

Estes calores específicos relacionam-se conforme:

$$c_p = c_V + nR \quad (3a)$$

Para 1mol de gás fica:

$$c_p = c_V + R \quad (\text{Relação de Mayer}) \quad (3b)$$

Recorrendo-se à teoria cinética,

$$c_V = \frac{i}{2}R \quad (4)$$

onde, i é o número de graus de liberdade (molécula monoatômica - $i = 3$).

A razão entre os calores específicos resulta em uma grandeza adimensional denominada por coeficiente adiabático (γ)

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \quad (5)$$

Quantidade de calor

Tabela 1: Alguns valores específicos [Figura,O.& Teixeira,A.2007]

Substância	$c_p[kJkg^{-1}K^{-1}]$	Substância	$c_p[kJkg^{-1}K^{-1}]$
Água	~ 4.2	Proteínas	~ 1.6
Carboidratos	~ 1.4	Gorduras	~ 1.7
Minerais	~ 0.8		

Em caso de uma mistura,

$$c_p = \sum_i \chi_i c_{p_i} \quad (6a)$$

$$\chi_i = \frac{m_i}{m} \quad \text{e} \quad m = \sum_i m_i \quad (6b)$$

onde, χ_i é a fracção mássica do componente i na mistura, c_{p_i} é o calor específico da componente i em $Jkg^{-1}K^{-1}$, m_i é massa da componente i em kg e m é a massa total da mistura em causa em kg .

Quantidade de calor

Exemplo

Determine o calor específico da comida com a seguinte composição:

Substância	$\chi_i(\%)$	Substância	$\chi_i(\%)$
Água	84	Proteínas	3
Gorduras	12	Minerais	1

$$\begin{aligned}c_p &= \sum_i \chi_i c_{p_i} \\&= 0.84 \times 4.2 + 0.12 \times 1.7 + 0.03 \times 1.6 + 0.01 \times 0.8 \\&= 3.8 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Quantidade de calor

Quando o calor que se transfere para ou fora o sistema resulta em uma variação da temperatura, o calor em causa denomina-se **calor sensível** ($Q = mc\Delta T$).

Porém, existe outro caso em que o calor pode ser transferido para ou fora do sistema e a temperatura manter-se constante. A quantidade de calor por unidade de massa à transferir ao corpo para ter lugar uma mudança completa de fase denomina-se **calor latente (L)**

$$Q = mL \quad (7)$$

O calor latente classifica-se em:

- 1 Calor lat. de fusão (L_f): sólido \rightarrow líquido (há absorção de calor);
- 2 Calor lat. de solidificação (L_s): líquido \rightarrow sólido (há libertação de calor);
- 3 Calor lat. de vaporização (L_v): líquido \rightarrow gás (há absorção de calor);
- 4 Calor lat. de condensação (L_c): gás \rightarrow líquido (há libertação de calor)
- 5 Calor lat. de sublimação (L_{sub}): sólido \rightarrow gás ou vice-versa

Quantidade de calor

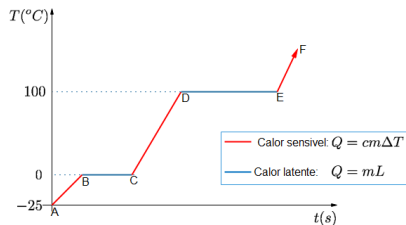


Figura 1: Mudança de fases da água

Tabela 2: Calor latente de algumas substâncias[Halliday, David. 2011]

Substância	P. Fusão (K)	$L_f(kJ/kg)$	P. ebulição (K)	$L_v(kJ/kg)$
Hidrogênio	14	58	20.3	455
Oxigênio	54.8	13.9	90.2	213
Água	273	333	373	2256

Quantidade de calor - Taxa de metabolismo basal (BMR)

Os seres humanos geram calor através das atividades metabólicas. A energia mínima que o organismo humano necessita para manter o seu funcionamento é denominada Taxa de metabolismo basal (BMR - do inglês *Basal Metabolism Rate*). A BMR não é a mesma para mulheres e homens e também depende da massa, altura e idade de cada indivíduo.

Existem várias correlações usadas para o cálculo de BMR, porém para a nossa consideração podemos destacar a de **Harris-Benedict** não obstante esta também ser apontada a exagerar em 10 – 15%.

