

Teresa C. B. Saldanha e Shylaja Subramanian

Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e da Natureza - UFPB - 58.059 - João Pessoa - PB

Recebido em 1/9/92; cópia revisada em 16/2/93

The concept of intensive and extensive properties of systems are described with some examples and their importance in teaching thermodynamics to beginning students and with respect to physical and chemical processes and thermochemical calculations is discussed.

Keywords: intensive properties; thermodynamic.

INTRODUÇÃO

"No thermodynamic expression should ever be applied by rote. If, in a given expression, you cannot tell what variables would be affected by the amount of material present, then you are better off doing something else."

"Nenhuma expressão termodinâmica deve ser aplicada mecanicamente. Se ao usar uma expressão você não é capaz de identificar as variáveis que são afetadas pela quantidade de substância presente, então é melhor que você faça qualquer outra coisa (menos Termodinâmica)." R. E. Dickerson¹

Ensinar termodinâmica a alunos principiantes constitui um desafio. O grande número de publicações que tratam deste tema atesta a preocupação dos professores a respeito do assunto. Como exemplos podem ser mencionados três artigos cujos títulos são bem sugestivos: "Student Misconceptions in Thermodynamics"²; Equilíbrio Químico - Dificuldades de Aprendizagem I e II^{3,4}; "Uma melhor Maneira de Tratar o Equilíbrio Químico"⁵.

É bem verdade que o problema apresenta ao mesmo tempo aspectos positivos e negativos. O aspecto positivo refere-se ao fato de que o professor pode despertar a atenção inicial do aluno enfatizando o relevante papel da termodinâmica na química e nas áreas afins. Os princípios e os dados termodinâmicos são indispensáveis e de imensa utilidade não apenas para a química pura mas também para a química industrial, a engenharia química, a biologia e a medicina. Assim sendo, torna-se fácil convencer o aluno da necessidade de conhecer e fixar, pelo menos os fundamentos do assunto e então compreender a razão do mesmo estar incluído no currículo do seu curso. Portanto, o desafio inicial para motivá-lo a querer aprender, pré-requisito essencial para um bom rendimento do processo ensino-aprendizagem, pode ser vencido sem grandes esforços.

O aspecto negativo resulta do caráter abstrato dos conceitos e das leis da Termodinâmica. Conceitos tais como calor (frequentemente confundido com energia térmica), entropia, energia livre, fugacidade, atividade, potencial químico, quantidade molar parcial, etc., são realmente difíceis de serem captados, assimilados e aplicados pelos estudantes nos estágios iniciais do curso. Isso nos leva a considerar os diferentes tratamentos, geralmente adotados nos livros-textos e, consequentemente, pelos professores em suas aulas para a apresentação e o desenvolvimento do assunto Termodinâmica.

O tratamento puramente matemático tem a vantagem de ser ao mesmo tempo sucinto, rigoroso e elegante. Entretanto, não

convém a alunos que não dominam a matemática envolvida - cálculo diferencial e integral. Além disso, esse tratamento apresenta uma desvantagem adicional: o assunto que já é, por si mesmo, abstrato, a despeito de suas inúmeras aplicações práticas, torna-se ainda mais abstrato após várias páginas de equações diferenciais parciais.

Neste ponto, deve-se lembrar que a tarefa-objetiva do professor, uma vez despertada a atenção do aluno para a importância do assunto, deve ser manter o seu interesse, condição indispensável, como foi dito antes, para se atingir um bom rendimento.

Isso pode ser conseguido utilizando uma abordagem alternativa, na qual se enfatize a introdução dos *conceitos* e as *definições* dos termos e quantidades termodinâmicas, juntamente com suas dimensões e unidades. É importante reconhecer que os próprios conceitos são abstratos, e justamente por esse motivo o fato deve ser admitido e encarado logo no início do curso: explicações detalhadas, com exemplos dos diferentes conceitos e o uso de palavras para traduzir o sentido das expressões matemáticas, são necessários para desmistificar termos como entropia, coeficiente de atividade, equilíbrio, etc. O suporte para essa opinião encontra-se no segundo capítulo do clássico "Thermodynamics", maravilhosamente escrito por Lewis e Randall⁶, onde nem mesmo uma única expressão matemática pode ser encontrada. (Em nossa opinião este capítulo deve ser de leitura obrigatória a qualquer estudante de Termodinâmica).

