

Aula 4

Conceitos matemáticos aplicados às propriedades físico-químicas.

Propósito:

Nesta aula serão apresentados alguns conceitos matemáticos do cálculo diferencial utilizados às propriedades termodinâmicas e suas interpretação.

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender o significado e as conseqüências experimentais dos conceitos matemáticos de uma derivada e uma diferencial.
2. Manipular corretamente as propriedades das derivadas e dos diferenciais usando variáveis termodinâmicas.
3. Interpretar corretamente os textos e os enunciados de exercícios e problemas que utilizam os conceitos apresentados nessa aula.

1. Relações matemáticas básicas entre algumas propriedades físicas da matéria

As operações matemáticas mais simples que podemos realizar com as propriedades físico-químicas são as operações aritméticas de soma, subtração, multiplicação e divisão. Através dessas operações podemos definir novas propriedades termodinâmicas ou atribuir um novo significado a uma mesma grandeza.

Consideremos a título de exemplo o seguinte experimento: inicialmente, colocamos sobre o prato de uma balança um béquer vazio e anotamos a massa indicada. A massa de um recipiente auxiliar à um processo de pesagem é comumente denominada de **massa de tara**, e é denotada pelo símbolo m_{tara} . Em seguida colocamos uma amostra de um material dentro do béquer e anotamos a nova massa indicada. Esta será a **massa bruta**, que denotaremos por m_{brut} . A massa bruta corresponde, naturalmente, à massa do recipiente ou suporte mais a massa da amostra. Se realizamos a operação diferença entre a massa bruta e a massa de tara obtemos a massa da amostra m_{amost} :

$$m_{\text{amost}} = m_{\text{brut}} - m_{\text{tara}} \quad [4.1]$$

No presente caso não definimos nenhuma nova propriedade termodinâmica, pois a diferença das duas massas continua sendo uma massa, porém ela tem um novo significado específico, trata-se da massa da amostra, aquilo que o recipiente ou suporte contém. O procedimento de pesagem acima descrito e a eq. 4.1 constituem o que chamamos de método de **pesagem por diferença**. Evidentemente poderíamos somar a massa bruta com a massa de tara, e encontraríamos um novo valor numericamente correto, mas sem significado físico. O valor dessa soma não representa o valor de nenhuma grandeza física. Em outros casos, a soma pode representar alguma grandeza física. Se somarmos os comprimentos de dois canos de PVC que foram unidos entre si em uma instalação hidráulica, teremos a distância total do encanamento. Se somarmos o comprimento de um terreno retangular com sua largura e novamente somarmos esse comprimento e essa largura, teremos a grandeza física perímetro do retângulo. O resultado numérico dessa soma de quatro parcelas nos informa, por exemplo, qual o comprimento de tela deve-se comprar para cercar o terreno. Podemos obter o mesmo resultado multiplicando a soma do comprimento com a largura pela constante matemática adimensional dois. Em todos os casos de soma e subtração as unidades do resultado são sempre as mesmas das parcelas. Aliás, não se pode somar ou subtrair grandezas com diferentes unidades de medição, essas operações só são possíveis desde que todas as parcelas tenham a mesma unidade e mesmos múltiplos ou submúltiplos.

Quando multiplicamos ou dividimos duas ou mais grandezas entre si sempre criamos uma outra grandeza. No exemplo do terreno se multiplicamos o comprimento e a largura do terreno encontramos a área do terreno. A área é uma grandeza derivada da grandeza comprimento (aqui no sentido geral de comprimento, largura, altura, perímetro, distância, *etc.*). Dizemos que essas duas unidades têm dimensões diferentes. As grandezas adimensionais podem ser consideradas grandezas de dimensão um. O produto de duas grandezas é comum na física e na química, a título de exemplo se uma força constante f atua sobre um corpo induzindo-lhe um deslocamento linear ao longo de uma distância l , então o produto da força pela distância define uma nova grandeza chamada de trabalho e simbolizada por w , assim temos :

$$w = f \cdot l \quad [4.2]$$

Como um segundo exemplo, consideremos agora que seja conhecido o diâmetro d_{esfera} de uma esfera cuja massa tenha sido pesada anteriormente. Dividindo a massa dessa esfera pelo seu volume V_{esfera}

