



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Departamento de Química - ICEx

Setor de Físico-Química

FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Curso de Química – Modalidade Ensino a Distância

Wellington Ferreira de Magalhães

Nelson Gonçalves Fernandes

Amary Cesar

FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio



Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,
Departamento de Química - UFMG, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes
Departamento de Química – UFMG, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar
Departamento de Química – UFMG, e-mail: yrra@ufmg.br

Prefácio

A Físico-Química I é uma disciplina do Curso de Química, modalidade Ensino a Distância, criada para os estudos dos fundamentos da Termodinâmica aplicados à Química. A Termodinâmica é um ramo da Ciência que se desenvolveu paralelamente ao processo da revolução industrial ocorrido principalmente na Inglaterra e na França, no período que vai do início do século XVIII a meados do século XIX.

Para que os fundamentos da Termodinâmica pudessem ser estabelecidos, foi necessário que a utilização das máquinas térmicas na atividade industrial se tornasse corriqueira. Essas máquinas, em sua grande maioria, empregavam gases como substância de trabalho. Por esse motivo, no estudo dos fundamentos da Termodinâmica usualmente se faz muitas referências ao estado gasoso da matéria. Ademais, este é o estado físico mais simples dentre os apresentados pela matéria, mostrando, via de regra, relações simples entre algumas de suas propriedades físicas e um conjunto de variáveis fáceis de serem controladas experimentalmente. Com boas aproximações, estas relações podem ser descritas por equações matemáticas compactas e de fácil manuseio. Assim, temos o estado gasoso da matéria como um excelente protótipo para uma apresentação didática dos princípios de uma ciência tão poderosa e complexa como é a Termodinâmica. Essas vantagens são exploradas no programa da presente disciplina, que inicia-se com uma abordagem, relativamente detalhada, das características do estado gasoso.

A Físico-Química é uma ciência experimental e teórica. Para que as elaborações, análises e desenvolvimentos dos argumentos teóricos possam ser corretamente feitos e aplicados, modelos matemáticos são usualmente investigados e extraídos a partir de um conjunto de resultados experimentos (empirismo) ou a partir de racionalizações baseadas em princípios físicos mais fundamentais (teoria) da Física e, também, da Química. Em ambos os casos, esses procedimentos requerem a utilização de conhecimentos matemáticos mais elaborados do Cálculo Diferencial e Integral, Equações Diferenciais ordinárias, da Álgebra Linear e da Estatística. Sem as devidas habilidades mínimas no uso e trato dessas ferramentas matemáticas essenciais, a compreensão da ciência da Físico-Química pode tornar-se muito limitada, inadequada e insatisfatória.

As aulas que formam este material apresentam os conceitos teóricos inicialmente através da discussão de seus significados físicos e químicos; a seguir, são desenvolvidas as relações (equações) matemáticas necessárias, fazendo uso dos resultados básicos do Cálculo Diferencial e Integral, finalmente, seguem-se as discussões de suas conseqüências experimentais. No decorrer do texto, estão incluídos alguns exercícios ou problemas resolvidos que podem servir-se, em certas ocasiões, como um meio apropriado e conveniente para que novos conteúdos sejam apresentados. Também, esses exercícios e questões têm a função de apresentar alguns erros mais freqüentemente cometidos por alunos, depois que uma primeira leitura do assunto (algumas vezes realizada de forma superficial) é feita. Recomendamos que os estudantes resolvam todos os exercícios propostos ao longo, e ao final, de cada aula.

Neste livro, as palavras ou expressões merecedoras de uma atenção especial são, na sua primeira ocorrência, grafadas em negrito. Esse recurso gráfico é também empregado sempre que a definição de um conceito importante é elaborada. Usaremos, sempre que possível, os símbolos para as grandezas físicas e

termodinâmicas recomendados pela União internacional de Química Pura e aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC [IUPAC GB 1993], referência geralmente denominada de Green Book da IUPAC. As citações de referência serão feitas por uma seqüência de códigos separados por vírgulas entre colchetes, como a apresentada para a revista da IUPAC na frase anterior. Esses códigos são constituídos por nomes ou siglas seguidos pelo ano (da publicação), como nos exemplos: [ATKINS 2008, INMETRO QGU 2007, VIM JCGM 200: 2008]. Em certos momentos no texto, vocês serão recomendados a consultar algumas referências bibliográficas indicadas de forma a ter ampliado os seus conhecimentos sobre os tópicos tratados. A maioria dessas referências bibliográficas pode ser encontrada nas bibliotecas dos seus pólos ou mesmo na rede mundial de computadores, a Internet.

Na modalidade Ensino a distância, o estudante, seja universitário ou não, deve estabelecer um programa de estudo regular, tal como se estivesse regido por um horário semanal de aulas presenciais. Assim, um conjunto de horário de estudo para cada uma das disciplinas cursadas deve ser organizado e, mais importante, respeitado e cumprido. Somente dessa forma um vínculo sólido, verdadeiro e saudável com o curso será criado. É neste contexto, que organizamos as “aulas” que compõe este livro. Estas aulas correspondem aproximadamente às horas recomendadas de estudo programadas para um estudante com uma formação básica normal para desenvolver adequadamente os aspectos coletados para o tema Físico-Química. Durante essas “aulas” o estudante deverá, obviamente, fazer uma leitura antecipada do material selecionado, procurar entender os conceitos e os raciocínios desenvolvidos no texto, acompanhar as resoluções apresentadas para os exercícios resolvidos incluídos no livro, assim como dedicar-se em encontrar as soluções corretas para os exercícios propostos ao final de cada aula. Igualmente importante, estudantes são aqueles que sabem identificar de forma clara suas dúvidas e dificuldades neste ou naquele aspecto de um assunto em análise. Em um curso desenvolvido na modalidade a distância, essas dúvidas ou dificuldades devem ser eliminadas através de um processo contínuo de troca de informações solicitadas aos tutores ou professores da disciplina. Os encontros presenciais entre estudante e tutor ou professor, nesta forma de trabalho, são muito curtos e, portanto, o melhor meio moderno de comunicação disponível é através de trocas organizadas de mensagens eletrônicas (e-mails), participação em fóruns instruídos, chats, videoconferências, *etc.* Não hesitem em fazer o uso extensivo desses recursos da tecnologia moderna da informação sempre que forem necessários.

Aula 1

A Ciência Físico-Química

Propósito:

Nesta aula apresentaremos uma das várias definições possíveis para o que, convencionalmente, é conhecida como a ciência Físico-Química e de suas partes, a Termodinâmica, a Cinética Química e a Teoria das Estruturas de Átomos e Moléculas. Apresentaremos um breve histórico dessa ciência com o objetivo de construirmos uma linha histórica inserida na história do recente do desenvolvimento humano. .

Objetivos:

Após a leitura e o estudo do conteúdo desta aula você deverá:

- 1- Compreender a estrutura básica da ciência da Físico-Química, reconhecendo os conteúdos gerais de cada uma de suas partes.
- 2- Relacionar o desenvolvimento histórico da Físico-Química com a história recente.

1.1 Introdução

É sempre muito difícil definirmos com exatidão e objetivamente o que vem a ser uma determinada área do conhecimento humano. De uma maneira genérica, podemos dizer que a **Físico-Química** é o ramo da Ciência que estuda as relações entre as propriedades físicas e a estrutura da matéria, entre as leis de interação química e as teorias que as governam. A Físico-Química como a ciência que tem por objeto a descrição dos sistemas materiais e de suas transformações, tanto do ponto de vista macroscópico ou externo, a **Macrofísico-Química**, como do ponto de vista microscópico ou interno, a **Microfísico-Química**, como definido por PILA [PILA 2006].

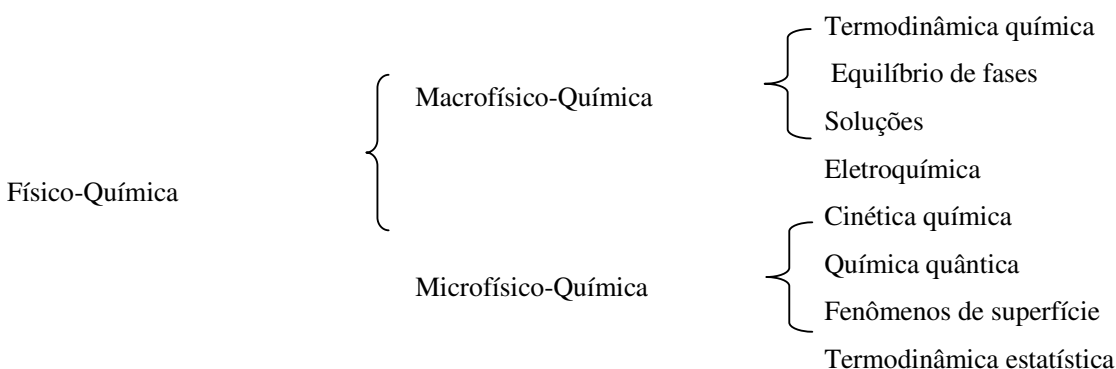
A Físico-Química pode ser dividida em 3 grandes sub-áreas distintas, que guardam uma estreita correlação entre si: a Termodinâmica, a Cinética Química e a Estrutura Atômica e Molecular.

A **Termodinâmica**, tema que será desenvolvido neste livro, aborda os efeitos associados às trocas de energia e as correspondentes mudanças de estados verificados nos sistemas físicos, químicos, biológicos, *etc.* em estudo. Particularmente estaremos interessados nas análises de sistemas envolvendo transformações químicas, e como estes efeitos podem ser utilizados como guias precisos para a previsão da viabilidade de uma determinada transformação (em especial as reações químicas) ocorrer espontaneamente. A

termodinâmica clássica é uma abordagem empírica desta ciência, que se baseia nos princípios fundamentais obtidos da experimentação e nas suas representações em forma de relações matemáticas presentes nas equações que descrevem e inter-relacionam as propriedades físicas macroscópicas observadas para as substâncias que compõe a matéria e, também, observadas para a radiação eletromagnética presentes no universo. A termodinâmica clássica envolve experimentos onde, em geral, algumas propriedades (ou variáveis) macroscópica do sistema, tais como sua pressão, temperatura, volume e massa ou quantidade de matéria, são medidas. Uma outra abordagem da termodinâmica, a **termodinâmica estatística**, tem um cunho teórico que se baseia em modelos físicos microscópicos regidos pelas leis da mecânica de Newton ou do eletromagnetismo de Coulomb, Gauss, Ampère, Maxwell e outros para descrever o comportamento médio das entidades microscópicas (moléculas, átomos, elétrons, núcleos atômicos, *etc.*) que formam, em sua última análise, os sistemas termodinâmicos de interesse. Estas médias, corretamente feitas e adequadamente aplicadas, reúnem todas as qualidades para prover importantes interpretações microscópicas para uma vasta quantidade de fenômenos e efeitos físicos e químicos macroscópicos observados experimentalmente. Esta disciplina de Físico-Química será desenvolvida no contexto da termodinâmica clássica embora, em diversas ocasiões, faremos o uso vantajoso dos modelos microscópicos da matéria para melhor compreendermos os processos das transformações termodinâmicas. Historicamente a termodinâmica clássica se desenvolveu mais cedo (durante os séculos XVII e XIX) e mais rapidamente que a termodinâmica estatística; podemos situar o início dessa teoria por volta de 1850 quando J. P Joule demonstra que a então teoria cinética do calor, combinada com uma teoria atômica da matéria, fornecia uma explicação qualitativa muito boa para uma variedade de fenômenos físicos. O desenvolvimento dessa nova teoria para aplicações quantitativas ocorreu ao longo do final do século XIX na Alemanha, Gran Bretanha e Áustria pelas mãos hábeis de pesquisadores como R. Clausius, J. C. Maxwell e L. Boltzmann, respectivamente. O desenvolvimento dos métodos gerais dessa teoria foi estabelecidos por J. W. Gibbs nos Estados Unidos no início do século XX. Atualmente as duas abordagens se desenvolvem paralelamente com a mesma intensidade.

A **Cinética Química** trata as questões relacionadas à velocidade (rapidez) e ao mecanismo das reações químicas. Finalmente, as **Teorias de Estrutura Atômica e Molecular** procura relacionar as leis e os comportamentos observados macroscopicamente para a matéria e a radiação através de modelos da estrutura microscópica de átomos, moléculas, radiação eletromagnética (luz) e suas interações, valendo-se particularmente dos resultados poderosos e acurados da Mecânica Quântica.

Várias outras divisões formais e informais podem ser formuladas para a Físico-Química, dependendo do ponto de vista do autor, do estágio com que essa ciência apresenta e a intercorrelação identificada e estabelecida entre os seus vários ramos. Por exemplo, Pilla (2006) faz as seguintes subdivisão para a Físico-Química :



Entretanto, a nossa visão é que o estudo do equilíbrio químico, eletroquímico e de fases, assim como das soluções são aplicações da termodinâmica química. Um outro exemplo, Atkins e de Paula [ATKINS 2008] subdividem a Físico-Química em três partes: Equilíbrio, Estrutura e Mudanças. Na primeira parte desta classificação, Equilíbrio, os autores incluem os conceitos associados ao estudo dos gases, dos três princípios da termodinâmica, das misturas (soluções), e dos equilíbrios físico e químico, que serão todos abordados neste livro. No curso de Química, modalidade Ensino a Distância, a Termodinâmica será objeto de estudo nas disciplinas de Físico-Química I e Físico-Química II e a Cinética Química será tratada em um disciplina homônima. Para uma boa compreensão dos fenômenos Físico-Químicos e das suas teorias fundamentais, é importante que se tenha claro e bem entendido os seguintes conceitos e idéias básicas:

- 1- **Modelos** ou **teorias**, de um lado, e o comportamento da natureza, do outro lado, são duas coisas bem distintas e não devem ser confundidas. O comportamento da natureza, é o dado primordial para o estudo das Ciências, é o chamado "*fato primo*". O resultado experimental nunca está "errado", se a experiência foi planejada e executada criteriosamente. A utilidade dos modelos ou teorias está na sua generalização que nos permite antecipar completa ou parcialmente, e em situações bem específicas, o comportamento que deveremos observar. Os modelos teóricos procuram, apenas, interpretar (ou descrever) os resultados experimentais, de acordo com princípios básicos, leis ou postulados que são inerentes à teoria proposta, mas que não podem ser identificados como o resultado experimental em si: a natureza continua se comportando na sua maneira própria independentemente da existência ou não das teorias e modelos. Os modelos são tanto melhores quanto mais adequados forem na descrição qualitativa e/ou quantitativa de um comportamento de um resultado experimental observado na prática. Entretanto, por mais ajustada que for esta correlação, ainda assim modelo e realidade são essencialmente diferentes. Tomar o modelo como realidade é um comportamento freqüentemente seguido por estudantes e pesquisadores jovens e este comportamento está na raiz de muitas das dificuldades encontradas, seja no aprendizado, seja no entendimento ou interpretação de resultados de pesquisas, de qualquer área do conhecimento humano, e, portanto, também, com a Físico-Química.
- 2- A Matemática (geometria, aritmética, álgebra, cálculo diferencial e integral, teoria dos conjuntos e probabilidade e estatística.) é uma ferramenta indispensável para o estudo e entendimento da Físico-Química. Ela, entretanto, não substitui e nem pode prescindir de uma clara compreensão dos fenômenos

físicos e químicos abordados. Sem esta compreensão o instrumental matemático é de muito pouca valia e pode apenas servir para confundir e criar a ilusão de que se aprendeu. As equações matemáticas deduzidas ao longo deste livro não podem ser vistas como meras seqüências de símbolos aos quais devemos atribuir valores corretos, de modo a se chegar ao resultado desejado de uma quantidade muitas vezes enigmática e sem sentido. Pelo contrário, as fórmulas matemáticas deduzidas e utilizadas nas Ciências Exatas representam relações importantes e concisas entre um conjunto de quantidades físicas (variáveis) medidas sob condições experimentais bem estabelecidas, que permite a determinação do valor de uma outra variável desconhecida (ou não medida) a partir dos valores das demais.