- Para homens:

$$\dot{Q} = 66.4730 + 13.7516 \times m + 5.0033 \times h - 6.7750 \times i \quad (8a)$$

- Mulheres:

$$\dot{Q} = 655.95 + 9.5630 \times m + 1.850 \times h - 4.676 \times i \quad (8b)$$

onde, \dot{Q} é BMR em *kcal/dia*, m é massa em *kg*, h é altura em *cm* e i é idade em *anos*.

Expansão térmica

A expansão térmica é a tendência de um corpo e/ou substância mudar as suas dimensões físicas (comprimento, área e volume) quando a sua temperatura é variada.

Quando a temperatura de uma substância aumenta, a energia térmica das sua moléculas aumenta e, por essa razão, a sua vibração passa a ser de maior amplitude e até transladarem-se em espaços maiores alterando deste modo, as dumensões iniciais da substância em causa.

Existem três tipos de dilatação térmica:

- Dilatação linear
- Dilatação superficial e
- Dilatação volumétrica

Expansão térmica

- ① Dilatação linear - Ocorre aumento de comprimento com o aumento de temperatura.

$$\Delta L = L_o \alpha \Delta T \quad (9a)$$

$$\Delta L = L_f - L_o \quad (9b)$$

onde, ΔL é a variação de comprimento [m], L_o é o comprimento inicial [m], L_f é o comprimento final [m], α é coeficiente de dilatação linear [$^{\circ}C^{-1}$ ou K^{-1}], ΔT é a variação de temperatura [$^{\circ}C$ ou K]

- ② Dilatação superficial - Ocorre aumento da superfície com o aumento de temperatura

$$\Delta S = S_o \gamma \Delta T \quad (10a)$$

$$\Delta S = S_f - S_o \quad (10b)$$

onde, ΔS é a variação da superfície [m^2], S_o é a superfície inicial [m^2], γ é coeficiente de dilatação superficial [$^{\circ}C^{-1}$ ou K^{-1}], ΔT é a variação de temperatura [$^{\circ}C$ ou K]

- ③ Dilatação volumétrica - aumento do volume com o aumento de temperatura.

$$\Delta V = V_o \beta \Delta T \quad (11a)$$

$$\Delta V = V_f - V_o \quad (11b)$$

onde, ΔV é a variação do volume [m^3], V_o é o volume inicial [m^3], β é coeficiente de dilatação volumétrico [$^{\circ}C^{-1}$ ou K^{-1}], ΔT é a variação de temperatura [$^{\circ}C$ ou K].

Para sólidos, tem-se:

$$\beta = 3\alpha \quad (12)$$

Porque a água tem comportamento diferente?

Expansão térmica

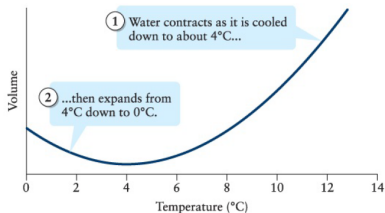


Figura 2: Vol. versus Temperatura para H_2O [Friedman, R.A. et al. 2018]

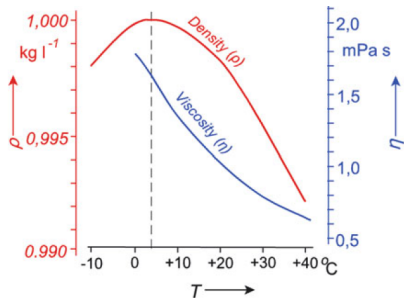


Figura 3: ρ e η da H_2O [Glaser, R. 2012]

A vida na Terra não seria viável se a água não se comportasse desta maneira. Sabe porquê?