$$V_{esfera} = \frac{4}{3}\pi r_{esfera}^3 = \frac{1}{6}\pi d_{esfera}^3, \quad [4.3]$$

resulta uma nova propriedade física denominada massa específica ou densidade, grandeza simbolizada pela letra grega ρ (rhô):

$$\rho = m/V. \quad [4.4]$$

A massa específica (ou densidade) é, portanto, a razão entre a massa de uma substância ou corpo e seu volume. Como no SI a unidade de massa é o kg e a de volume é o m³ a unidade de densidade é kg m⁻³, em geral usamos as unidades dos submúltiplos g cm⁻³. Como exemplos, as densidades do aço e do vidro são em geral é em torno de 7,8 a 8,0 g cm⁻³ e 2,1 a 2,8 g cm⁻³, respectivamente [ANDERSON 1981].

Manipular algebricamente equações envolvendo propriedades físico-químicas conduz a outras equações que em geral simplificam a resolução de problemas. Se, por exemplo, desejamos encontrar a equação para a densidade de uma esfera pesada por diferença e cujo diâmetro foi adequadamente medido, podemos combinar as eqs. 4.1, 4.3 e 4.4 da seguinte forma: primeiramente inserimos a massa da esfera, que nesse caso constitui nossa amostra, dada pela eq. 4.1 na eq. 4.4, obtendo:

$$\rho_{esfera} = \frac{m_{brut} - m_{tara}}{V_{esfera}} \quad [4.5]$$

Em seguida inserimos a eq. 4.3 na equação acima, resultando em :

$$\rho_{esfera} = \frac{6(m_{brut} - m_{tara})}{\pi d_{esfera}^3} \quad [4.6]$$

A eq. 4.6 é um exemplo típico de equação que em **metrologia**, a ciência das medições [VIM 2007], chamamos de **função de medição** [VIM JCGM 2008] ou **equação de medição** ou **equação do mensurando**. Ela envolve as chamadas **grandezas de entrada** que foram aquelas de fato medidas, as massas bruta e de tara e o diâmetro da esfera, além de constantes matemáticas: os números π e 6, e às vezes constantes físicas. Aqui o **mensurando**, a grandeza que estamos interessados em medir, que também é chamada de **grandeza de saída** é a densidade da esfera.

A Física, a Química e a Físico-Química são ciências essencialmente experimentais, e por isso ditas empíricas, suas interpretações dos fenômenos naturais baseiam-se em resultados de

medições. Define-se por **medição** o “conjunto de operações que tem por objetivo determinar o valor de uma grandeza” [VIM 2007]. Esse processo envolve sistematicamente a comparação de uma dada grandeza “ G ” com outra de mesma espécie “ g ” usada como referência, e que constitui a unidade de medição. Quando medimos estamos querendo saber quantas vezes a G é maior ou menor que g , assim uma expressão matemática que representa o processo de comparação envolvido na medição é:

$$\frac{G}{g} = x \quad \text{ou} \quad G = xg$$

Na equação acima dizemos que x é o número de vezes que G é maior ou menor que g .

2. A dependência do volume de uma amostra com a temperatura e com a pressão: introduzindo derivadas parciais na físico-química

Vamos agora tratar de dois casos particulares da interdependência entre as grandezas de estado termodinâmicas. Vimos anteriormente na segunda aula, seção 2.3, que algumas grandezas físicas de uma amostra de matéria, como pressão, volume, temperatura e quantidade de matéria, relacionam entre si através das chamadas equações de estado. Nesse sentido, se variamos o valor de uma propriedade mantendo duas outras propriedades com seus valores constantes, forçosamente a quarta propriedade de estado irá variar seu valor. Por exemplo, na equação. $V = nRT/p$, escrevemos o volume V como função da quantidade de matéria n , da temperatura T e da pressão p . Se o sistema for fechado (n será uma constante) e a pressão é mantida constante, então o volume será uma função apenas da temperatura, $V = AT$, onde A é uma constante. Por outro lado, se mantemos um sistema fechado à temperatura constante, então o volume torna-se uma função apenas da pressão, $V = B/p$, onde B é alguma outra constante.