Urge esclarecer que, evidentemente, não se pretende aqui subestimar a relevância da matemática no ensino da termodinâmica, o que nem teria sentido. Deseja-se, apenas, ressaltar que, uma vez que os conceitos sejam bem "digeridos" o tratamento matemático adotado em disciplinas mais avançadas é não somente útil e complementar, mas também indispensável.*

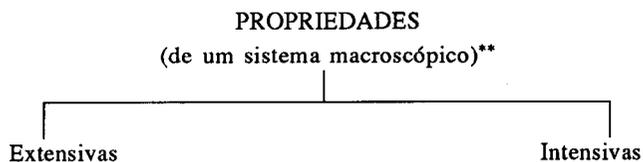
O objetivo específico deste artigo é exatamente ratificar o que foi dito acima empregando o importante conceito de propriedades intensivas e suas aplicações em cálculos termodinâmicos. Neste contexto deve-se reportar à citação de Dickerson, destacada no início deste artigo.

PROPRIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

Considere-se que um dado sistema macroscópico encontra-se num *estado* particular. O estado de um sistema é definido ou caracterizado por uma série de *propriedades*. É igualmente

* Essas considerações são igualmente válidas para aproximações "macroscópicas" e "microscópicas" da Termodinâmica.

correto afirmar que cada propriedade de um sistema em um certo estado tem um único valor. Sabe-se que essas propriedades podem ser medidas direta ou indiretamente através de experimentos. Portanto, torna-se necessário distinguir entre dois tipos de propriedades de um sistema⁶:



Considere-se agora uma dada quantidade de uma substância que ocupa um volume V . Duas vezes a quantidade da mesma substância (sob condições constantes) deverá ocupar o dobro do volume, isto é, $2V$. O mesmo vale para sua massa m , e sua energia interna E ($E = mc^2$, onde c é a velocidade da luz no vácuo). V , m e E são chamadas *propriedades extensivas* do sistema.

Qualquer propriedade cuja magnitude depende da quantidade de substância presente no sistema é uma propriedade extensiva (PE).

Por outro lado, a temperatura de uma substância é a mesma, seja sua massa 1 g, 1 kg ou 1 ton. O mesmo pode ser dito de outras propriedades como pressão, índice de refração, viscosidade, etc.

Qualquer propriedade cuja magnitude independe da quantidade de substância presente no sistema é uma propriedade intensiva (PI).

É importante compreender que algumas propriedades intensivas são derivadas de propriedades extensivas. Um exemplo simples é a densidade. Embora massa e volume sejam propriedades extensivas, densidade (igual a m/V) é uma propriedade intensiva. Sabe-se que a densidade da metade de um pedaço de giz é igual a do giz inteiro, isto é, independe da quantidade de matéria. Similarmente, o volume específico (V/m) e o calor específico (q/m) são propriedades intensivas. Generalizando

$$\frac{PE}{PE} = PI \quad (I)$$

O aluno deve procurar outros exemplos de propriedades intensivas derivadas. Um exemplo importante é a concentração. A concentração de uma solução pode ser expressa de diversas maneiras, tais como porcentagem em volume, porcentagem em massa, fração molar, molalidade, mol/l, etc. Observando atentamente, é possível perceber que qualquer que seja a unidade empregada,

$$\text{Concentração} = \frac{\text{uma propriedade extensiva}}{\text{uma propriedade extensiva}}$$

Também a pressão, outra propriedade intensiva, definida pelo quociente força/área (PE/PE), pode ser considerada uma propriedade intensiva derivada.

Finalmente, observa-se ainda que a razão entre uma propriedade extensiva e uma quantidade fixa da substância é uma propriedade intensiva. A quantidade fixa geralmente é 1 g ou 1 mol. O volume específico e o calor específico, já apontadas como propriedades intensivas, se enquadram nesse caso. Do

** É interessante notar que, atualmente o conceito de propriedades extensivas e intensivas tem sido utilizado também para sistemas microscópicos. De acordo com a Teoria Funcional de Densidade, a eletronegatividade do átomo é uma propriedade intensiva enquanto a densidade eletrônica é uma propriedade extensiva, o produto deste par sendo energia⁷.

mesmo modo, o volume molar (V_m), a energia interna molar (E_m), a energia livre molar (G_m) também são propriedades intensivas. O aluno deverá lembrar que G_m é nada mais do que potencial químico.

Alguns exemplos de propriedades extensivas e intensivas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de Propriedades Extensivas e Intensivas

Extensivas	Intensivas
Massa (m)	Temperatura (T)
Comprimento (l)	Pressão (P)
Área (A)	Densidade (ρ)
Volume (V)	Volume molar (V_m)
Energia interna (E)	Calor específico (c)
Entalpia (H)	Concentração (I)
Entropia (S)	Potencial elétrico (ε)
Energia livre (G)	Potencial químico (μ)
Capacidade térmica (C)	Índice de refração (n)
Energia térmica (q) (liberada ou absorvida pelo sistema)	Viscosidade (η)
Corrente elétrica (I) (número de elétrons liberado ou absorvido pelo sistema)	Tensão superficial (γ)

O aluno deve estar convencido e seguro quanto aos exemplos da Tabela 1. Além disso, as autoras recomendam que, para melhor fixação daqueles conceitos, o aluno tente classificar cada nova propriedade encontrada como PE ou PI, aumentando a lista de exemplos daquela Tabela. (Novamente, retorne à citação do início deste artigo).