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

O corpo humano usa basicamente quatro (4) mecanismos de transferência de calor para manter a homeostase¹, a saber:

- ❶ condução;
- ❷ radiação;
- ❸ convecção e
- ❹ evaporação

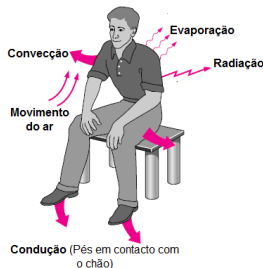


Figura 4: Mecanismos de transferência de calor pelo corpo humano

¹homeostase é a condição de relativa estabilidade da qual o organismo necessita para realizar suas funções adequadamente para o equilíbrio do corpo [Wikipédia]

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

Condução: Ocorre quando dois corpos de diferentes temperaturas estão em contacto físico. A quantidade de calor que se transfere por unidade de tempo (\dot{q}) é dada pela **lei de Fourier**:

$$\dot{q} \equiv \frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{\Delta T}{\Delta l} \quad (13)$$

Onde, Q é a quantidade de calor, κ é o coeficiente de condutibilidade térmica do material, A é a área de superfície do material e $\Delta T/\Delta l$ é o gradiente de temperatura através do material. O sinal menos (-) é devido ao facto de que o calor flui do lado de maior temperatura para o de menor.

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

Quando o material tem simetria cilíndrica, uma artéria por exemplo, tem-se:

$$\dot{q} = -2\pi\kappa l \frac{\Delta T}{\ln(r_2/r_1)} \quad (13a)$$

Tabela 3: Condutibilidade térmica de alguns materiais [Zabel,H.2017]

Material	$k[W K^{-1}m^{-1}]$
Ar	0.01-0.1
Roupas(algodão)	0.1
Água	0.6
Tecidos	0.1-0.2

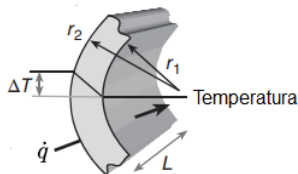


Figura 5: Condução de calor num objecto com simetria cilíndrica

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

Radiação: quando o calor transfere-se em forma de ondas electromagnéticas (na faixa do infravermelho $\rightsquigarrow 5 - 20\mu m$). A quantidade de calor transferido por unidade de tempo é determinada baseando-se na **lei de Stefan-Boltzmann**

$$\dot{q} = \epsilon \sigma A (T_p^4 - T_a^4) \quad (14)$$

onde, T_a é a temperatura do ambiente avolta da pessoa, T_p é a temperatura da pele da pessoa, A é a área do corpo da pessoa exposta (não coberta), ϵ é a emissividade do corpo (para a pele usa-se com frequência $\epsilon = 1.0$) e, σ é a constante de Boltzmann ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$).

Para faixas de temperaturas de $0^\circ C \leq T_a \leq 40^\circ C$ e $30^\circ C \leq T_p \leq 40^\circ C$, a Eq.14 é aproximada para forma linear

$$\dot{q} = \eta (T_p - T_a) \quad (14a)$$

$$\eta = 12 \frac{kcal}{h^\circ C} \quad (14b)$$

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

Convecção: quando ocorre a transferência de calor devido à movimentação de massas de fluido. Massa de fluido quente (menor densidade) sobe e massa de fluido frio (maior densidade) desce.

$$\dot{q} = hA(T_p - T_a) \quad (15)$$

onde, h é o coeficiente de transferência de calor por convecção em W/m^2K , A é área do corpo exposto em m^2 .

O coeficiente h depende de muitos factores mas, o mais destacável é a velocidade do ar ambiente. Assim, desprezando-se os efeitos das roupas (considerando o corpo nú), e para $2 \leq v \leq 20m/s$ tem-se:

$$\dot{q} = (10.45 - v + 10\sqrt{v})(T_p - T_a) \quad [kcal/h] \quad (15a)$$

onde, as temperaturas ($T_a; T_p$) estão em $^{\circ}C$.



Figura 6: Convecção - o vapor sobe porque tem menor densidade que o resto do fluido na chávena

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

Evaporação: - é a transferência de calor por evaporação de água. A temperaturas corporais acima de 36.85°C , o Homem começa a transpirar e parte desse suor evapora. A taxa com que a evaporação ocorre depende da humidade relativa - mais suor evapora em ambientes de baixa humidade relativa.

Suar é o primeiro mecanismo de arrefecimento do organismo durante a realização de exercícios físicos.

A água chega à superfície da pele por três mecanismos [Ferguson,D.B., 1988]:

- Difusão através das camadas da epiderme ($\sim 86 - 170\text{ml}/\text{dia}$);
- Secreção normal das glândulas sudoríparas ($\sim 33 - 500\text{ml}/\text{dia}$);
- Perda de água através das superfícies dos pulmões ($\sim 600 - 700\text{ml}/\text{day}$).