2.1 Coeficiente de dilatação térmica

Consideremos um sistema fechado, logo n é constante, sobre o qual é exercida uma pressão p constante. Se aumentarmos a temperatura desse sistema o que acontecerá com seu volume?

Vamos admitir que, como na equação 3.4 da aula 3, temos a relação funcional entre as variáveis de estado Volume (V), pressão (p), temperatura T e quantidade de matéria n :

$$V = V(n, T, p). \quad [4.7]$$

De forma a enfatizar as propriedades cujos valores são constantes reescrevemos a eq. 4.7 da seguinte forma:

$$V_{n,p} = V(T; n^0, p^0) = V(T) \quad [4.8]$$

Na eq. 4.8 os subscritos n e p indicam que o valor de V obtido pela equação é válido apenas para uma dada quantidade de matéria n^0 e pressão p^0 constantes. Dessa forma, o volume que na eq. 4.7 é uma função de três variáveis, torna-se uma função de apenas uma variável (no caso a temperatura) na eq. 4.8, uma vez que as outras duas não são mais variáveis. Qualquer que seja a função entre V e T , variando T então V deverá variar. Tomemos novamente como exemplo a conhecida lei dos gases ideais: $V = nRT/p$. Se escolhermos uma condição experimental em que a pressão de 1 atm é mantida constante em um sistema fechado contendo 1 mol de gás ideal, então $n^0 = 1 \text{ mol}$ e $p^0 = 1 \text{ atm}$; nesse caso a equação do gás ideal toma a forma simplificada $V = 0,0820574T$. Nesta equação, o valor numérico da constante 0,0820574 foi ajustado para que a unidade da temperatura seja dada em kelvin (uma temperatura absoluta, portanto) e a unidade do volume em litros.

A experiência sobre diferentes sistemas fechados e mantidos à pressão constante mostra que o aumento da temperatura quase sempre faz o tamanho do sistema aumentar. Transformações à pressão constante são denominadas de transformação isobárica. Consideremos uma régua de aço inox de 2 cm de largura, 1 mm de espessura e 30 cm de comprimento, medida à 20° C. A física nos ensina que se mudarmos a temperatura da régua então cada uma de suas dimensões (largura, comprimento e espessura) são alteradas segundo uma equação aproximada cuja forma é

$$l = l_0 [1 + \alpha_l (\theta - \theta_0)] \quad [4.9]$$

Nessa equação, l_0 e l é um dos comprimentos lineares do objeto medidos, respectivamente, nas temperaturas inicial (ou temperatura de referência) θ_0 e final θ . A quantidade α_l é o coeficiente

de dilatação térmica linear do aço inox, cujo valor típico é $11,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [SECCO 2000]. Na eq. 4.9, as temperaturas podem ser dadas em unidades de graus Celsius ou de kelvins, pois o tamanho dessas duas unidades é o mesmo. Usando a eq. 4.9 para as três dimensões da régua, à 30°C ela terá 2,00022 cm de largura, 1,00011 mm de espessura e 30,0033 cm de comprimento. Essas variações são tão pequenas que somente um micrômetro com valor de uma divisão de escala de 0,001 mm seria capaz de detectá-las no comprimento, mas não teria resolução para medir a diferença na largura e na espessura. Uma vez que as dimensões lineares da régua se alteraram, também o seu volume é modificado do valor inicial de $2 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} = 6 \text{ cm}^3$ para $2,00022 \text{ cm} \times 0,100011 \text{ cm} \times 30,0033 \text{ cm} = 6,00198 \text{ cm}^3$.

Se ao invés de aumentarmos a temperatura em relação ao seu valor inicial a tivéssemos reduzido, então todos os três comprimentos da régua e seu volume teriam também diminuído. É imediato mostrar que as mesmas variações observadas nos seus comprimentos e no seu volume, também ocorrem nas áreas das seis faces da régua. Isso mostra claramente que todas as grandezas de comprimento, área e volume de um objeto são funções da temperatura. Desta forma, definimos os coeficientes de dilatação térmica linear α_L , superficial α_S e volumétrico α_V . Equações semelhantes à eq. 4.9 podem ser escritas para a área e para o volume. Para o caso do volume escrevemos:

$$V = V_0 [1 + \alpha_V (\theta - \theta_0)] \quad [4.10]$$

onde V_0 é o volume na temperatura de referência.