1.2 Uma sinopse do Desenvolvimento histórico da Físico-Química

Os historiadores da Ciência convencionam o ano de 1887 como aquele em que a Físico-Química se estabeleceu definitivamente como um ramo da Ciência. É que naquele ano, Wilhelm OSTWALD (Químico e filósofo alemão, ☆Riga (atualmente capital da Estônia) 1853 e, †Grossbothen (perto de Leipzig) 1932, conhecido pelos seus trabalhos sobre eletrólitos e catálise. Prêmio Nobel de Química em 1909) e Jacobus Henricus VAN'T HOFF (Químico holandês, ☆Rotterdam 1852–†Berlim 1911, estabeleceu a teoria da pressão osmótica em 1884, do carbono tetraédrico, da estereoquímica e a equação da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura. Prêmio Nobel em química de 1901) iniciaram a publicação, na Alemanha, do *Zeitschrift for Physikalische Chemie (Jornal de Físico-Química)*, periódico destinado a divulgar as descobertas científicas relacionadas à este ramo do conhecimento.

No entanto, até chegar a este ponto, foram necessários mais de 200 anos de trabalho científico, muitos deles anônimos. Uma linha aproximada do desenvolvimento histórico da Físico-Química pode ser traçada pela citação daquelas que foram provavelmente as descobertas mais importantes feitas ao longo dos séculos. Sem desejar ser completo, os momentos que influenciaram definitivamente o desenvolvimento da Físico-Química podem ser marcados com a descoberta das leis e a proposição de modelos (ou teorias) que se mantêm hoje associadas aos nomes de Robert BOYLE (Físico e Químico irlandês, ☆Lismore Castle 1627–†Londres 1691, fez as experiências quantitativas com gases, permitindo à Towneley anunciar em 1662 a lei de compressibilidade dos gases ou lei de Boyle-Mariotte), com Joseph BLACK (Físico e Químico escocês, ☆Bordeaux 1728–†Edimburgo 1799, descobriu o magnésio, 1755, estabeleceu a noção moderna de quantidade de calor, de capacidade calorífica e de calor latente de transição, 1757-1762. Fundou a calorimetria); Jacques Alexandre César CHARLES (Físico francês, ☆Beaugency 1746–†Paris 1823, estabeleceu a relação entre a pressão e a temperatura a volume constante de um gás ideal); Conde Benjamin THOMPSON RUMFORD (Físico americano, ☆Woburn, Massachussets 1753–†Auteuil 1814, aperfeiçoou o calorímetro, determinou a temperatura na qual a densidade da água é máxima, estabeleceu a correspondência entre calor e trabalho, destruindo a teoria do calórico); John DALTON (Físico e Químico Inglês, ☆Eaglesfield, Couberland 1766–†Manchester 1844, anunciou em 1801 a lei da adição das pressões parciais dos gases, anunciou, provavelmente em 1804, o modelo atômico de Dalton, mas somente em sua obra “New

System of Chemical Philosophy”, 1808-1827, ele expõe completamente seu modelo); Conde Amedeo Di Quaregna e Ceretto AVOGADRO (Químico italiano, ☆Turin 1776–†1856, propôs a teoria molecular de que volumes iguais de gases diferentes na mesma temperatura e pressão têm o mesmo número de moléculas, 1811); Louis Joseph GAY-LUSSAC (Físico francês, ☆Saint-Léonard-de-Noblat 1778–†Paris 1850, de seus trabalhos sobre a dilatação dos gases e vapores ele anunciou a lei relativamente à igualdade do coeficiente de dilatação térmica de diferentes gases, 1802, lei das combinações volumétricas dos gases, 1808, descobridor do boro); Jöns Jacob BERZELIUS (Químico sueco, ☆Väfversunda Sörgård, perto de Linköping 1779–†Estocolmo 1848, estabeleceu uma tabela com o oxigênio como referência de massa, introduzindo os símbolos dos elementos, definiu isomeria, alotropia, obteve o cálcio, 1808, o silício, 1823, e o zircônio, 1824, descobre o selênio, 1817, e o tório 1828); Sadi CARNOT (Físico francês, ☆Paris 1796–†1832, estabeleceu a ligação entre calor e trabalho através do rendimento das máquinas térmicas. Formulou as bases do segundo princípio da termodinâmica em sua obra “Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et les Machines Propres de Developer Cette Puissance” 1824); Émile CLAPEYRON (Físico francês, ☆Paris 1799–†1864, através de seu memorial “La force Motrice de la Chaleur”, 1834, contribuiu para o desenvolvimento da termodinâmica moderna analisando a obra de Carnot. Introduziu a noção de transformação reversível, 1843); Jean -Baptiste. DUMAS (Químico francês, ☆Alès 1800–†Cannes 1884, mediu a densidade de vários vapores, determinou a composição do ar, da água e do gás carbônico); Robert Wilhelm BUNSEN (Físico alemão, ☆Göttigen 1811– ☆Heidelberg 1899, inventou uma pilha não polarizável, 1841, um fotômetro a mancha de óleo, 1843, um calorímetro a fusão de gelo, 1870, e o bico de gás e ar. Criou em 1859 juntamente com Kirchoff a análise espectral dos átomos); Rudolf Julius Emanuel CLAUSIUS (Físico alemão, ☆Köslin 1822–†Bonn 1888, desenvolveu as obras de Carnot e Clapeyron, evidenciando a degradação da energia, 1850. Define a entropia e estabelece que ela não pode diminuir no universo, 1865, como previsto pela desigualdade de Clausius); Julius Robert von MAYER (Físico e médico alemão, ☆Heilbronn 1814–†id. 1878, anunciou o primeiro princípio da termodinâmica, 1842, estabeleceu o valor do equivalente mecânico do calor, $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$ bem próximo do valor adotado atualmente, e a relação entre as capacidades caloríficas a pressão e a volume constante, anunciou o fenômeno da fotossíntese, 1845); James Prescott JOULE (Físico inglês, ☆Salford 1818–†Sale 1887, anunciou em 1841 o efeito Joule da liberação de calor pela passagem de uma corrente elétrica em um condutor, descobre em 1845 que a energia de um gás ideal só depende da temperatura, lei de Joule, e o efeito Joule-Thomson do resfriamento de um gás real em uma expansão adiabática a entalpia constante, 1852); Herann Ludwig Ferdinand von HELMHOLTZ (Físico e fisiologista alemão, ☆Potsdam 1821–†Charlottenbourg 1894, anunciou o princípio da energia generalizada: “Über die Erhaltung der Kraft”, 1847. Estudando as pilhas eletroquímicas reversíveis ele demonstrou que a força eletromotriz mede a energia livre de uma reação química e estabeleceu a definição da energia de Helmholtz 1882, trabalhou com a hidrodinâmica e a ótica e estabeleceu a relação entre a eletricidade e a estrutura atômica 1881); François Marie RAOULT (Químico e físico francês, ☆Fournes-en-Veppes, Nord 1830–†Grenoble 1901, estudou as propriedades físicas das soluções líquidas estabelecendo a lei do abaixamento do ponto de fusão, 1882-1883, e depois do aumento do ponto de ebulição e do abaixamento da

pressão de vapor, 1886-1890, fundando a criometria, a tonometria e ebulioscopia); Josiah Willard GIBBS (Físico americano, ☆New Haven 1839–†1903, anunciou a regra das fases, autor de trabalhos sobre análise vetorial e mecânica estatística); Sir William THOMSON, Lord KELVIN (Físico inglês, ☆Belfast 1824–†Nethrhall 1907, estabeleceu em 1851 a teoria termodinâmica dos fenômenos termoelétricos, em 1852, juntamente com Joule, descobre que a expansão de um gás real a entalpia constante provoca um resfriamento, põe em evidência o princípio de Carnot e propõe uma definição termodinâmica da temperatura) e Svante ARRHENIUS (Físico e Químico suéco, ☆Wyjk, perto de Uppsala 1859–†Estocolmo 1927, criou a teoria da dissociação eletrolítica, 1887, da qual o coeficiente de dissociação pode ser medido através das medidas de condutividade das soluções. Prêmio Nobel de Química, 1903).

Esses, entre muitos outros cientistas contribuíram de maneira decisiva para o estabelecimento desta área do saber. Muitos destes nomes, pela relevância de suas contribuições, tornam-se conhecidos já nas leituras do ensino fundamental ou médio, pois dão nomes a leis, modelos ou equipamentos mais fundamentais em química. Certamente o modelo atômico de Dalton, a constante de Avogadro e o bico de Bunsen (ou bico de gás) são bem conhecidos por aqueles que iniciam o ensino superior. Mais tarde, neste curso de Química, modalidade Ensino a Distância, teremos a oportunidade de ler um pouco mais sobre os trabalhos e as idéias (que nos influenciam ainda hoje) de alguns dos pesquisadores acima listados, bem como muitos outros, na disciplina História da Química.

Bibliografia

1. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8ª ed., Rio de Janeiro.
2. Pilla, Luiz, (2006). “Físico-Química I, Termodinâmica química e equilíbrio químico”, Segunda edição revisada e atualizada por José Schifino, série graduação, UFRGS Editora, Porto Alegre.
3. A bibliografia e a contribuição para a ciência de vários cientistas podem ser lida na enciclopédia eletrônica wikipedia, da rede mundial de computadores. Por exemplo, Dalton, Clausius e Joule podem ser lidos nos verbetes localizados em: http://pt.wikipedia.org/wiki/John_Dalton, http://pt.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Julius_Emanuel_Clausius_e http://pt.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule, respectivamente

Auto-avaliação

1. O que você entende por um modelo científico?
2. Qual a diferença entre uma hipótese, uma teoria e uma lei científica?
3. Pesquise nos livros ou na Internet as suposições básicas que levam ao modelo que descreve as propriedades da matéria no estado gasoso.
4. A. L. Lavoisier (☆Paris 1743–†Paris 1793) não foi citado na sinopse da seção 1.2. Pesquise nos livros ou na Internet as contribuições dadas à Química por esse grande cientista francês. Os trabalhos de Lavoisier poderiam dar-lhe um lugar especial na história da Físico-Química?
5. Considere o período em que viveu Robert Boyle (1627-1691) e John Dalton (1766-1844). Faça uma pesquisa e construa um quadro comparativo dos eventos que ocorreram nesses períodos na história relativos ao comércio Europeu, à constituição política e à literatura produzida no Brasil.

Aula 2

A Terminologia da Físico-Química

Propósito:

Nessa aula apresentaremos as definições de vários termos, vocábulos e unidades de medidas utilizadas no desenvolvimento dos argumentos termodinâmicos.

Objetivos:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender o significado e as conseqüências dos conceitos termodinâmicos tais como sistema, vizinhança, universo, fronteira, fase, substâncias puras, equilíbrio termodinâmico.
2. Compreender o significado de grandezas físicas e suas unidades.
3. Reconhecer algumas propriedades de estado, variáveis de estado, funções de estado e conceito de equilíbrio termodinâmico
4. Interpretar corretamente os textos e os enunciados de exercícios e problemas que utilizam os vocábulos introduzidos e definidos nessa aula.

2.1 Definições de termos fundamentais da termodinâmica

Quando iniciamos o estudo de uma nova ciência o primeiro passo que devemos dar é entender o significado de seu vocabulário básico. Essa etapa é de vital importância, pois é necessária a interpretação correta dos termos usados.

Ao se estudar a natureza é conveniente isolar, às vezes ficticiamente, uma parte da matéria que compõe o universo e, sobre essa porção de matéria, são realizadas as principais observações e depositada toda atenção. Chamamos de **sistema termodinâmico** ou simplesmente **sistema** a essa parcela do universo sobre a qual fazemos nossas observações. À toda matéria existente, e que não faz parte do sistema, denominamos de **vizinhança**. Dessa forma, a união do sistema e da vizinhança constitui o que chamamos de **universo**. A interface, real ou imaginária, que engloba o sistema e separa-o das vizinhanças é chamada de **fronteira**.

Os conceitos de sistema e vizinhança são exemplificados na Figura 2.1. Seis diferentes esquemas de partição possíveis para se representar uma massa de água, cujas propriedades deseja-se estudar, contidas em um recipiente (um béquer) aberto.

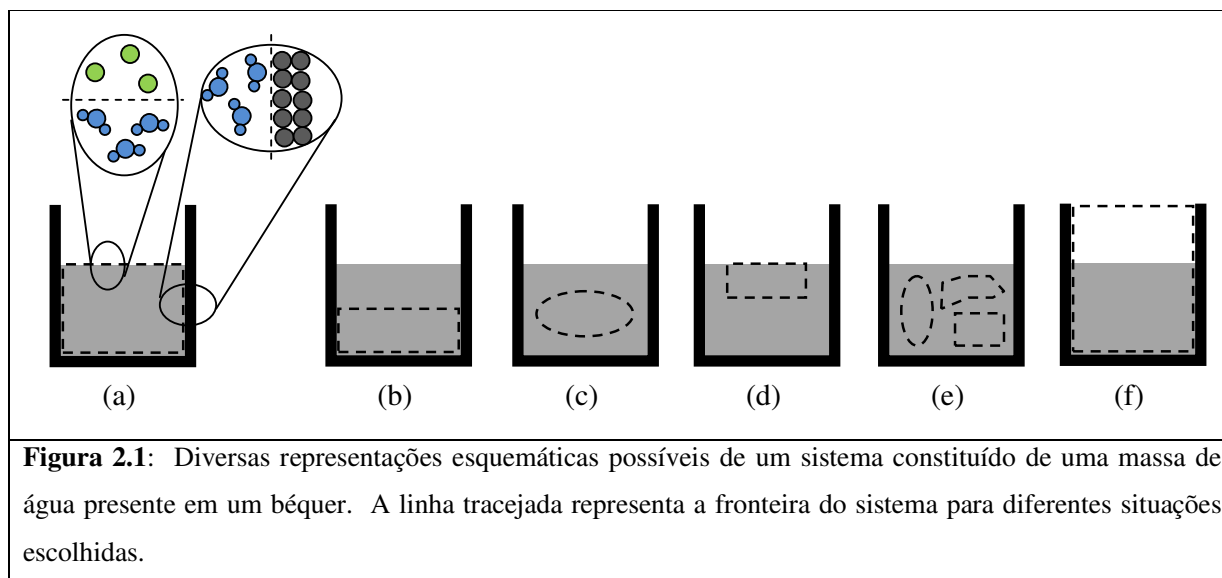


Figura 2.1: Diversas representações esquemáticas possíveis de um sistema constituído de uma massa de água presente em um béquer. A linha tracejada representa a fronteira do sistema para diferentes situações escolhidas.