Mecanismos de transferência de calor do corpo humano

$$\dot{q} = h_e A w (p_p - p_a) \quad [W] \quad (16)$$

Onde, h_e é o coeficiente de transferência de calor por evaporação em $W/(m^2 kPa)$, A é a área da pele a transpirada em m^2 , w é a porção da pele húmida em comparação com a área total da pessoa (adimensional), p_p é a pressão do vapor saturado na pele em kPa e p_a é a pressão do vapor de água no ambiente em volta.

O calor latente de evaporação da água é : $L_v = 2.5 kJ/ml \approx 580 kcal/l$. Assim, se a taxa de evaporação diária é de $600 - 800 ml/dia$, a pessoa dispende $1.5 - 2.0 MJ/dia$ o que é correspondente a $21 - 28\%$ do total das perdas energéticas.

A perda de calor total é a superposição de todas as formas de perda de calor, isto é, condução, radiação, convecção e evaporação.

Termorregulação

A temperatura do corpo é mantida constante ($T = 37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ para uma pessoa saudável) na parte central do corpo (onde se encontram vários órgãos) e no cérebro. Nas partes periféricas, onde se encontra o sistema locomotor, a temperatura varia em função da temperatura do ambiente externo, conforme a Fig.7

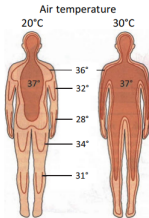
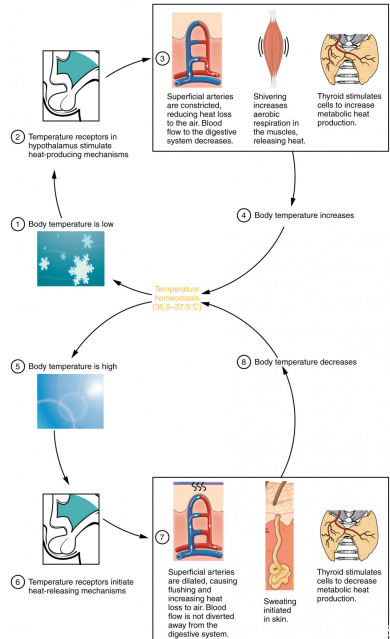


Figura 7: Isotermas da temperatura do corpo dependendo da T_a [Zabel,H.,2017]



Energia interna - 1ª lei da Termodinâmica

Todos os sistemas biológicos necessitam de energia para a sua sobrevivência. O homem usa a energia extraída nos alimentos para manter em funcionamento os seus órgãos, manter a sua temperatura e realizar trabalho.

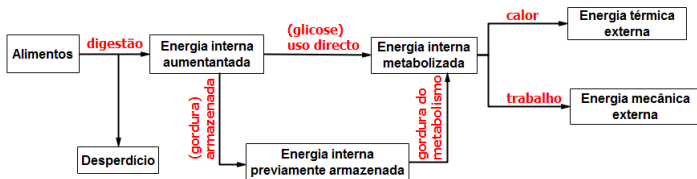


Figura 8: Fluxo de energia em um sistema bioenergético

Assim, a **energia interna (U)** é a soma da energia potencial química e a energia cinética dos átomos e das moléculas que constituem o sistema.

Repare que a energia interna pode variar. **O que faz variar essa energia?**

Energia interna - 1ª lei da Termodinâmica

A 1ª lei da termodinâmica relaciona a variação da energia interna do sistema com o trabalho que o sistema realiza e o calor que flui para fora ou para dentro do sistema. Esta lei não é nada menos nada mais que a lei de conservação de energia e é matematicamente expressa por:

$$\Delta U = Q - W \quad (17)$$

onde, ΔU é a variação da energia interna, Q é a quantidade de calor transferido para ou fora do sistema e W é o trabalho realizado pelo sistema.