 *Anote* 

Nas calibrações de vidraria de laboratório e outros instrumentos de medição a temperatura de referência oficialmente adotada pelo sistema metrológico brasileiro é 20°C .

Vimos acima que a régua de aço inox a 20°C tem um volume de 6 cm^3 e $6,00198 \text{ cm}^3$ à 30°C . Inserindo esses valores na eq. 4.10, determinamos o coeficiente de dilatação volumétrico do aço inox: $\alpha_V = 33,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, exatamente o triplo de seu coeficiente de dilatação linear. De uma forma geral, para sistemas isotrópicos, temos a seguinte relação entre os coeficientes de dilatação térmica linear, superficial e volumétrico (ver exercício 5 da autoavaliação):

$$\alpha_v = 3\alpha_l \quad \text{e} \quad \alpha_s = 2\alpha_l. \quad [4.11]$$

Sistemas isotrópicos são aqueles que possuem os mesmos valores para os coeficientes lineares correspondentes à sua largura, $\alpha_l^{(\text{larg})}$, comprimento, $\alpha_l^{(\text{comp})}$ e espessura, $\alpha_l^{(\text{esp})}$.

A definição do **coeficiente de dilatação térmica volumétrico** de um sistema fechado é a “variação relativa do volume por unidade de variação da temperatura a pressão constante” ou ainda como o “aumento relativo do volume por unidade de aumento isobárico da temperatura”. Uma vez que o volume, nessas condições experimentais, é uma função apenas da temperatura, a referida taxa de variação do volume por unidade de variação da temperatura é também variável com a temperatura e é dada pela derivada parcial do volume em relação à temperatura $(\partial V/\partial T)_{p,n}$, que pode ser positiva ou negativa. Os índices após os parênteses em torno da derivada são para enfatizar quais são as propriedades consideradas constantes. Se dividirmos a taxa de variação em questão pelo próprio volume obtemos a taxa de variação relativa. Assim a equação matemática dessa definição textual é:

$$\alpha_v \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \quad \text{ou simplesmente} \quad \alpha_v \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [4.12]$$

Pela definição da eq. 4.12, o coeficiente de dilatação α_v , pode ser positivo ou negativo. Para gases e sólidos α_v é sempre positivo. Para líquidos α_v é em geral positivo, podendo, entretanto, ser negativo em um intervalo pequeno de temperatura para algumas substâncias, a exemplo da água, ver Tabela 4.1 e Figura 4.1 abaixo. Embora o índice duplo p,n no termo do lado direito da eq. 4.12 seja a mais informativo, é comum utilizar uma notação mais simplificada com a indicação apenas do índice p (condição de ter a pressão sido mantida constante).

Finalmente, um importante aspecto a ser observado sobre o coeficiente de dilatação α_v é que ele não é constante e sim uma função da temperatura. Isso decorre do fato de que o volume é função da temperatura, assim a derivada do volume em relação a temperatura também é uma função da temperatura; desta forma o coeficiente de dilatação é uma função da temperatura e pode ser denotado: $\alpha_v = \alpha_v(T)$. Por exemplo, para gases em geral, o coeficiente de dilatação térmica é aproximadamente dado por

$$\alpha_v(T, \text{gases}) \cong 1/T. \quad [4.13]$$

2.2 Variação da Densidade com a temperatura

3.2.1 Relações diferenciais

Uma vez que o volume do sistema muda com a temperatura sem alterar sua massa, então sua densidade ρ também varia com a temperatura. Para demonstrar essa dependência funcional da densidade com a temperatura, vamos utilizar conceitos do cálculo diferencial relacionados às propriedades das derivadas parciais de funções de várias variáveis. O conhecimento e a habilidade no trato desses conceitos são de grande importância no estudo da termodinâmica. Faremos a dedução passo a passo para mostrar um exemplo típico de procedimento de dedução ou demonstração de forma a evidenciar claramente a linha de raciocínio. Introduziremos durante a dedução alguns conceitos matemáticos relacionados às propriedades das derivadas das funções.