Em uma primeira situação, Figura 2.1.a, toda a massa de água forma o sistema. As paredes de vidro do béquer já são, neste caso, as vizinhanças. Então onde está a fronteira? Ela é concebida como uma superfície imaginária localizada entre a superfície interna das paredes de vidro do béquer e a água, na parte inferior e lateral do Becker, e entre o ar e a superfície superior da água. Assim, essa superfície imaginária separa as moléculas de água dos átomos de silício e oxigênio da sílica constitutiva do vidro, assim como das moléculas dos gases (nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbonos, entre outros) que formam o ar. Em um segundo caso, definimos o sistema contendo apenas uma parte da água líquida contida no béquer. Agora podemos imaginar a fronteira de diversas formas fechadas tridimensionais convexas, Figuras 2.1.b, 2.1.c e 2.1.d, ou mesmo desconexas, Figura 2.1.e. Nesse último caso, observe que as fronteiras não formam uma única superfície tridimensional fechada. Dependendo das condições como um problema específico é escolhido para ser analisado, podemos decidir pelas formas representadas pelas Figuras 2.1.a–e, para definir as fronteiras que separam um sistema de uma vizinhança. Por exemplo, podemos querer definir um sistema constituído de moléculas (de água) que ocupam a superfície superior da água e em contato com o ar e aquelas que entram em contato com o vidro; uma outra escolha é um sistema bifásico incluindo a água e o ar no recipiente. Esses casos são esquematizados pelas Figuras 2.1.a e 2.1.f, respectivamente. ,

A definição ou escolha do sistema é feita conforme a nossa conveniência ou necessidade. Essa definição ou escolha apóia-se fundamentalmente na vantagem de se tornar o mais claro e preciso possível a compreensão dos fenômenos que ocorrem no sistema, ou a tornar o experimento e o seu controle o mais simples possível. A definição correta do sistema é também a parte mais importante para a formulação e,

conseqüentemente, a condução e resolução de um problema. A escolha inadequada do sistema pode tornar a solução de um problema muito difícil ou até impossível.

Para descrevermos um sistema e os fenômenos que nele ocorrem, realizamos medições experimentais de suas propriedades. Verificamos se essas propriedades variam ou não variam com o tempo, enquanto o sistema está sob observação. Desta forma, temos que decidir previamente as propriedades que devem ser medidas, assim como a maneira como elas serão medidas e a **exatidão** e **precisão** desejadas.

Um sistema que não permite a troca de matéria com a vizinhança, via um fluxo de massas através das fronteiras que separam o sistema de suas vizinhanças, é chamado de **sistema fechado**. Caso contrário, **um sistema aberto** é identificado. Em um sistema fechado, massas não atravessam as fronteiras que o separam de suas vizinhanças. A massa de um sistema fechado permanece constante, qualquer que seja a transformação que ocorra no seu interior. Assim, por exemplo, um sistema fechado constituído de um mol de gás nitrogênio e três mols de hidrogênio terá, após terem reagidos os gases, “quase” que exclusivamente um mol de amônia e traços de nitrogênio e hidrogênio; a massa total do sistema, entretanto, será a mesma durante todo o processo. Note que a quantidade de matéria estará reduzida de quatro mols para próximo de apenas 1 mol. Um exemplo de sistema aberto, pode ser citado, corresponde a uma quantidade de álcool presente em um frasco aberto.

Um sistema pode ainda ser definido de forma a apresentar uma única fase, sendo denominado sistema **monofásico**. Estendendo este conceito, para um sistema apresentando duas, três ou mais fases, teremos um sistema **bifásico**, trifásico, ou **polifásico**, respectivamente. Chamamos de **fase** uma região espacial do sistema que é homogênea macro e microscopicamente, com dimensões, digamos, superiores a décimos de nanômetro (um nanômetro, escreve-se como 1 nm, corresponde a 1×10^{-9} m. Se compararmos microscopicamente duas regiões no interior de uma fase veremos que elas possuem a mesma composição química (ou simplesmente composição) e concentração dos seus constituintes. Naturalmente, problemas envolvendo sistemas com apenas uma fase são descritos com um menor número de variáveis que aqueles apresentando duas ou mais fases. Exemplos de sistemas monofásicos são a água pura no seu estado líquido, uma mistura líquida de etanol e água (para qualquer concentração relativa dessas duas substâncias), uma amostra de latão (uma liga formada com os metais cobre e zinco na proporção de zinco entre 3-45%), uma mistura não saturada de sal de cozinha e água. Um sistema bifásico pode ser exemplificado pelo sistema formado pela adição de água em óleo em repouso ou pelo equilíbrio sólido-líquido formado pela água pura à 0°C e pressão de 1 atm. No estudo dos equilíbrios de fases, os sistemas freqüentemente serão heterogêneos, i.e., polifásicos.

Os sistemas, podem, finalmente, ser constituídos de uma única substância, são os sistema simples ou sistema de **substância pura**; ou formar uma mistura de várias substâncias, nesse caso se o sistema for homogêneo dizemos que ele forma uma **solução**.

2.2 Grandezas físicas

Grandeza: O vocabulário internacional de metrologia – VIM [VIM JCGM 200:2008] define grandeza de medição como “Propriedade de um fenômeno, corpo ou substância que tem uma magnitude que pode se expressa por um número e uma referência” Essa definição enfatiza a necessidade de uma referência para se expressar o valor de uma grandeza. Essa referência pode ser, por exemplo, uma unidade de medição, um procedimento de medição ou um material de referência. As sete **grandezas de base** e suas **unidades de base** foram internacionalmente adotadas através da convenção do metro, assinado em Paris, em 20 de maio de 1875 . Essas sete unidades de base constituem o chamado sistema internacional de unidades, cujo símbolo é SI [SI 2007]. As unidades de base são as unidades das grandezas de base. O SI é constituído de sete grandezas e unidades de base, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: As sete unidades de base do sistema internacional de unidades (SI), suas definições, nomes e símbolos

Grandeza	Unidade		Definição
	nome	símbolo	
Comprimento	metro	m	O metro é o comprimento do trajeto percorrido pela luz no vácuo durante um intervalo de tempo de $1/299\,792\,458$ de segundo.
Massa	quilograma	kg	O quilograma é a unidade de massa (e não de peso, nem força); ele é igual à massa do protótipo internacional do quilograma.
Tempo	segundo	s	O segundo é a duração de $9\,192\,631\,770$ períodos da radiação correspondente à transição entre os dois níveis hiperfinos do estado fundamental do átomo de césio 133. Essa definição se refere a um átomo de césio em repouso, a uma temperatura de 0 K.
Temperatura	kelvin	K	O kelvin, unidade de temperatura termodinâmica, é a fração $1/273,16$ da temperatura termodinâmica no ponto tríplice da água.
Corrente	ampère	A	O ampère é a intensidade de uma corrente elétrica constante que, mantida em dois condutores paralelos, retilíneos, de comprimento infinito, de seção circular desprezível, e situados à distância de 1 metro entre si, no vácuo, produz entre estes condutores uma força igual a 2×10^{-7} newton por metro de comprimento.

Intensidade luminosa	candela	cd	A candela é a intensidade luminosa, numa dada direção de uma fonte que emite uma radiação monocromática de frequência 540×10^{12} hertz e cuja intensidade energética nessa direção é 1/683 watt por esterradiano.
Quantidade de matéria	mol	mol	O mol é a quantidade de matéria de um sistema contendo tantas entidades elementares quantos átomos existem em 0,012 quilograma de carbono 12; seu símbolo é mol

Entre as sete unidades de base, as mais importantes para a Físico-Química, em especial para a termodinâmica, são as de comprimento, massa, tempo, temperatura e quantidade de matéria. A grande maioria as grandezas termodinâmicas têm unidades que podem ser expressas como combinação dessas cinco unidades.

A quantidade de matéria foi a última das sete unidades de base do SI, ela foi introduzida para atender as necessidades particulares da Química. Quando se utiliza o mol, as entidades elementares, às quais sua definição se refere, devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas, íons, elétrons, assim como outras partículas, ou agrupamentos especificados de tais partículas e até objetos. Por exemplo, podemos falar em um mol de ar, mas, nesse caso, temos de definir qual é a composição daquilo que estamos chamando de ar. Podemos até mesmo falar em comprarmos um mol de ovos, mas nesse caso, por motivos óbvios, é mais conveniente comprarmos ovos em dúzias.

Além das grandezas e unidades de base, o SI utiliza as chamadas **grandezas derivadas** e **unidades derivadas** que são formadas a partir do produto de potências positivas ou negativas das unidades de base. Alguns exemplos de grandezas derivadas são área, volume, força, pressão, energia, cujas unidades derivadas do SI são, respectivamente, m^2 , m^3 , $kg\ m\ s^{-2} = N$, $kg\ m^{-1}\ s^{-2} = N\ m^{-2} = Pa$, $kg\ m^2\ s^{-2} = J$. Três novos símbolos foram introduzidos: $N = kg\ m\ s^{-2}$, um nome especial – newton – dado à unidade de força; pascal, $Pa = kg\ m^{-1}\ s^{-2} = N\ m^{-2}$, para a unidade de pressão e joule, $J = kg\ m^2\ s^{-2}$, o nome especial para a unidade de energia. Observe que os nomes das unidades são escritos com letras minúsculas (exceto a unidade de temperatura graus Celsius), mesmo quando são nomes de pessoas.

Para indicar os valores múltiplo ou submúltiplos de uma unidade de medição usamos prefixos justapostos aos nomes das unidades ou os símbolos dos prefixos justapostos aos símbolos das unidades. Alguns dos prefixos e seus símbolos adotados pelo SI são mostrados na Tabela 2.2. Quando se escreve ou se pronuncia o nome de uma unidade com um prefixo de múltiplo ou submúltiplo a sílaba tônica permanece sendo aquela do nome da unidade. Por isso escrevemos nanometro e não nanômetro, como aparece nos dicionários. Devido a força do uso, as únicas exceções toleradas são: milímetro, decímetro, centímetro e quilômetro.

Tabela 2.2: Prefixos e seus símbolos adotados pelo SI de medidas.

Peta	P	10^{15}	femto	f	10^{-15}
Terá	T	10^{12}	pico	p	10^{-12}
Giga	G	10^9	nano	n	10^{-9}
Mega	M	10^6	micro	μ	10^{-6}
Kilo	k	10^3	mili	m	10^{-3}
Hecto	H	10^2	centi	c	10^{-2}
deka	Da	10	deci	d	10^{-1}

2.3 Propriedades termodinâmicas e o equilíbrio termodinâmico, variáveis de estado e funções de estado

Chamamos de **propriedades** ou **grandezas de estado termodinâmicas**, ou simplesmente de **propriedades de estado** ou **grandezas de estado** ou ainda funções de estado aquelas grandezas físicas mensuráveis ou perceptíveis pelos sentidos que caracterizam o estado termodinâmico de um sistema. As variáveis matemáticas que representam as grandezas termodinâmicas são também chamadas de **variáveis termodinâmicas**. As propriedades termodinâmicas podem ser propriedades físicas como estado de agregação (sólido, líquido ou gás), um material magnético ou não, um índice de refração, uma viscosidade, *etc.* ou químicas como, por exemplo, uma reatividade de metais com o oxigênio ou o poder de combinação de um metal alcalino com um halogênio para formar um sal. Não raro, no entanto, é difícil classificar se uma propriedade é física ou é química; por isso usaremos com frequência o termo **propriedade físico-química** para denotar qualquer propriedade ou grandeza mensurável de ordem física ou química. O calor de combustão é uma propriedade físico-química de uma substância, assim como o é a solubilidade de um sólido em um dado solvente.

As propriedades termodinâmicas, assim como qualquer grandeza física ou química, são classificadas como propriedades extensivas ou intensivas. As **propriedades extensivas** são aquelas cujos valores são proporcionais à massa presente da amostra e, portanto, são proporcionais à quantidade de matéria que forma o sistema. O volume e a energia são propriedades extensivas de um sistema termodinâmico. As **propriedades intensivas**, pelo contrário, não dependem da massa e podem ser medidas em qualquer ponto do sistema. A pressão de um gás em um recipiente, a concentração de um sal dissolvido em um líquido, são exemplos de propriedades intensivas de um sistema termodinâmico.

Toda vez que formamos a razão ($p1/p2$) entre duas propriedades extensivas $p1$ e $p2$, criamos uma nova propriedade intensiva. A densidade ρ de uma substância pura ou de uma mistura é um exemplo de uma propriedade intensiva criada pela divisão (razão) entre as propriedades extensivas massa (m) e volume (V) de uma amostra; $\rho = m/V$. A razão de uma propriedade extensiva pela massa do sistema resulta nas **propriedades específicas**, tais como a o volume específico $v^{esp} = V/m$, a capacidade calorífica específica, $c^{esp} = C/m$, *etc.* A razão de uma propriedade extensiva pela quantidade de matéria n do sistema resulta nas

propriedades molares, tais como o volume molar $V_m = V/n$, a massa molar $M = m/n$, a capacidade calorífica molar $c_m = C/n$, *etc.*.

Dizemos que um sistema se encontra em um dado **estado termodinâmico**, quando todas as suas propriedades termodinâmicas são invariantes no tempo. Assim, se medimos as propriedades termodinâmicas de um sistema continuamente por um longo período de tempo e verificamos que nenhuma de suas propriedades muda de valor durante esse intervalo de tempo, então dizemos que o sistema está em **equilíbrio termodinâmico** em um dado estado termodinâmico. Por exemplo, o equilíbrio termodinâmico para um gás contido em um recipiente é caracterizado pela constância (valor único) de sua pressão, medida em qualquer ponto do recipiente. Outro exemplo de um equilíbrio termodinâmico é dado para uma solução de um sólido dissolvido em um líquido, cuja concentração seja a mesma para qualquer região da amostra. Também, é importante notar que, um equilíbrio termodinâmico é estabelecido pela observação de uma ou mais propriedade física ou físico-química de um sistema cujo valor apresenta uma variação suave e contínua. Um exemplo é o equilíbrio estabelecido em uma coluna vertical de um fluido cuja pressão hidrostática varia gradativamente com o aumento da altura desse fluido.

A experiência tem demonstrado que para caracterizar em qual estado termodinâmico um sistema se encontra em equilíbrio basta determinar o valor de quatro propriedades termodinâmicas básicas, a saber: quantidade de matéria (n) (ou alternativamente a massa (m)), volume (V), pressão (p) e temperatura (θ ou T). Se, em um experimento, verificarmos que essas quatro propriedades do sistema estudado não variam com o tempo, então saberemos que todas as demais propriedades termodinâmicas do sistema, tais como composição ou concentração, energia, entalpia, entropia, densidade, índice de refração, *etc.*, também não estarão variando com tempo; dessa forma, o sistema se encontra em um estado termodinâmico particular.