Considerando a taxa de variação da energia interna, pode-se escrever:

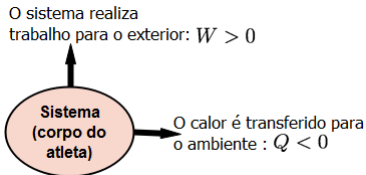
$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} \quad (18)$$

onde, $\frac{dU}{dt}$ é a taxa metabólica, $\frac{dQ}{dt}$ é a taxa de transferência de calor para ou fora do sistema e $\frac{dW}{dt}$ é a potência mecânica

Energia interna - 1ª lei da Termodinâmica

Exemplo

Durante um exercício no ginásio, passados os 15 minutos de uma sessão de pedalar uma bicicleta estacionária, o monitor da bicicleta registou que o atleta transferiu 165 kJ de energia em forma de trabalho. O monitor do seu coração, por outro lado, tem um registo de 165 calorias nutricionais². Sabendo que 0.45kg de gordura corresponde a 3500 kcal de energia, determine a quantidade de gordura que o atleta queimou e a quantidade de calor que transferiu para o ambiente.



$$Q = \Delta U + W$$

$$= -165kcal \times \frac{4.186kJ}{1kcal} + 165kJ$$

$$= -562kJ \quad \text{Transferiu 562kJ}$$

$$M = \frac{165kcal \times 0.45kg}{3500kcal} = 21g$$

queimou apenas 21g de gordura

²1Cal = 1000 cal

1ª lei da Termodinâmica -Entalpia

A maior parte das experiências nos laboratórios de Física e Química são efectuadas a pressão constante.

Considerando a expressão da 1ª lei da Termodinâmica temos:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - p\Delta V \\ U_2 - U_1 &= Q - p(V_2 - V_1) \\ Q &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)\end{aligned}\tag{19}$$

Define-se entalpia (H) como sendo:

$$H = U + pV\tag{20}$$

pelo que, a sua variação fica:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V\tag{20a}$$

1ª lei da Termodinâmica -Entalpia

De acordo com o tipo de processo, pode -se dividir entalpia em:

- 1 Entalpia de vaporização: ΔH para a conversão de líquidos em gases.
- 2 Entalpia de combustão: ΔH para a combustão de uma substância.
- 3 Entalpia de formação: ΔH associada ao processo de formação de um composto a partir de seus elementos constituintes.
- 4 Entalpia padrão (ΔH°): é a variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados padrão³.
- 5 Entalpia padrão de formação (ΔH_f°): é a variação de entalpia para a reação que forma $1mol$ do composto a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seus estados padrão.

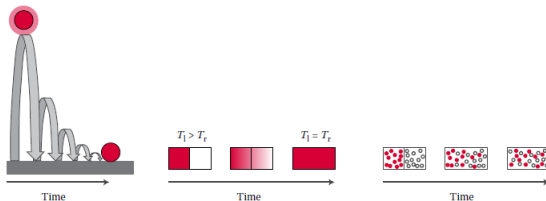
(Consultar a lei de Hess)

³quando a substância está na sua forma pura à pressão atmosférica de $1atm$ e à temperatura de $298.15K$.

Energia interna - 1ª lei da Termodinâmica

Observações relativas à 1ª lei da Termodinâmica

- A 1ª lei da termodinâmica faz menção à conservação de energia e considera calor e trabalho como formas de transformação de energia.
- A 1ª lei da termodinâmica nada afirma sobre a possibilidade de uma dada transformação se realizar e muito menos indica o sentido em que tal transformação pode ocorrer

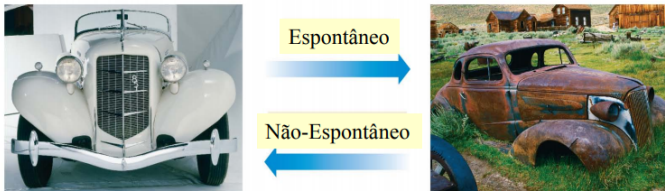


Porque os processos na natureza tem preferência do sentido em que devem ocorrer (café quente arrefece, edifícios caem, etc.)?

2º princípio da Termodinâmica - Entropia

Para a nossa compreensão da 2ª lei da termodinâmica faz sentido referenciar dois conceitos, a saber:

- ① **Processos espontâneos** - qualquer processo que ocorre sem influência externa (maioria dos processos na natureza).
 - Tem só um sentido de ocorrência (são irreversível)
 - É caracterizado pela dispersão de energia e matéria
- ② **Processos não espontâneos** - aqueles que ocorrem sob uma indução externa.
 - Ocorrem também no sentido oposto ao de espontâneo (são reversíveis)



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

2º princípio da Termodinâmica - Entropia

Existem vários enunciados do 2º princípio da Termodinâmica, por exemplo, o de Kelvin-Planck, Rudolf Clausius assim como a formulação mediante a entropia. As formulações de Kelvin-Planck e de Clausius são referentes à máquinas cíclicas e são de grande relevo na área da Engenharia e/ou técnica. Para a nossa consideração vamos considerar formulação mediante a entropia, isto é, a formulação de Boltzmann.