Iniciamos essa dedução considerando que a densidade é uma função da temperatura, $\rho \equiv \rho(T)$; deve existir, assim, uma derivada da densidade em relação à temperatura. Utilizando a definição de densidade dada pela eq. 4.4 escrevemos

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial m/V}{\partial T}\right)_p = m \left(\frac{\partial 1/V}{\partial T}\right)_p \quad [4.14]$$

Nesse ponto chamamos a atenção para o fato de que o recíproco do volume pode ser considerado como uma função do volume. Assim aplicaremos a propriedade das derivadas chamada de regra da cadeia, ou derivada da função composta.



Regra da cadeia, ou derivada da função composta ou derivada de uma função de uma função.

Seja f uma função real de uma variável real u , $f = f(u)$, e seja u uma função real de uma variável real x , $u = u(x)$. Seja então a função composta $f[u(x)]$, uma nova função de x : $f(x)$. A derivada da função $f(x)$, $f'(x) = df/dx$ é dada por :

Regra da cadeia:
$$\frac{df}{dx} = \frac{df}{du} \frac{du}{dx} . \quad [4.15]$$

Uma equação análoga à eq. 4.15 pode ser escrita para o caso de funções reais de várias variáveis reais. Seja $f = f(u, v, w, \dots)$ e $u = u(x, v, w)$, então,:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{v,w}$$

Ou, simplesmente, ,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} \quad [4.16]$$

Utilizando a regra da cadeia da eq. 4.16, podemos obter a derivada do recíproco do volume em função da temperatura:

$$\left(\frac{\partial 1/V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial 1/V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(onde, por razões de simplicidade de notação, omitimos o índice n) Inserindo o resultado acima na eq. 4.14, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = -\frac{m}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Esta equação pode ser simplificada um pouco mais, se utilizarmos as equações 4.12 e 4.4 novamente :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = -\frac{m}{V^2} \alpha_v V = -\frac{\alpha_v m}{V} = -\alpha_v \rho \quad [4.17]$$

Estamos agora em condição de investigar como a densidade varia com a temperatura. Estudando o sinal da eq. 4.17 podemos verificar se a densidade aumenta ou diminui com o aumento da temperatura. A densidade é sempre uma grandeza positiva. Se o coeficiente de dilatação térmica de uma substância for positivo então o produto $-\alpha_v \rho$, e, portanto, a derivada da densidade relativa à temperatura serão negativos. Assim, um aumento da temperatura (variação positiva) implicaria em uma redução da densidade (variação negativa). Por outro lado, se o coeficiente de dilatação for negativo o produto $-\alpha_v \rho$ e a derivada da densidade relativa à temperatura serão positivos, e um

aumento da temperatura levará a um aumento da densidade. A partir da eq. 4.17, podemos dar outra definição, para o coeficiente de dilatação térmica. O coeficiente de dilatação térmica corresponde à variação relativa da densidade por unidade de temperatura com sinal trocado,

$$\alpha_v \equiv -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad [4.18]$$

Para exemplificar esses resultados, vamos considerar a densidade da água medida em várias temperaturas. A Tabela 4.1 e Figura 4.1 mostram o comportamento da densidade da água no intervalo de temperaturas entre 0 e 50°C, todas medidas à pressão de 1 atm.

$\theta /$ °C	$\rho /$ g/cm ³	$\theta /$ °C	$\rho /$ g/cm ³
0	0,999 841	10	0,999 700
1	0,999 902	20	0,998 203
2	0,999 941	30	0,995 646
3	0,999 965	40	0,992 21
4	0,999 973	50	0,988 04
5	0,999 965		
6	0,999 941		
7	0,999 902		

Tabela 4.1: Densidade da água no vácuo de 0 a 50°C [ANDERSON 1981]

Analisando a Tabela 4.1 e Figura 4.1, vemos que a densidade passa por um máximo entre 3 e 5°C. Antes do máximo a densidade aumenta com o aumento da temperatura indicando que nessa região a variação (derivada) da densidade relativa à temperatura é positiva; a função densidade é crescente neste intervalo de temperaturas. Após o máximo a função densidade é uma função decrescente da temperatura: aumentos de temperatura levam à redução na densidade e a derivada é negativa.