Uma eventual equação matemática que possa ser encontrada relacionando essas quatro propriedades de estado básicas é chamada de uma **equação de estado termodinâmica** ou simplesmente uma **equação de estado**.

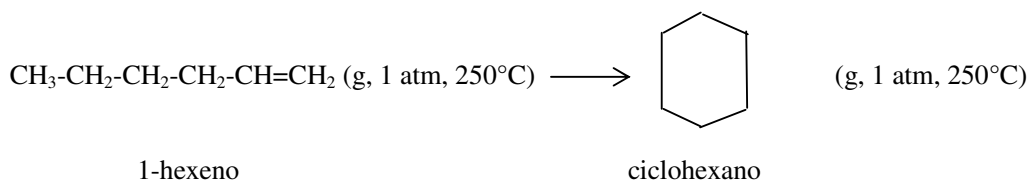
Uma equação de estado familiar no estudo da físico-química relaciona a pressão (p), volume (V), quantidade de matéria (n) e temperatura (T) de um gás qualquer na chamada equação do gás ideal, $pV = nRT$. Nesta equação aparece um parâmetro constante representado pela letra R , a chamada constante (universal) dos gases ideais. Mais adiante, nas aulas seguintes, vamos fazer um estudo detalhado da origem, suas propriedades e um uso intenso da equação do gás ideal.

Se, ao observarmos um sistema termodinâmico arbitrário, notarmos que entre um instante de tempo t_k e outro instante de tempo posterior t_{k+1} ou anterior t_{k-1} , uma ou mais de uma de suas propriedades termodinâmicas alterar(rem) o(s) seu(s) valor(res), então dizemos que o sistema sofreu uma **mudança** (ou **transformação**) de estado termodinâmico ou simplesmente uma **mudança (transformação) de estado**. O primeiro estado de equilíbrio termodinâmico do sistema é chamado de **estado inicial** enquanto que o estado de equilíbrio alcançado após a mudança (transformação) de estado é chamado de **estado final**. Para caracterizarmos uma mudança específica de estado basta que relacionemos os valores das propriedades de estado iniciais e finais.

Consideremos alguns exemplos de mudança de estado termodinâmica. Se tomarmos uma massa $m(\text{H}_2\text{O})$ de água à temperatura e pressão ambiente, $T = 25^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$, e a aquecemos com auxílio de um bico de Bunsen até uma temperatura mais elevada, digamos, $T = 55^\circ\text{C}$, haverá, então, uma mudança de estado de estado termodinâmico do sistema de $\{T = 25^\circ\text{C}, p = 1 \text{ atm}, m(\text{H}_2\text{O})\}$ para $\{T = 55^\circ\text{C}, p = 1 \text{ atm}, m(\text{H}_2\text{O})\}$. Observe que na transformação exemplificada não há alteração do seu estado físico da água, ela permanece líquida durante a transformação. Uma mudança de estado físico à pressão e temperatura constantes também é uma mudança de estado termodinâmico. Por exemplo, dezoito gramas de água líquida a 100°C e 1 atm de pressão transformam em vapor, na mesma temperatura e pressão.

As reações químicas são exemplos adicionais de sistemas de interesse onde ocorrem mudanças de estado. Para alguma condição de temperatura e pressão especificadas, os reagentes, nos seus respectivos estados físicos, definem o estado inicial do sistema, enquanto que os produtos, nos seus respectivos estados físicos, para a mesma ou outras condições de temperatura e pressão, definem o estado final do sistema.

Considere, por exemplo, um caso muito particular de reação química, a chamada reação de isomerização, em que um mol de 1-hexeno é transformado em ciclohexano, à temperatura e pressão constantes. Ambas as substâncias químicas são representadas pela fórmula molecular C_6H_{12} ; estruturalmente, o que difere essas duas substâncias é que o 1-hexeno possui uma cadeia carbônica acíclica contendo uma ligação dupla carbono-carbono terminal enquanto que o ciclohexano tem uma estrutura molecular cíclica, contendo apenas ligações simples entre os seis átomos de carbono. A reação de isomerização entre o 1-hexeno e o ciclohexano é, à temperatura e pressão constantes, representada pela equação de reação abaixo:



Nessa reação não há variação da quantidade de matéria, nem da temperatura, nem da pressão nem tão pouco do volume. Nessa mudança de estado há uma variação da composição do sistema, pois seus estados inicial e final são constituídos de substâncias diferentes. Esse é um dos casos mais elaborados para se caracterizar uma mudança de estado, se somente medidas das variáveis de estados comuns, volume, pressão, temperatura e quantidade de matéria forem realizadas. No entanto, se medirmos outras propriedades físicas tais como o índice de refração, a intensidade de luz ultra-violeta absorvida pelo sistema ou o ponto de liquefação das substâncias que formam o sistema, certamente essas propriedades terão valores diferentes no estado inicial e final, isto é, antes e depois da reação química de isomerização ter-se completada.

Em geral quando estudamos sistematicamente um sistema físico e/ou químico, fazemos medições sob condições experimentais controladas, visando simplificar a complexidade da interpretação dos fenômenos. Para isso controlamos uma, duas ou várias de suas propriedades termodinâmicas. Chamamos

esse tipo de experimento de **experimento controlado**. Esse controle se faz em geral, mantendo-se constante o valor da temperatura ou da pressão ou do volume, *etc.*. Quando um sistema sofre uma mudança de estado em que sua temperatura é mantida constante dizemos que trata de uma **mudança de estado isotérmica** ou transformação de estado isotérmica ou simplesmente transformação isotérmica. Se a pressão é mantida constante então a chamamos de **mudança de estado isobárica** ou transformação isobárica. Se o volume é mantido constante então a chamamos de **mudança de estado isovolumétrica** ou **mudança de estado isocórica**, ou transformação isovolumétrica ou isocórica.

Nas aulas seguintes, vamos detalhar corretamente como medidas de volumes, pressão e temperatura de sistemas físicos podem ser realizadas e convenientemente registradas. Também, iremos tratar da determinação de equações de estados simples ou elaboradas que relacionam essas quantidades para o estado gasoso de qualquer substância química pura ou suas misturas.

Bibliografia

1. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8ª ed., Rio de Janeiro.
2. VIM 2007, INMETRO, SENAI, “Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, Portaria INMETRO 029 de 1995”, 5a. Edição, Rio de Janeiro, 2007, Editora SENAI (arquivo PDF disponível no site: www.inmetro.gov.br. Visitado em 25-01-2009).
3. VIM JCGM 200:2008, “Vocabulário Internacional de termos Fundamental e Gerais de Metrologia (VIM)” Documento produzido pelo Grupo de Trabalho do Comitê para Guias em Metrologia (JCGM/WG 2), 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>. Visitado em 25-01-2009.
4. SI 2007, Sistema Internacional de Unidades (SI), 8ª. ed. (revisada) Rio de Janeiro, INMETRO, 2007. Texto traduzido do original francês (8ª edição - revisada) "Le Système International d'Unités", elaborado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/Si.pdf>. Visitado em 25-01-2009.

Auto-avaliação

1. Considere um material sólido qualquer. Investigue se sua temperatura é uma propriedade termodinâmica intensiva ou extensiva. Repita o mesmo raciocínio para a pressão medida no interior desse sólido.
2. Considere um material líquido arbitrário. A massa de uma amostra desse líquido é uma propriedade termodinâmica intensiva ou extensiva?
3. Consulte uma fonte de referência adequada e obtenha a definição conceitual e operacional para:
 - a. Capacidade térmica (de um corpo);
 - b. Capacidade calorífica molar de uma substância pura;
 - c. Polarizabilidade de uma substância pura;
 - d. Constante dielétrica de uma substância (pura ou mistura).
4. As propriedades físico-químicas referidas na questão 3, são propriedades intensivas ou extensivas da matéria. Justifique sua resposta.
5. Uma quantidade física denominada **Trabalho**, representada pela letra w , é definida como uma força F aplicada a um corpo de massa m e que se opõe ao Δx desse corpo ao longo de um caminho especificado. Para situações mais simples para um caminho escolhido, escrevemos $w = -F\Delta x$. O sinal negativo significa que o deslocamento e a força têm sentidos opostos. Qual é a unidade, no sistema internacional, para (a grandeza física) trabalho?
6. A quantidade física denominada **Calor**, e representada pela letra q , é definida operacionalmente como a quantidade de energia ΔU fornecida a um corpo para que sua temperatura varie de ΔT graus sem o envolvimento de nenhuma forma de trabalho .
 - a. Se a temperatura de um corpo for medida em kelvin (K), qual é a unidade de Calor no sistema SI?
 - b. O valor numérico calculado para o calor desenvolvido no resfriamento de um corpo entre as temperaturas inicial T_i e Final T_f , será diferente se as temperaturas forem medidas em um termômetro utilizando a escala Celsius ($^{\circ}\text{C}$) ou Kelvin (K)? Justifique de forma clara e precisa sua resposta
7. Considere a equação de estado de um gás, definida pela equação:

$$(p - a/V^2)(V - b) = nRT$$

Esta é a chamada equação de Van der Waals para um gás real. Nessa equação, p , V e T correspondem as quantidades físicas pressão, volume e temperatura, medidas para um gás. Como normalmente é

feito, n é a quantidade de matéria (em números de mol) presente no sistema. R é a constante universal dos gases reais e a e b são parâmetros característicos diferentes para cada gás particular, as chamadas constantes de Van de Waals de um gás.

- i. Se a pressão medida de um gás for expressa em pascal, a unidade SI de pressão, a temperatura em kelvin e o volume em m^3 , qual deve ser a unidade da constante R a ser empregada na equação dos gases reais?
 - ii. E se o volume estiver expresso em litros?
 - iii. Quais as unidades corretas para as constantes a e b de Van der Waals?
 - iv. A constante b de Van der Waals corresponde à qual propriedade física mensurável?
 - i) A constante a de Van der Waals corresponde à qual propriedade física mensurável?
8. Considere um motor automotivo. Vamos focalizar nossas atenções nos processos que ocorrem apenas no interior da sua câmara de combustão; esse componente pode ser formulado como um sistema termodinâmico.
- a. Descreva de forma clara, completa e objetiva o sistema termodinâmico definido pela câmara de combustão de um motor automotivo. Faça uma relação de todos os aspectos importantes que são necessários para descrever o processo de combustão e o conseqüente funcionamento de um motor automotivo.
 - b. Uma câmara de combustão (de um motor) automotivo define uma sistema termodinâmico aberto ou fechado?
 - c. Qual ou quais devem ser as fronteiras que separam o sistema termodinâmico em foco de suas vizinhanças?
 - d. Quais são as vizinhanças do sistema termodinâmico definido como a câmara de combustão de um motor automotivo?
9. Considere os seguintes sistemas físicos:
- a. Água em ebulição à temperatura de 100°C e 1 atm
 - b. Massa de concreto (para construção)
 - c. Uma mistura de dois gases quaisquer
 - d. A mistura complexa que forma um destilado filtrado de cana de açúcar
 - e. Pó de café comercial
 - f. Uma barra de ferro imantada
- a) Relacione os sistemas físicos acima que apresentam uma única fase.
 - b) Quais são as fases presentes nos sistemas físicos acima que são polifásicos?

Aula 3

As quatro propriedades termodinâmicas básicas: volume, pressão, temperatura e quantidade de matéria

Propósito:

Nessa aula apresentaremos as definições, convenções e procedimentos utilizados para realização de medições diretas ou indiretas das propriedades físicas básicas da matéria: volume, pressão, temperatura e quantidade de matéria.

Objetivos:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender as maneiras e referências convencionais como são feitas as medidas de propriedades físicas básicas da matéria,
2. Conhecer as unidades mais comuns utilizadas para reportar os resultados das medições de massa, de quantidade de matéria, de volume, de pressão e de temperatura,
3. Ser capaz de manipular algumas operações matemáticas simples para o tratamento de grandezas físicas,

3.1 Massa e quantidade de matéria

A **massa** é a grandeza que determina o quanto de matéria o sistema possui relativamente a uma referência. No SI essa referência é o protótipo do quilograma guardado no BIPM – Birô Internacional de Pesos e Medidas em Sèvres, nos arredores de Paris, e adotado como unidade de massa na 1ª Conferência Geral de Pesos e Medidas em 1889, que ocorreu após a Convenção do Metro em 1885. O protótipo do quilograma é um cilindro equilátero de platina contendo 10% de irídio com 39 mm de diâmetro e de altura, que por definição contém 1 kg, Figura 3.1. Quando pesamos um dado objeto em uma balança, estamos na verdade comparando a massa do objeto com a massa do protótipo. Dessa forma, quando compramos 2,5 kg de carne em um açougue, estamos levando uma massa de carne que corresponde à massa de dois protótipos do peso padrão do quilograma mais metade de outro.

Neste momento, é importante estabelecer a diferença entre massa e peso. Não devemos confundir massa e peso. O **peso** é a força da gravidade exercida sobre uma dada massa, as unidades de peso são as unidades de força, definida como kg m s^{-2} ou o newton, N. Massa é uma propriedade intrínseca da matéria,

que independe do local ou da orientação onde ela se encontra. Em mecânica, uma área da física, massa é relacionada à inércia que uma quantidade de matéria tem para se deslocar (ou manter-se em movimento) sob ação de força externa aplicada. Provavelmente a confusão entre massa e peso é reforçada pelo fato de usarmos o termo pesar para medir a massa de um corpo. Quando pesamos um objeto em uma balança estamos determinando sua massa, comparando-a com uma massa equivalente do padrão adotado de medidas massas. Essa comparação, no entanto, faz uso da força peso, comparando os pesos do objeto ao do padrão.



A grandeza massa está funcionalmente ligada com a grandeza quantidade de matéria. Definimos a grandeza ou propriedade termodinâmica **Quantidade de matéria**, representada pela letra n , como a grandeza que determina o quanto de matéria o sistema possui em termos do número de entidades elementares de matéria que o constitui em unidades de mols. Uma atenção especial deve ser dada para se observar que não devemos chamar n de número de mols, pois seu nome é quantidade de matéria. A unidade da quantidade de matéria é o **mol**, definida na Tabela 1 da segunda aula deste livro. Um mol corresponde a um número de entidades elementares igual à constante de Avogadro, cujos símbolos corretos são N_A ou L . O valor mais recente indicado para a constante de Avogadro é $N_A = 6,022\ 141\ 79(30) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ (CODATA 2006). O número entre parênteses no valor da constante de Avogadro é a incerteza sobre os seus últimos dígitos. Não devemos chamar a constante de Avogadro de número de Avogadro. Se representarmos por N o número de entidades elementares de um sistema, a relação entre essa quantidade e a quantidade de matéria n é dada por:

$$N = n \times N_A. \quad [3.1]$$

Observe que o plural oficial do nome da unidade de quantidade de matéria é “mols”, e não moles ou móis como aparece em certas publicações. Em geral representamos a grandeza massa do sistema por uma variável matemática ou variável termodinâmica simbolizada pela letra m enquanto a quantidade de matéria é representada por n . Os símbolos das variáveis associadas a grandezas mensuráveis devem ser representados com uma letra maiúscula ou minúscula Latina ou Grega e em itálico. O mol é uma unidade cuja utilização pode ser comparada com a dúzia ou a centena, que também correspondem a um número fixo de unidades elementares: 12 para dúzia e 100 para centena. Quando um sistema é constituído de 2 mol de água ele terá um número de moléculas de água igual duas vezes a constante de Avogadro, logo igual a aproximadamente $12,044 \times 10^{23}$ moléculas de água. Observar que nesse caso as unidades elementares são as moléculas de água. Dois mols de hidrogênio (molecular) também terão $12,044 \times 10^{23}$ moléculas de hidrogênio, mas não terá a mesma massa que 2 mol de água, visto que a massa de uma molécula de água é diferente da massa de uma molécula de hidrogênio.