As propriedades que definem o estado de um sistema são as propriedades intensivas. Assim, essas propriedades são mais fundamentais que as extensivas. Uma série de propriedades intensivas caracteriza, inequivocamente, o sistema. Para uma substância pura qualquer par de variáveis intensivas independentes é suficiente para determinar seu estado e também os valores de todas as suas outras propriedades intensivas restantes. Por exemplo, fixando T e P, automaticamente, fixam-se os valores das demais PI's. Ao invés de P e T, η e n poderiam ter sido escolhidas. Para um sistema de mais de um componente (p. ex. soluções), além do par de variáveis intensivas, a concentração dos componentes também deve ser especificada para determinar o seu estado. Um sistema de três componentes é completamente caracterizado por T, P, x_1 e x_2 (x = fração molar). Isto é, 4 variáveis intensivas independentes são necessárias neste caso (x_3 , sendo $[1 - (x_1 + x_2)]$, não é independente).

APLICAÇÃO DOS CONCEITOS DE PI E PE

Tendo sido introduzidos os conceitos de PI e PE, serão considerados, a seguir, alguns exemplos de aplicações dos mesmos.

1. Interações entre sistemas

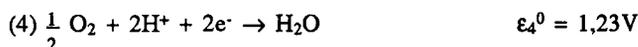
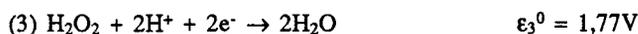
Sabe-se que a Química trata de processos físicos e químicos. Esses processos ocorrem através de interações entre sistemas que geralmente são acompanhadas de: (i) transferência de energia e/ou massa; (ii) mudança de estado dos sistemas.

Neste ponto, é necessário reconhecer que há dois tipos de energia - *térmica e não térmica* (como está implícito na 1ª lei da Termodinâmica, $\Delta E = q-w$). A energia térmica (energia desordenada) é aquela transferida apenas devido a diferenças de temperatura entre os sistemas. A energia não térmica (energia ordenada) é transferida através de operações mecânicas como energia mecânica, gravitacional, elétrica, etc.

Semi-reação de interesse



Semi-reações disponíveis



Observa-se que a reação de interesse pode ser obtida somando-se membro a membro (1) e (2). Entretanto, sendo ε^0 uma PI não é possível somar ε_1^0 e ε_2^0 para obter ε^0 . Deve-se portanto usar uma PE e a partir dela calcular ε^0 . Assim,



Como ΔG^0 é PE, escreve-se

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$-n \mathcal{F} \varepsilon^0 = -(n_1 \mathcal{F} \varepsilon_1^0 + n_2 \mathcal{F} \varepsilon_2^0)$$

$$\varepsilon^0 = \frac{n_1 \varepsilon_1^0 + n_2 \varepsilon_2^0}{n}$$

$$\varepsilon^0 = \frac{1 \cdot (-0,33) + 1 \cdot (1,69)}{2} = 0,68\text{V}$$

E generalizando,

$$\varepsilon_n^0 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i^0}{\sum n_i}$$

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O que foi discutido neste artigo não somente demonstra a importância dos conceitos de PI e PE para facilitar cálculos termoquímicos como também permite assegurar aos alunos que: (1) É possível ensinar e aprender Termodinâmica sem utilizar complicadas equações matemáticas; (2) Em termos didáticos, os conceitos são mais importantes que as expressões matemáticas. Portanto, professor e aluno devem reconhecer que em qualquer processo de ensino-aprendizagem é importante obedecer à seqüência TEORIA → EXERCÍCIOS.

AGRADECIMENTO

As autoras desejam registrar um agradecimento especial ao Prof. Natarajan Subramanian, por seu interesse e sugestões.

REFERÊNCIAS

- Dieckerson, R. E.; "Molecular Thermodynamics", W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, p. 11, 1969.
- Granville, M. F.; *J. Chem. Educ.*, (1985), **62**, 847.
- Pereira, M. P. B. A.; *Quím. Nova*, (1989), **12**, 76.
- Pereira, M. P. B. A.; *Quím. Nova*, (1989), **12**, 182.
- Tykodi, R. J., *J. Chem. Educ.*, (1986), **63**, 582.
- Lewis, G. N.; Randall, M., "Thermodynamics", Revisado por Pitzer, K. S.; Brewer, L., 2ª Edição, McGraw Hill Book Company, New York, 1961.
- Parr, R. G.; Yang, W., "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, Oxford, p. 90, 1989.
- Barrow, G. M., "Physical Chemistry", 5th Edition, McGraw Hill International Editions, New York, p. 144, 1988.