Num sistema isolado, a entropia nunca pode diminuir, isto é, ou aumenta ou se mantém constante.

A entropia (S) é a medida do grau da desordem de um sistema.

Os processos espontâneos ocorrem no sentido de diminuição da sua energia e, por conseguinte, no aumento da sua entropia.

Entre gelo e água, o que tem maior entropia. Porquê ?

2º princípio da Termodinâmica - Entropia

Considerando-se que um sistema evolui de um estado para o outro, então faz sentido destacar a variação da entropia (ΔS)

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (21)$$

- Processo reversível

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\Delta S = 0) \quad (21a)$$

- Processo irreversível

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\Delta S > 0) \quad (21b)$$

Repare que embora a reação seja espontânea ($\Delta S > 0$), nada indica que ocorrerá com uma rapidez observável!

2º princípio da Termodinâmica - Entropia

Consideremos uma mistura de gases, conforme a Fig.9.

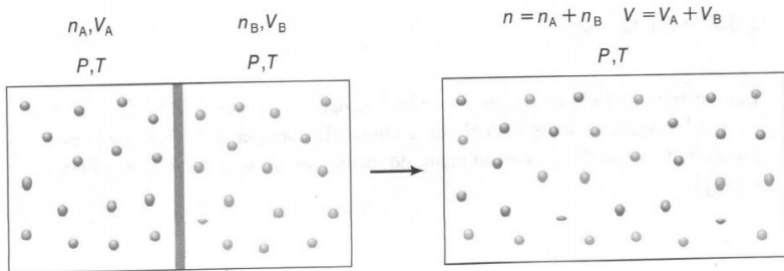


Figura 9: Mistura de gases

A variação da entropia no final da mistura é:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

2º princípio da Termodinâmica - Energia livre de Gibbs (G)

Energia livre de Gibbs⁴ é a energia da qual o processo e/ou sistema dispõe para realizar trabalho útil à **temperatura e pressão constantes**.

Quando uma reação química espontânea ocorre, parte da energia liberada utiliza-se para reorganizar o sistema (reorganizar os átomos). Essa energia depende da temperatura (T) e do nível de desorganização dos átomos (S).

$$G = U + pV - TS \quad (22)$$

onde G é a energia livre de Gibbs.

- $\Delta G > 0$ - reacção não espontânea
- $\Delta G < 0$ - reacção espontânea

Sendo, $H = U + pV$ e considerando as variações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22a)$$

⁴Em homenagem ao Físico norte-americano Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

2º princípio da Termodinâmica - Energia livre de Gibbs (G)

Considerações sobre a energia livre de Gibbs

- A energia livre de Gibbs é a energia que sobra após uma reação química espontânea, sendo que, ela é liberada.
- A energia livre de Gibbs é a máxima energia que se pode retirar de uma reação e/ou sistema;
- A energia livre de Gibbs não é conservada pelo que, a sua existência só é aceita se a reação ocorrer sob pressão e temperatura constantes;

TPC

O que significa a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°)? Como é que usamos para aferir a espontaneidade de uma reação química?

2º princípio da Termodinâmica - Energia livre de Helmholtz

Embora maior parte dos processos ocorrem sob pressão e temperatura constantes, há casos em que o processo pode ocorrer a volume e temperatura constantes. Neste caso (sob temperatura e volume constantes), pode se usar uma outra função denominada energia livre de Helmholtz⁵

$$\begin{aligned}F &= U - TS \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S\end{aligned}\tag{23}$$

- $\Delta F < 0$ - processo espontâneo
- $\Delta F > 0$ - processo não espontâneo

Tanto U, S, H, G, F são funções de estado, i.é., dependem só do estado inicial e do final do processo.

⁵em homenagem ao Físico alemão Hermann Ludwig Helmholtz (1821-1894)