Definimos a **massa molar** como sendo a massa de um mol de uma dada substância pura ou de uma mistura de substâncias de composição definida. O símbolo para a massa molar é M . Vamos considerar por enquanto apenas a massa molar de substâncias puras. Se m_s é a massa de uma molécula de uma substância S, então a sua massa molar M_S , ou $M(S)$, será o produto da constante de Avogadro pela massa de uma molécula. Dessa forma a massa molar está relacionada com a massa de uma molécula da seguinte forma:

$$M_S = m_s \times N_A \quad [3.2]$$

A eq 3.2 mostra que a massa molar é proporcional à massa de uma molécula e a constante de Avogadro é a constante de proporcionalidade entre elas. A relação funcional entre a massa de um sistema e sua quantidade de matéria é outra equação de proporcionalidade entre duas grandezas :

$$m = n \times M \quad [3.3]$$

Podemos, portanto, interpretar a massa molar como sendo a constante de proporcionalidade entre a quantidade de matéria e a massa do sistema eq. 3.3. Como cada substância tem uma massa molar característica, sistemas constituídos da mesma quantidade de matéria de diferentes substâncias terão massas diferentes, embora tenham o mesmo número de entidades elementares : moléculas, átomos, íons, elétrons, *etc.*, conforme for o caso. Vale lembrar que substâncias diferentes podem ter a mesma massa molar elas são chamadas isômeros, *e.g.*: etanol e éter dimetílico, ciclohexano e hexeno-1, hexeno-1 e hexeno 2, *etc.*.

A experiência mostra que a massa é uma grandeza que independe da temperatura, *i.e.*, se aquecemos ou esfriamos um corpo aumentando ou diminuindo sua temperatura, respectivamente, sua massa permanece a mesma, no entanto seu volume se altera. Essa mudança no volume com a temperatura causa uma correspondente variação na densidade do sistema como veremos mais abaixo na próxima seção 3.2.

3.2 Volume

O **volume** é a grandeza que quantifica o espaço ocupado por um sistema. O volume é uma propriedade termodinâmica extensiva, e como toda propriedade extensiva, ele é medido decompondo-se o espaço ocupado pelo sistema em tantos volumes unitários e frações deste quantos são os necessários para preencher todo o sistema do qual se deseja medir o volume. Portanto, precisamos definir o volume unitário isto é uma unidade de volume. Por exemplo, imaginemos uma caixa de que preenchamos com cubos de 0,5 cm de aresta. Essa caixa pode ter uma forma arbitrária. Se definimos que cada cubo elementar é uma unidade de volume com símbolo *cb*, então a quantidade de cubos e suas frações é o volume da caixa, vide

Figura 3.2, em termos da unidade fictícia de cubos elementares..

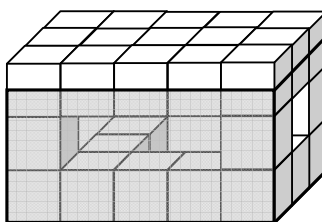


Figura 3.2 : Medindo o volume de uma caixa com cubos unitários. Não foram representados na figura todos os cubos necessários para encher integralmente a caixa. Cada cubo é uma unidade de volume de símbolo *cb* e corresponde a objetos geométricos de 0,5 cm de aresta. Conversão de unidades : $1 \text{ cb} = 0,125 \text{ cm}^3$. Como somente metade dos últimos cubos estão dentro da caixa, seu volume é de 37,5 *cb* ou $37,5 \text{ cb} \times 0,125 \text{ cm}^3/\text{cb} = 4,6875 \text{ cm}^3 = 2,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm} \times 1,25 \text{ cm}$.

Em metrologia dizemos que a unidade de volume é uma unidade derivada, pois ela está ligada à unidade de base de comprimento que é o metro, cujo símbolo é a letra *m* (SI 2007). Definimos um volume unitário como sendo um cubo com arestas de comprimento unitário. Assim se o cubo tiver 1 m de aresta, seu volume será $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ m} = 1 \text{ m}^3$. Como podemos ver, a unidade de volume corresponde à unidade de comprimento elevada ao cubo, por isso ela é dita uma unidade derivada. Outra unidade de volume muito usada em termodinâmica e pelos químicos é o litro, cujo símbolo é *L* ou *ℓ*. Por definição, um litro corresponde à milésima parte do metro cúbico, $L = 0,001 \text{ m}^3$. Ou ainda podemos dizer que um metro cúbico contém mil litros, $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$.

O volume ocupado por uma dada massa de uma amostra da matéria depende da temperatura e da pressão a que ela está submetida. Temperatura e pressão são dois conceitos que precisam ainda ser adequadamente definidos. Em particular, como veremos mais adiante, o volume de uma dada massa de um gás varia grandemente com a temperatura e a pressão; para líquidos e para sólidos essa variação é bem menor. Usando a linguagem matemática, dizemos que o volume é uma função da temperatura e da pressão. Como o volume é uma propriedade extensiva ele também depende da massa ou da quantidade de matéria do

sistema. Assim podemos escrever o volume como uma função das três variáveis n , T e p ou m , T e p nas seguintes forma alternativas:

$$V = V(n, T, p) \quad \text{ou} \quad V = V(m, T, p) \quad [3.4]$$

Essas duas equações representam equações de estado termodinâmicas genéricas. Se os valores de n ou de T ou de p ou de todas essas três variáveis de estado forem alteradas, simultaneamente teremos (ou não) a variação do volume associado.

A variação relativa $(1/V)dV$ do volume de uma massa de uma amostra por unidade de variação de sua temperatura dT , em torno de uma dada temperatura, quando sua pressão e quantidade de matéria são constantes, está relacionada com uma nova propriedade física denominada coeficiente de dilatação ou expansão térmica. Representando essa nova propriedade por α , matematicamente escrevemos,

$$\alpha_v \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \quad [3.5]$$

Na notação acima, o símbolo ∂ (lê-se “del”) corresponde a uma variação infinitesimal de uma variável física de interesse, sujeita à uma condição prescrita e usualmente representada na forma de um subscrito anotado à direita à um par de parênteses. Assim, a leitura da equação 3.5 se faz como: “o coeficiente de dilatação térmica α é igual à variação relativa do volume com a temperatura em um experimento realizado à pressão e quantidade de matéria constantes”. Deve ser observado que, assim como o volume, o coeficiente de dilatação térmica pode, por sua vez, também depender da temperatura e pressão. Em particular, para condições normais de temperatura e pressão, a dependência de α com relação à pressão é desprezível para a maioria das substâncias, enquanto que a sua dependência com relação à temperatura é suave e pequena, exceto para o caso de gases. Alguns valores de α para algumas substâncias puras podem ser vistos na Tabela 3.1.

Já a variação relativa do volume de uma dada massa por unidade de variação de sua pressão, quando sua temperatura e quantidade de matéria são constantes, está relacionada à propriedade física chamada coeficiente de compressibilidade isotérmica κ_T :

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} \quad [3.6]$$

Como na eq.3.5, a leitura da equação 3.6 deve ser feita como: “o coeficiente de compressibilidade isotérmica κ_T é igual à variação relativa do volume com a pressão em um experimento realizado à temperatura e quantidade de matéria constantes”. Novamente, deve ser observado que, assim como o volume, o coeficiente de compressibilidade isotérmica depende também da temperatura e pressão. Em particular, para condições normais de temperatura e pressão, a dependência de κ_T com relação à temperatura é desprezível para a maioria das substâncias, enquanto que a sua dependência com relação à pressão é suave e pequena, exceto para o caso de gases. Alguns valores de κ_T para algumas substâncias puras podem ser vistos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Coeficientes de dilatação térmica α , e compressibilidades isotérmicas κ_T de algumas substâncias puras. Valores a 20°C e 1 atm.

	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6} \text{ atm}^{-1})$
Água (l)	2,1	49,6
Etanol (l)	11,2	76,8
Mercúrio (l)	1,82	38,7
Chumbo (s)	0,861	2,21
Cobre	0,501	0,735
Ferro	0,354	0,589

Definimos o **volume molar** como sendo o volume do sistema dividido pela sua quantidade de matéria. O símbolo do volume molar é V_m .

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{ou} \quad V = nV_m \quad [3.7]$$

O volume molar é uma propriedade intensiva que, como o volume, varia com a temperatura e a pressão.

Outra propriedade intensiva muito importante em termodinâmica é a massa específica ou densidade. A **massa específica (densidade)** é a grandeza definida como a massa por unidade de volume do sistema:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [3.8]$$

Quando o sistema é uma substância pura dizemos que a sua densidade é a densidade da substância. Usando as eqs. 3.3 e 3.8, é fácil mostrar que o volume molar dado pela eq. 3.7 pode ser escrito como:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad \text{ou} \quad M = \rho V_m \quad [3.9]$$

Na eq. 3.9 acima, tanto a massa molar como a densidade são propriedades intensivas.

O **Volume específico** v é a razão entre o volume e a massa do sistema, logo corresponde ao recíproco da densidade (Cf. eq. 3.8). Assim, observar que o volume molar V_m é igual ao produto da massa molar pelo volume específico, isto é, $V_m = M \times v$.

3.3 Pressão

A **pressão** é uma grandeza definida como a força por unidade de área exercida pela massa do sistema sob ação da força da gravidade contra sua superfície de apoio, Figura 3.2 (a1), ou pelas entidades elementares do sistema, devido a seus movimentos caóticos, sobre uma superfície, que pode ser as paredes de um recipiente ou a superfície de um objeto no interior do sistema, Figura 3.2 (a2). A pressão é uma

propriedade termodinâmica intensiva. A equação matemática que permite o cálculo da pressão é dada pela expressão:

$$p = \frac{F}{A} \quad \text{ou} \quad F = \frac{ma}{A} = \frac{nMa}{A} = \rho ah \quad [3.10]$$

Acima, p é pressão, enquanto F , A , h e a são os símbolos para força, área, altura de uma coluna sólida ou líquida e aceleração, respectivamente. Tendo em vista a eq. 3.10, as unidades de pressão no SI são Pa = N m⁻² ou kg m⁻¹ s⁻², onde N é a unidade de força, o Newton. Existem outras unidades comuns para pressão como a atmosfera (atm), milímetro de mercúrio (mmHg), bar, libra por polegada ao quadrado (psi). A Tabela 3.2 mostra a relação, através dos devidos fatores de conversão, entre as diferentes unidades de pressão e o pascal, a unidade do SI.

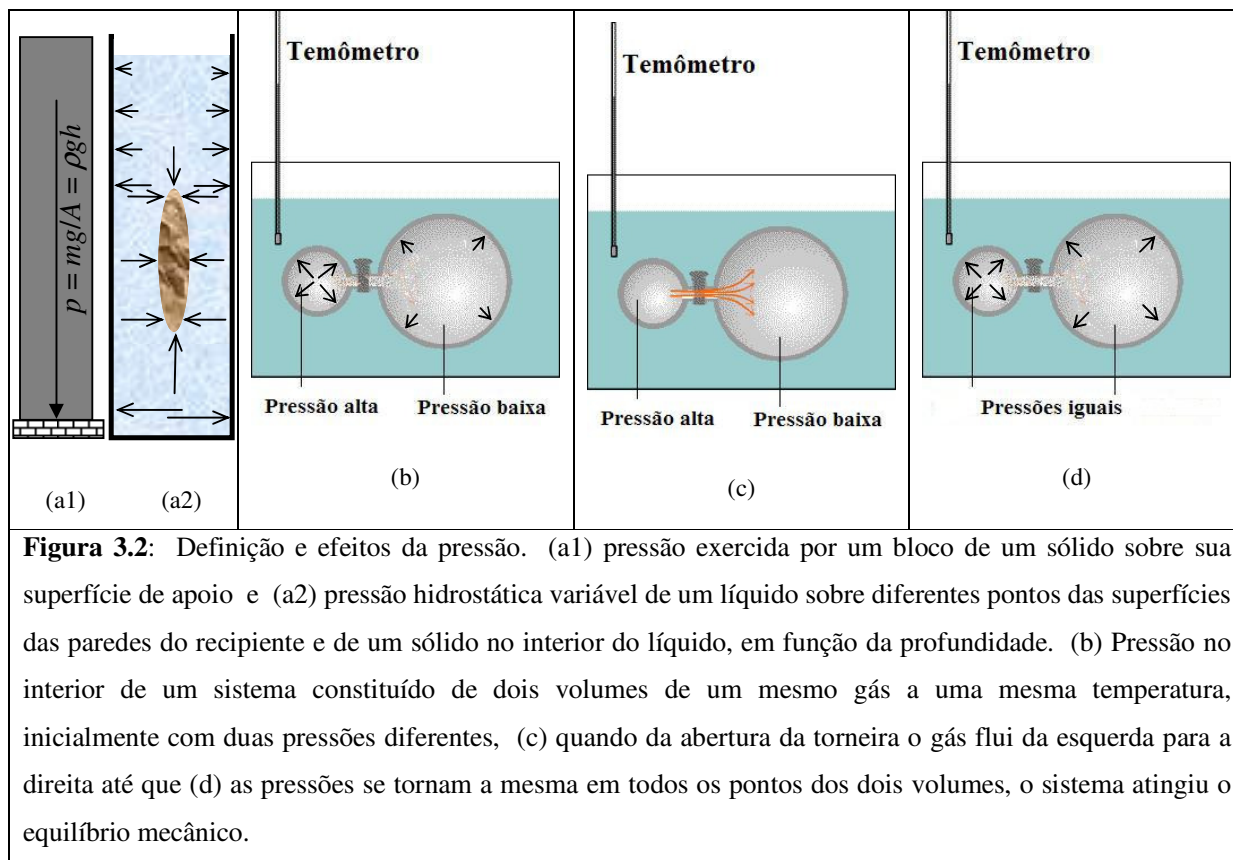


Figura 3.2: Definição e efeitos da pressão. (a1) pressão exercida por um bloco de um sólido sobre sua superfície de apoio e (a2) pressão hidrostática variável de um líquido sobre diferentes pontos das superfícies das paredes do recipiente e de um sólido no interior do líquido, em função da profundidade. (b) Pressão no interior de um sistema constituído de dois volumes de um mesmo gás a uma mesma temperatura, inicialmente com duas pressões diferentes, (c) quando da abertura da torneira o gás flui da esquerda para a direita até que (d) as pressões se tornam a mesma em todos os pontos dos dois volumes, o sistema atingiu o equilíbrio mecânico.

Para melhorar nossa compreensão do significado físico da pressão e dos efeitos de sua variação, consideremos um pequeno sistema contendo um gás, como ilustrado na Figura 3.2 (b). Se a pressão em uma dada região do sistema for maior que em outra região, então há uma transferência espontânea de massa do gás da região de alta pressão para a região de baixa pressão, conforme mostrado na Figura 3.2 (c). São exatamente diferenças de pressão na atmosfera terrestre que causam os ventos. Portanto, diferenças de pressão causam o transporte de matéria do ponto de alta pressão para o de baixa. A transferência do gás de um ponto para outro ocorrerá até que a pressão seja a mesma em todos os pontos do sistema, Figura 3.2 (d):

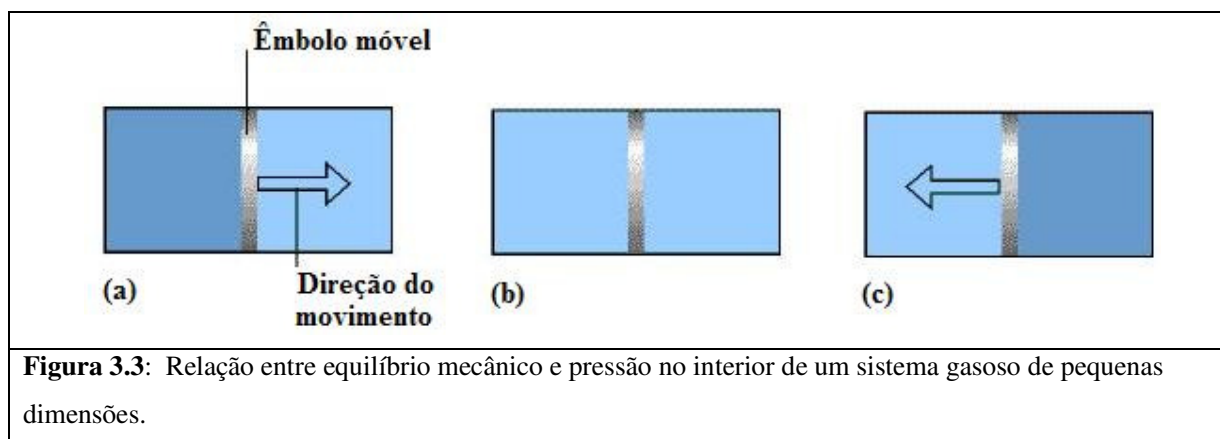
diz-se, então, que o sistema alcançou o **equilíbrio mecânico**. Durante o processo de transferência de matéria a pressão diminui na região de alta pressão, e aumenta na região de baixa pressão. O equilíbrio mecânico caracteriza-se pela igualdade da pressão em todos os pontos de um sistema. Esse conceito de equilíbrio mecânico é um caso particular do conceito físico mais geral que exige a igualdade das forças que agem sobre um dado ponto em todas as direções.

Tabela 3.2 : Fatores de conversão entre unidades de pressão. Exemplo de uso da tabela : multiplicamos o valor em atm pelo valor 760 que se encontra no cruzamento da linha atm com a coluna mmHg. Assim, para a pressão de 0,8 atm, fazemos $0,8 \times 760 \text{ mmHg} = 608 \text{ mmHg}$. Por outro lado, para uma pressão de 608 mmHg, a transformação em atmosfera se dá pelo produto $608 \times 1,315\,789 \times 10^{-3} \text{ atm} = 0,8 \text{ atm}$.

Nome	Unidade	Pa	atm	mmHg	Torr	bar	Psi
pascal	Pa	1	$9,869\,233 \times 10^{-6}$	$7,500\,617 \times 10^{-3}$	$7,500\,617 \times 10^{-3}$	10^{-5}	$1,450\,377 \times 10^{-4}$
atmosfera	atm	101 325	1	760	760	1,013 25	14,695 949
milímetro de mercúrio	mmHg	133,322 368	$1,315\,789 \times 10^{-3}$	1	1	$1,333\,224 \times 10^{-3}$	$1,933\,677 \times 10^{-2}$
torr	torr	133,322 368	$1,315\,789 \times 10^{-3}$	1	1	$1,333\,224 \times 10^{-3}$	$1,933\,677 \times 10^{-2}$
bar	bar	10^5	0,986 923	750,061 683	750,061 683	1	14,503 774
libra por polegada quadrada	psi	6 894,757	$6,804\,596 \times 10^{-2}$	51,714 933	51,714 933	$6,894\,757 \times 10^{-2}$	1

Nota: 1 mmHg = 1 Torr, com erro menor que 2×10^{-7} Torr.

O processo de transferência de matéria de um ponto para outro de um sistema fora do equilíbrio mecânico pode também ser compreendido a partir de um experimento em que um cilindro fechado é dividido em duas partes por um êmbolo contendo gases nas duas divisões, Figura 3.3. Se o gás de um lado do êmbolo estiver numa pressão maior que o outro, ele empurrará o êmbolo para o lado oposto até que a pressão se iguale dos dois lados.



Na atmosfera terrestre a pressão do ar varia de 1 atm no nível do mar para pressões menores à medida que a altura h relativa ao nível do mar aumenta. A equação que relaciona a pressão atmosférica com a altura é chamada de **lei barométrica**, cuja expressão tem a forma de um decaimento exponencial,

$$p = p_0 e^{-\eta h} \quad [3.11]$$

onde, p_0 é a pressão atmosférica ao nível do mar, 1 atm, e η (letra grega eta) é uma constante cujo valor aproximado é $\eta = 1/8 \text{ km}^{-1}$. Usando essa equação podemos calcular que a pressão no topo de um morro, cuja altura seja de 396 m. Utilizando a eq. 3.11, com $h=396$ m, obtemos, aproximadamente $p=0,9517$ atm ou 723 mmHg. Assim vemos que para o sistema de pequenas dimensões (h entre centímetros ou poucos metros) em um laboratório a variação da pressão com a altura no seu interior é justificadamente desprezível.

O processo de medição de pressão envolve substancialmente o conceito de equilíbrio mecânico. Para se medir a pressão de um sistema, acoplamos a ele um outro sistema (o instrumento de medição de pressão) que apresenta alguma propriedade física que varia com a pressão. Imediatamente após a interligação entre o sistema e o medidor de pressão, essa propriedade iniciará sua variação até que o equilíbrio mecânico seja atingido entre o sistema e o medidor.

Para medir a pressão da atmosfera usamos o instrumento de medição inventado por Evangelista Torricelli em 1643, chamado de barômetro (uma fonte de consulta é http://pt.wikipedia.org/wiki/Evangelista_Torricelli, e <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bar%C3%B3metro>, acessado em 25-01-2009). O modelo mais simples de um barômetro é o **barômetro de Torricelli**, Figura 3.4a, constituído de um tubo de vidro com aproximadamente 80 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro fechado em uma de suas extremidades, que é completamente cheio de mercúrio e imersa em um recipiente contendo mercúrio. A coluna de mercúrio do barômetro de Torricelli deve sempre permanecer na posição vertical. No barômetro a propriedade física usada para medir a pressão é o comprimento de uma coluna de um líquido entre seus dois níveis. Um ponto no interior da coluna de mercúrio, na mesma altura do nível externo do mercúrio, sofre a ação para baixo da força peso da coluna de mercúrio acima dele igual à força para cima causada pela pressão atmosférica sobre a superfície externa do mercúrio, caracterizando o equilíbrio mecânico nesse ponto. Outro modelo é o **barômetro aneróide** Figura 3.4b, ele é constituído de um tubo de latão de finas paredes com seção retangular enrolado sobre si mesmo em espiral. O tubo é

hermeticamente fechado e a pressão do gás em seu interior é muito baixa. Uma ponta da espiral é fixa e a outra livre, na qual se acopla mecanicamente o ponteiro do manômetro. Alterações da pressão externa fazem a curvatura do tubo metálico alterar girando o ponteiro.

Para se medir a pressão no interior de um sistema usa-se normalmente dispositivos mecânicos denominados de **manômetros**. Os manômetros mais simples têm construção e funcionamento semelhante aos barômetros de Torricelli, são constituídos de um tubo de vidro em U contendo algum líquido em seu interior, em geral mercúrio, água ou um óleo mineral Figura 3.4c. Uma das extremidades do tubo em U é acoplada ao sistema do qual se deseja medir a pressão enquanto a outra extremidade pode ser aberta à atmosfera ou fechada. No manômetro com a extremidade fechada, Figura 3.4c1, a pressão é lida em unidades de comprimento do desnível do líquido nos dois ramos do tubo. Se o líquido é o mercúrio e o desnível for medido em milímetros a unidade de pressão se escreve mmHg. Se o manômetro tem sua extremidade aberta à atmosfera, Figura 3.4c2, e o nível mais alto do líquido no tubo em U é aquele do lado da abertura para atmosfera, a pressão do sistema será a pressão atmosférica local mais o desnível lido, e menos no caso oposto, que é a situação mostrada na Figura 3.4c2. O desnível do líquido no manômetro de extremidade aberta à atmosfera de fato está medindo apenas a diferença de pressão entre o sistema e a atmosfera.

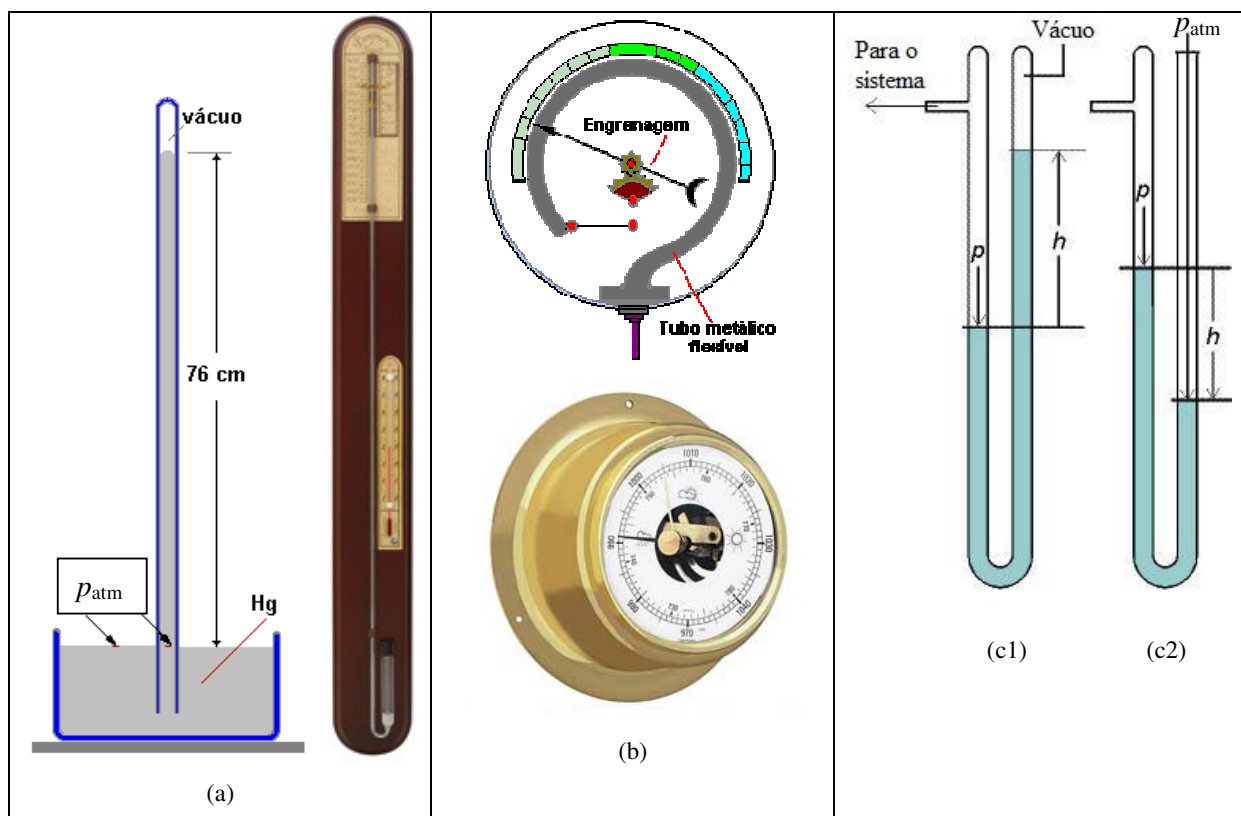


Figura 3.4 : Barômetros, esquemas e fotos : (a) Barômetro de Torricelli (b) Barômetro aneróide (c) manômetros de coluna de líquidos. Fonte: <http://www.feiradeciencias.com.br/sala19/texto03.asp> e <http://www.incoterm.com.br/>. Visitado em 25-01-2009.

3.4 Temperatura

A temperatura é provavelmente a propriedade termodinâmica mais difícil de definir dentro do contexto da termodinâmica clássica. Faremos aqui uma abordagem fenomenológica implicitamente semelhante com aquela apresentada na seção sobre a pressão. Em geral os conceitos de temperatura e calor são normalmente confundidos. É comum escutarmos na linguagem cotidiana uma pessoa dizer em um dia quente que está com calor. A temperatura está relacionada com nossas sensações de frio e quente. Se tocamos uma panela que está sobre uma chama ou um aquecedor, dizemos que ela está quente ou que sua temperatura está alta. Por outro lado se mergulhamos em uma piscina em dia típico de inverno, logo dizemos que a água está fria ou que sua temperatura está baixa. No entanto, devido suas limitações naturais de sensibilidade, exatidão e precisão, nossas sensações de frio e quente nos enganam em várias situações. Se pedirmos uma pessoa para tocar com sua mão em uma porta de madeira por alguns instantes e em seguida pegar a maçaneta de ferro ela dirá que a porta está mais quente que a maçaneta, ou que a temperatura da porta é maior que a da maçaneta. Como mostraremos adiante tanto a porta como a maçaneta estão na mesma temperatura e nenhuma das duas está mais quente ou mais fria que a outra. Além do mais, a experiência cotidiana nos mostra que existem alguns materiais que quando usados para recobrir algum objeto nitidamente quente ou frio não nos permitem mais sentir se o objeto está quente ou frio. Esses materiais são chamados de **isolantes térmicos**. Alguns exemplos de bons isolantes térmicos são o isopor, a lã de vidro e os chamados tijolos refratários usados para revestir alto-fornos, churrasqueiras, *etc.*

Na impossibilidade de estabelecermos uma definição simples de temperatura vamos desenvolver uma **definição operacional** através de três experimentos e da definição de alguns novos termos. Uma definição operacional é aquela que mostra como medir uma grandeza.

Primeiro experimento: Tomamos um bloco de um dado metal e o aquecemos com uma chama até que ao tocá-lo tenhamos a nítida sensação de que ele está quente. Colocamos esse bloco quente no interior de uma caixa com vácuo e de paredes de material isolante térmico e medimos seu volume. Tomamos outro bloco do mesmo metal do primeiro e o esfriamos em água com gelo até sentirmos que ele está frio. Colocamos esse bloco frio na mesma caixa onde colocamos o bloco quente, sem que eles entrem em contato um com o outro, e medimos também o seu volume, que pode ser diferente ou igual ao volume do bloco quente. Veremos que enquanto mantivermos os dois blocos separados dentro da caixa de isolante térmico eles permanecerão como estavam quando ali foram colocados, um quente e o outro frio e com seus respectivos volumes constantes. No entanto, a partir do momento em que encostamos um bloco no outro, Figuras 3.5a e 3.5c, percebemos imediatamente que o bloco quente se esfria reduzindo ao mesmo tempo seu volume, enquanto isso o bloco frio se aquece e aumenta de volume. Essas alterações inicialmente rápidas vão se tornando cada vez mais lentas, até que em um dado instante elas cessam e passamos a ter a mesma sensação térmica quando tocamos os dois blocos, Figura 3.5b. Vale notar que, a menos que esses blocos metálicos sejam muito grandes e que suas temperaturas iniciais sejam muito diferentes, a variação do volume

de cada um deles será muito pequena, talvez imperceptível ao olho nu e só mensurável com aparelhos sensíveis (paquímetros ou micrômetros).

Considere agora dois blocos, separados e em equilíbrios térmicos individuais e distintos, nas condições iniciais. Dizemos que esses dois blocos têm temperaturas diferentes. . Ao colocá-los em contato entre si esses blocos entrarão em **contato térmico**. Havendo qualquer alteração observável nas suas, pressão e/ou volumes, sem que suas massas se alterem, abstraímos dizendo que calor é trocado através das fronteiras entre esses dois blocos, do corpo de temperatura mais alta para o corpo de temperatura mais baixa, até que um novo equilíbrio térmico seja estabelecido. Essas fronteiras são denominadas **fronteiras diatérmicas**.

Para o caso de trabalharmos com fronteiras diatérmicas, falamos que, cessadas todas as mudanças observadas de, pressão e/ou volume, os dois blocos alcançaram um novo equilíbrio térmico, e estão, portanto, na mesma temperatura, Figura 3.5b. Um sistema está em **equilíbrio térmico** quando todos os seus pontos têm a mesma temperatura. Note que este processo prático, ainda não nos permite saber os valores das duas temperaturas iniciais (uma para cada corpo) ou o valor da temperatura final: apenas estabelecemos que elas são diferentes.

Esse experimento poderia ser realizado com outros objetos ou corpos. Por exemplo, poderíamos substituir os dois blocos de metal quente e frio por dois cilindros metálicos rígidos, hermeticamente fechados, contendo gases iguais ou diferentes, com volumes e pressões iguais ou diferentes. Cada cilindro é acoplado a um manômetro analógico. Como no caso dos dois blocos metálicos, se colocarmos esses dois cilindros separados no interior de um isolante térmico, veremos que as pressões marcadas nos manômetros permanecerão inalteradas, enquanto eles permanecerem separados. Se em seguida colocamos os dois cilindros em contato um com o outro, veremos o ponteiro do manômetro do cilindro quente movimentar-se indicando uma redução da pressão do gás em seu interior, enquanto o manômetro do cilindro frio indicará um aumento de pressão. Depois de certo tempo transcorrido, as duas pressões param de variar e cada cilindro terá suas pressões novamente constantes e em com valores diferentes dos iniciais.

Podemos agora definir, a **temperatura**.

Temperatura é a propriedade termodinâmica que indica se há ou não transferência de energia na forma de calor entre dois corpos, determinando se eles estão ou não estão em equilíbrio térmico, e estabelecendo que na falta do equilíbrio térmico o fluxo de calor tem a direção do corpo de maior temperatura (corpo quente) para o corpo de menor temperatura (corpo frio).

Segundo experimento: tomamos um objeto quente e outro frio, cujas diferenças de temperaturas podem ser experimentalmente verificadas como no primeiro experimento no parágrafo anterior. Colocamos os dois corpos em uma caixa com vácuo e de paredes de material isolante térmico, ambos em contato com uma parede de um terceiro material que se encontra entre os dois corpos. Então medimos as pressões e/ou os volumes dos dois corpos, Figura 3.6 . Pode então ocorrer um ou outro dos dois resultados seguintes: a) Os objetos quente e frio permanecem sem nenhuma alteração em suas propriedades termodinâmicas pressão e

volume, qualquer que seja o tempo que permaneçam na caixa. Nesse caso a parede entre os dois objetos é constituída de um isolante térmico e a chamamos de **parede adiabática**, Figura 3.6a. b) A pressão e o volume dos objetos quente e frio alteram de valor desde o instante que foram colocados em contato com a parede até atingirem o equilíbrio térmico, quando cessam as alterações no volume e na pressão. Nesse caso a parede entre os dois objetos é constituída de um material não isolante térmico ou condutor de calor e a chamamos de **parede diatérmica**, Figura 3.6b.

Um importante aspecto desses dois experimentos e para qualquer uma de suas variações é o fato de haver vácuo no interior da caixa de paredes isolantes térmico. Se houvesse ar ou outro fluido, ou até mesmo outro sólido não isolante térmico preenchendo o espaço entre os dois objetos e a caixa, veríamos que mesmo se mantivéssemos o objeto quente separado do frio eles terminariam por atingir o equilíbrio térmico. Isso porque os fluidos e a maioria dos sólidos são condutores de calor. O vácuo é um bom isolante térmico e um vácuo perfeito (total ausência de matéria em um dado espaço, vazio perfeito) seria um isolante térmico perfeito, não permitindo a passagem do calor através dele. Chamamos de **fronteira adiabática** ou de **parede adiabática** aquela que estando entre dois corpos em diferentes temperaturas não permite que atinjam o equilíbrio térmico, por não permitir fluxo de calor através dela. Assim podemos dizer que uma fronteira adiabática seria constituída de um material isolante térmico perfeito. Na prática não existe uma fronteira adiabática, pois não existem isolantes perfeitos e nem vácuo perfeito. Também não existem fronteiras diatérmicas perfeitas ou condutores de calor perfeitos, pois caso existisse ele teria de permitir instantaneamente a passagem de qualquer quantidade de calor através dele. Podemos, no entanto nos aproximar dessas duas situações extremas e ideais o quanto quisermos através do desenvolvimento tecnológico, desenvolvendo novos materiais ou muito bons isolantes térmicos ou muito bons condutores de calor. Essa é certamente uma vertente muito produtiva da pesquisa científica. Assim, toda vez que nos referimos em um texto ou exercício a uma fronteira adiabática ou diatérmica, a menos de explicitarmos o contrário, estamos nos referindo a uma fronteira ideal.

Terceiro experimento: Consideremos agora que em uma caixa de paredes adiabáticas com vácuo contendo três corpos A, B e C de tamanhos, massas e composições quaisquer, separados entre si por duas paredes divisórias uma adiabática e outra diatérmica conforme mostrado na Figura 3.7

Inicialmente nada sabemos sobre a condição de equilíbrio térmico dos três corpos. Se colocarmos os corpos A e B em contato com a parede diatérmica e observamos que nenhuma propriedade termodinâmica ou físico-química desses dois corpos se altera, então o corpo A está em equilíbrio térmico com o corpo B, e os corpos A e B estão na mesma temperatura. Se em seguida colocamos os corpos B e C em contato com a parede diatérmica e observamos que eles estão em equilíbrio térmico entre si, e os corpos B e C estão na mesma temperatura. Então podemos confirmar experimentalmente que se colocarmos apenas os dois corpos A e C em contato com a parede diatérmica, eles também estarão em equilíbrio térmico entre si, e suas temperaturas serão as mesmas. Podemos resumir essa experiência na forma de um princípio termodinâmico que chamamos de princípio zero da termodinâmica.

Princípio zero da termodinâmica:

Se um corpo A está em equilíbrio térmico com um corpo B, e o corpo B está em equilíbrio térmico com o corpo C, então os corpos A e C também estão em equilíbrio térmico entre si e todos os corpos têm a mesma temperatura.

Na verdade, esse terceiro experimento pode ser feito no interior de uma caixa de paredes adiabáticas com vácuo sem qualquer parede divisória adiabática nem diatérmica, visto que o vácuo é uma fronteira adiabática, assim bastaria colocar o corpo A em contato direto com o corpo B, em seguida o corpo B em contato direto com o corpo C para verificarmos a existência de equilíbrio térmico entre os três corpos.

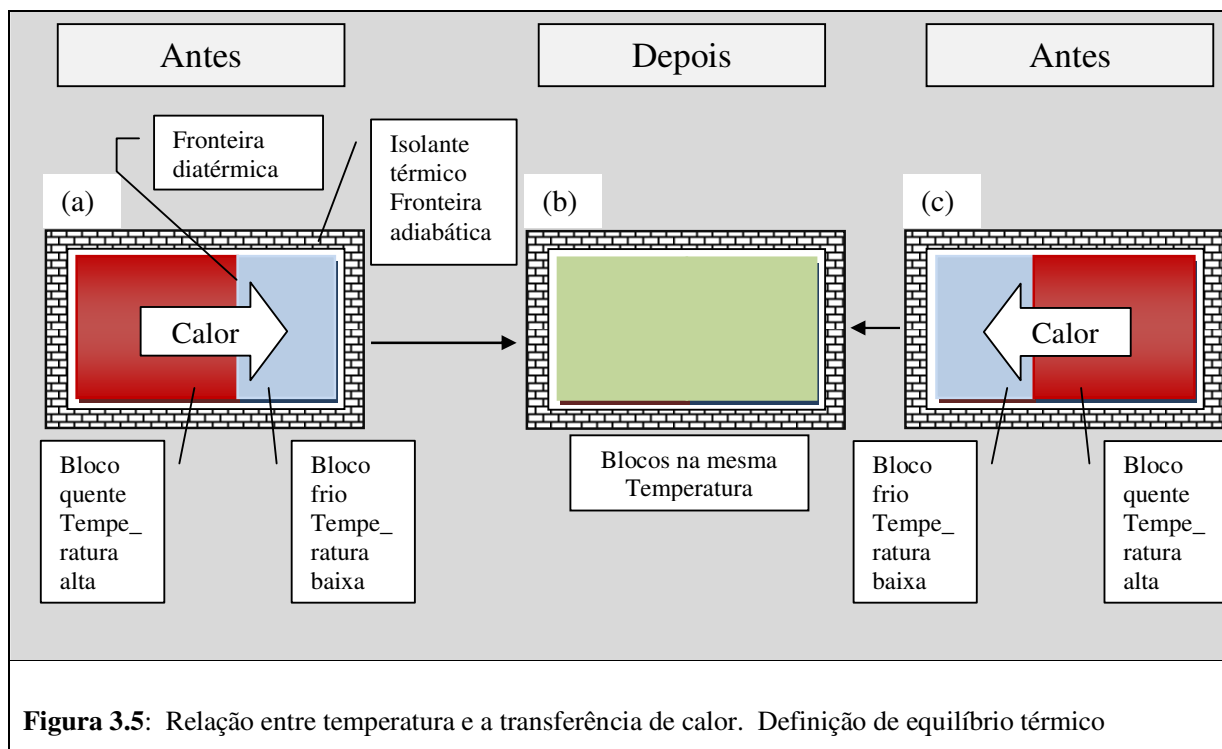


Figura 3.5: Relação entre temperatura e a transferência de calor. Definição de equilíbrio térmico

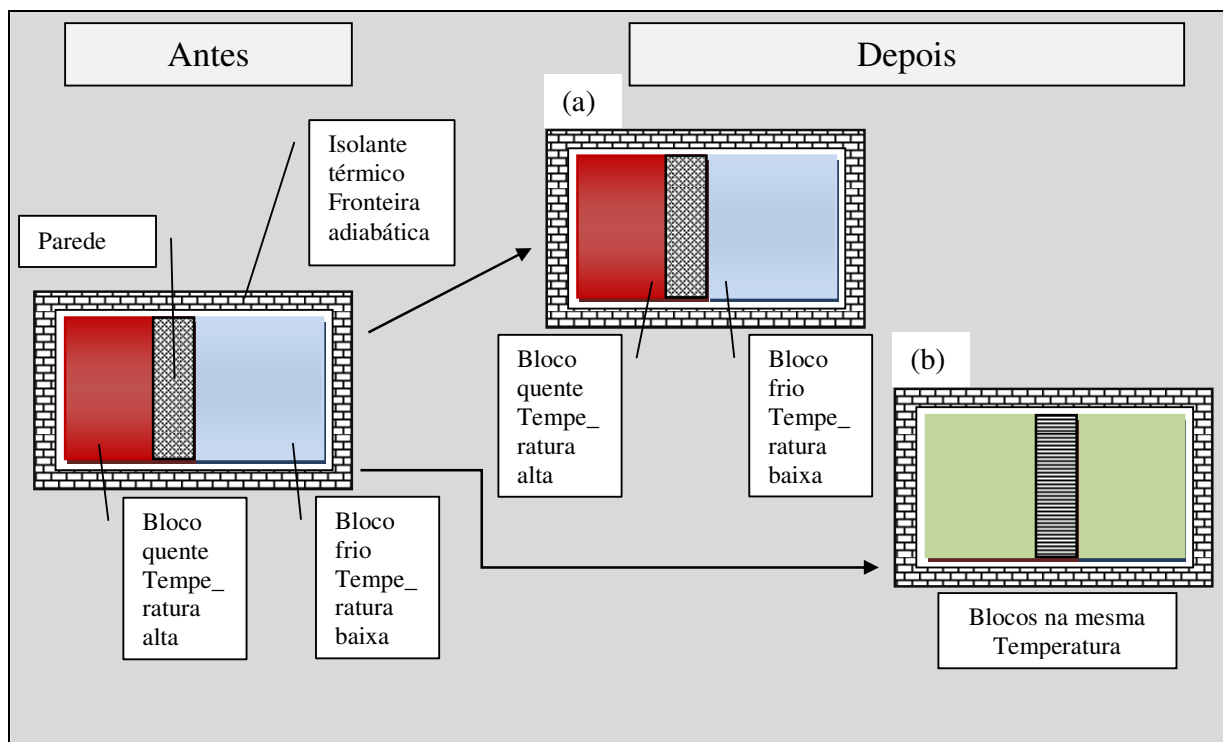


Figura 3.6: Ilustração de paredes e fronteiras (a) adiabáticas, (b) diatérmicas

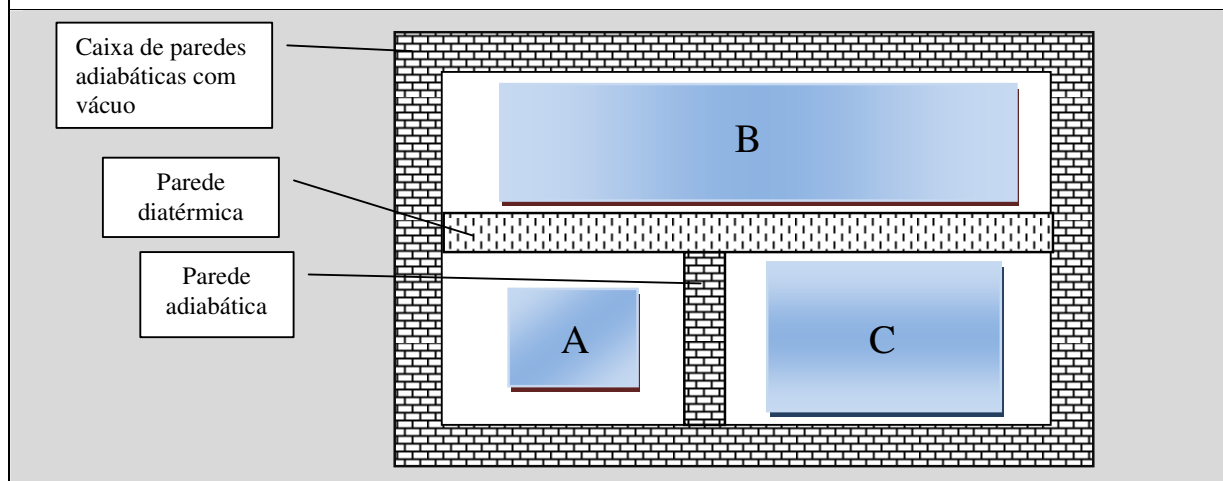


Figura 3.7: Ilustração de um experimento representando o princípio zero da termodinâmica.

O princípio zero da termodinâmica nos permite construir um termômetro e estabelecer uma escala empírica qualquer de temperatura, que chamamos de **escala termométrica**. Para isso basta escolher as temperaturas de dois corpos que não estão em equilíbrio térmico consigo próprio como referências, e usar alguma propriedade físico-química de um terceiro corpo que varia com a temperatura como **propriedade termométrica**.

Algumas das propriedades termométricas mais utilizadas na construção de diversos tipos de termômetros são o comprimento de uma coluna de líquido, volume ou pressão de um gás, a resistência, a condutividade ou a diferença de potencial de um circuito elétrico, a intensidade luminosa emitida por um corpo aquecido no comprimento de onda do infra-vermelho, *etc.* Em princípio, qualquer sistema que tenha alguma propriedade físico-química que varia com a temperatura pode ser usado como termômetro.

Na Figura 3.8 mostramos o uso do princípio zero da termodinâmica para a construção de um termômetro e para estabelecer uma escala termométrica. Primeiramente construímos um termômetro de líquido em vidro constituído de um tubo capilar acoplado a um bulbo de vidro (corpo B) contendo mercúrio líquido (corpo C), conforme mostrado na Figura 3.8a. No termômetro de líquido em vidro a propriedade física utilizada como propriedade termométrica é o comprimento da coluna de líquido que varia com a temperatura devido a sua dilatação. Em seguida escolhemos um sistema que está frio (corpo A) no qual inserimos o termômetro. Observamos então que o comprimento da coluna de mercúrio no interior do tubo capilar altera seu valor e depois para de mudar, nesse instante os três corpos: sistema, vidro e mercúrio atingiram o equilíbrio térmico e estão na mesma temperatura. Atribuímos um valor de referência à temperatura dos três corpos e, portanto, do sistema. Daniel Gabriel Fahrenheit (1686 – 1736) (ver http://pt.wikipedia.org/wiki/Daniel_Gabriel_Fahrenheit, visitado em 25-01-09) em 1724 usou uma mistura refrigerante constituída de gelo picado, água, sal (cloreto de sódio) e amônia a qual atribuiu a temperatura referência de 0°F. Já o físico e inventor francês René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757) (ver <http://pt.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9aumur>, visitado em 25-01-09) e o astrônomo sueco Anders Celsius (1701 – 1744) (ver http://pt.wikipedia.org/wiki/Anders_Celsius, visitado em 25-01-09) Figura 3.8d usaram em 1731 e em 1742, respectivamente, o sistema frio constituído de uma mistura de gelo picado e água Figura 8.3b e atribuíram-lhe o valor de temperatura de referência de 0°Ré e 0°C, em suas respectivas escalas. Para terminar a definição da escala de temperatura precisamos escolher um sistema quente e após o equilíbrio térmico do termômetro nesse sistema atribuir-lhe uma temperatura de referência. Fahrenheit, Réaumur e Celsius usaram a água em ebulição a 1 atm, Figura 8.3c e atribuíram-lhe as temperaturas 212°F, 80°Ré e 100°C, respectivamente. Dessa forma foram criadas a **escala Fahrenheit**, a **escala Réaumer** e a **escala Celsius** de temperatura. A mistura refrigerante de Fahrenheit é mais fria que a de Celsius, dessa forma um termômetro com escala Fahrenheit inserido na mistura gelo e água marca 32°F. Assim vemos que um grau fahrenheit vale 5/9 do grau Celsius, enquanto um grau réaumur vale 4/5 do grau Celsius. .

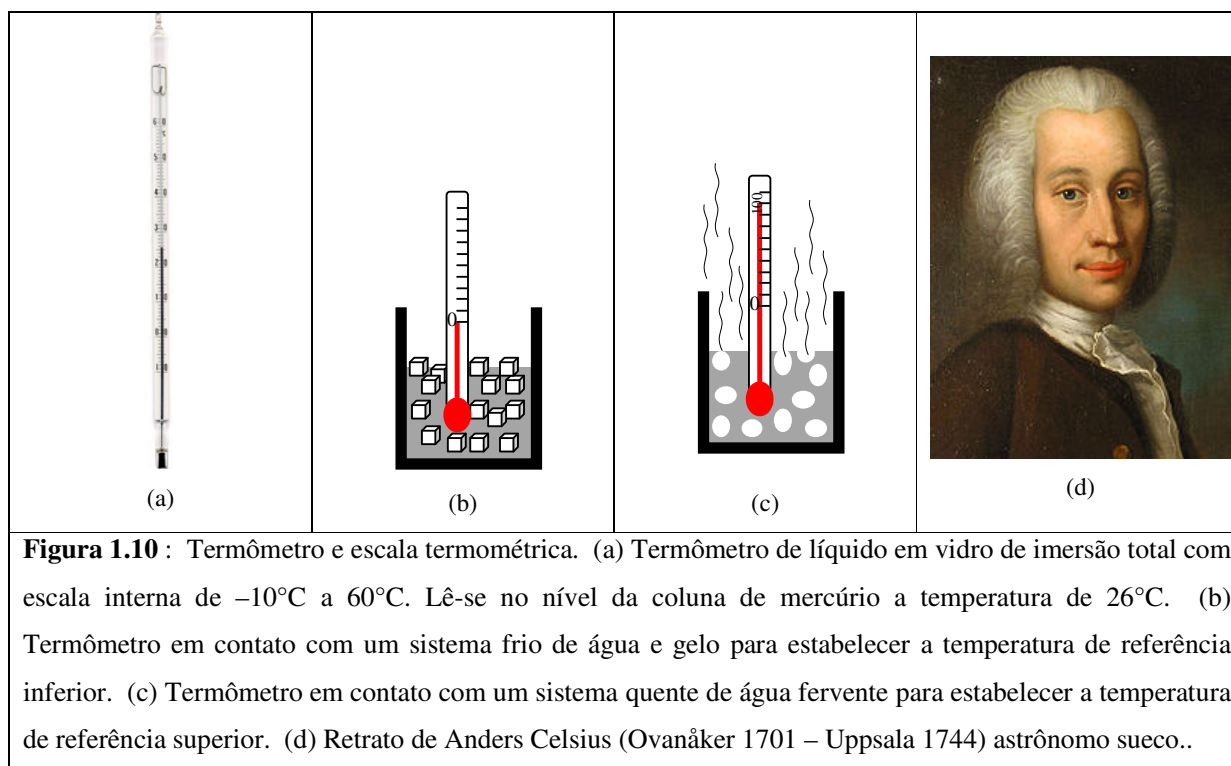


Figura 1.10 : Termômetro e escala termométrica. (a) Termômetro de líquido em vidro de imersão total com escala interna de -10°C a 60°C . Lê-se no nível da coluna de mercúrio a temperatura de 26°C . (b) Termômetro em contato com um sistema frio de água e gelo para estabelecer a temperatura de referência inferior. (c) Termômetro em contato com um sistema quente de água fervente para estabelecer a temperatura de referência superior. (d) Retrato de Anders Celsius (Ovanåker 1701 – Uppsala 1744) astrônomo sueco..

A escala de temperatura mais importante para a termodinâmica é a chamada **escala termodinâmica de temperatura** ou **escala Kelvin**, ela é obtida experimentalmente, como mostraremos na aula 5, a partir do comportamento limite para a pressão nula dos gases reais. Como todo gás real tende a ter um comportamento de gás ideal quando a pressão tende a zero, a escala kelvin é também chamada de **escala do gás ideal**. A escala termodinâmica tem esse nome porque ela também pode ser obtida a partir do segundo princípio da termodinâmica. Finalmente, ela é também chamada de **escala absoluta de temperatura**. A variável usada para representar a propriedade termodinâmica temperatura quando usamos a escala kelvin é a letra T para as demais escalas de temperatura usa-se a letra grega θ (teta). A escala kelvin, diferentemente das demais, não tem temperaturas negativas, sua temperatura mais baixa, e como veremos adiante inatingível, é o zero kelvin, 0 K , é a única escala de temperatura cujo símbolo da unidade K não tem o símbolo de grau $^{\circ}$, portanto é errado falar em grau kelvin. A escala termodinâmica de temperatura é definida de forma que uma unidade de temperatura Kelvin tem o mesmo tamanho do grau Celsius e a temperatura de 0°C corresponde a $273,15\text{ K}$. A equação que define a escala termodinâmica em relação a escala Celsius é :

$$T / \text{K} = \theta / ^{\circ}\text{C} + 273,15 \quad [3.12]$$

Outras equações que relacionam a escala de temperatura Kelvin com as escalas Celsius e Fahrenheit são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Equações para conversão de valores de temperaturas entre escalas termométricas. T representa a variável temperatura quando se usa a escala termodinâmica e θ a variável temperatura nas demais escalas termométricas.

Conversão		Equação de conversão
De	Para	
Celsius	fahrenheit	$\theta / ^\circ\text{F} = \theta / ^\circ\text{C} \times 9/5 + 32$
Celsius	kelvin	$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273,15$
kelvin	fahrenheit	$\theta / ^\circ\text{F} = T / \text{K} \times 9/5 - 459,67$
kelvin	Celsius	$\theta / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273,15$

Notas: (a) As barras inclinadas após as quais aparecem unidades de medição não têm o significado de dividir, mas pela convenção da IUPAC quer dizer “em unidades de”.

(b) Ao referimos às pessoas, escrevemos seus nomes com letra maiúscula. Quando, porém, usamos seus nomes como nomes das unidades de medição devemos grafá-los em letras minúsculas, exceto no caso da unidade Celsius.

Bibliografia

1. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8^a ed., Rio de Janeiro.
2. SI 2007, Sistema Internacional de Unidades (SI), 8^a. ed. (revisada) Rio de Janeiro, INMETRO, 2007. Texto traduzido do original francês (8^a edição - revisada) "Le Système International d'Unités", elaborado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM.
Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/Si.pdf>. Visitado em 25-01-2009.
3. CODATA 2006, CODATA: The Committee on Data for Science and Technology, Paris, France.
Sítio na internet: <http://www.codata.org>. Visitado em 25-01-2009. Os dados de constantes físicas do CODATA podem ser encontrados no sítio do NIST: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>
Visitado em 25-01-2009.

Auto-avaliação

1. Pelos valores dos pontos de fusão e ebulição da água nas escalas celsius e fahrenheit, mostre as seguintes que a relação de tamanho entre essas unidades das escalas termométricas vale: $1^{\circ}\text{F}=5/9^{\circ}\text{C}$
2. Deduza as equações de conversão entre $\theta / ^{\circ}\text{F}$ e $\theta / ^{\circ}\text{C}$ e entre $\theta/^{\circ}\text{C}$ e T/K.
3. Calcule a pressão, em unidades de Pa, atm e mmHg, exercida pelo peso de uma pessoa de 85 kg sabendo que, sob a superfície de seus pés, há uma área igual a 520 cm^2 . Recalcule essa pressão considerando que a mesma pessoa está sobre a lâmina de um único patins de gelo de 30 cm de comprimento e 1 mm de espessura.
4. Considere uma coluna de água no interior de um tubo de vidro.
 - a. Calcule a pressão, em unidades de Pa, atm e torr, exercida pelo peso de uma coluna de água no interior de um tubo de 10 m de altura e 1 cm de diâmetro.
 - b. Recalcule essa pressão considerando que o tubo tem 100 mm de diâmetro.
 - c. Explique fisicamente como a pressão de uma coluna de água é afetada pelo diâmetro do tubo que a contém.
 - d. Os resultados do item (c) acima pode ser generalizado para qualquer dimensão e forma (circular, quadrada, irregular) da seção transversal do tubo?
 - e. Considere um tubo de vidro de seção transversal igual a 10 cm^2 . Calcule a altura, em metros, que esse tubo de vidro deve ter para conter uma coluna de água cuja pressão na sua base inferior seja de 1 atm.
5. Quantos mmHg corresponde 1 mbar?
6. Considere a equação da lei barométrica, eq. 3.11.
 - a. Estime a pressão atmosférica em Belo Horizonte, cuja altitude média é 850 m.
 - b. Obtenha o valor da altura média de sua cidade, e estime a pressão atmosférica que lá deve ser observada.
 - c. Compare o valor da pressão atmosférica de sua cidade, estimada pela lei barométrica, com o valor lido experimentalmente em um barômetro disponível no laboratório de Química do seu Pólo.
7. A constante η que aparece na equação barométrica, eq. 3.11, depende da massa molar (média) do ar M_{ar} , da aceleração da gravidade g da temperatura da atmosfera e da constante dos gases ideais R , de acordo com a expressão: $\eta = g M_{\text{ar}}/(R T)$. Considere a composição média dos principais

componentes do ar seco dada na Tabela 3.4. Calcule a massa molar (média) do ar e o valor da constante η para uma temperatura de 25°C.

Tabela 1.6 : Composição percentual média do ar seco ao nível do mar .

Componente	Porcentagem	
	Volumétrica	Mássica ou ponderal
Nitrogênio, N ₂	78,08	75,53
Oxigênio, O ₂	20,95	23,14
Argônio, Ar	0,93	1,28
Dióxido de carbono, CO ₂	0,031	0,047
Hidrogênio, H ₂	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Neônio, Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Hélio, He	$5,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$

8. Mostre, através de um raciocínio físico de equilíbrio de forças, que um ponto qualquer no interior da coluna de mercúrio de um barômetro de Torricelli está em equilíbrio mecânico de forças opostas aplicadas. Faça um desenho esquemático usando setas para representar os vetores das forças que agem sobre o ponto considerado.