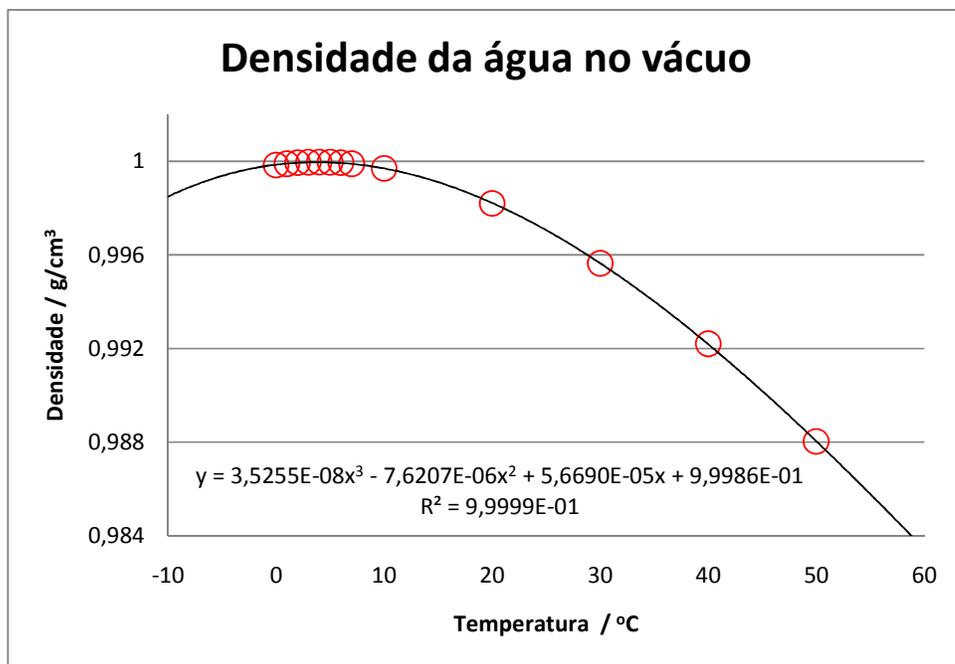


Figura 4.1: Variação da densidade da água em função da temperatura entre 0 e 50° C.

A densidade $\rho_{\text{água}}$ da água pode ser ajustada à um polinômio de terceiro grau na temperatura θ (em °C). Uma regressão utilizando o método dos mínimos quadrados fornece a expressão:

$$\rho_{\text{água}}/\text{g cm}^{-3} = 0,9986 + 5,6690 \times 10^{-5} \theta - 7,6207 \times 10^{-6} \theta^2 + 3,5255 \times 10^{-8} \theta^3. \quad [4.19]$$

Esse polinômio pode ser usado para prever, interpolar, valores da densidade da água entre 0 e 50°C. Esse tipo de equação permite a previsão por interpolação ou (com um cuidado extra) extrapolação de valores não medidos, que tenham boa probabilidade de serem obtidos se a medição fosse feita, é um exemplo típico do que chamamos de modelo matemático empírico, ou modelo matemático experimental ou modelo matemático de interpolação ou modelo matemático de previsão, ou ainda, retirando o adjetivo matemático para simplificar, **modelo empírico**, modelo experimental, *etc.*.

3.2.2 Relações Integrais

Vamos agora utilizar um outro conhecimento matemático frequentemente útil nas ciências exatas para, a partir de relações diferenciais como a mostrada na eq. 4.12, obtermos a equação explícita para uma função primitiva com relação à sua variável funcional. No exemplo da eq. 4.12,

desejamos obter o volume de uma substância como função da temperatura. Vamos desenvolver este exemplo em detalhes: o objetivo é extrair da eq. 4.12 a função $V(T)$ em um intervalo de temperaturas entre T_{inf} e T_{sup} e conhecer a forma funcional do coeficiente de dilatação térmica $\alpha_v(T)$ em função da temperatura. Iniciamos reescrevendo a eq. 4.12 da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_v V \quad [4.20]$$

A eq. 4.20 mostra que a taxa de variação do volume por unidade de variação da temperatura é simultaneamente proporcional ao volume e ao coeficiente de dilatação e, portanto, também é uma função da temperatura. Equações desse tipo, que relacionam derivadas de funções de uma variável com ela própria e com outras funções são chamadas de equações diferenciais. Mostraremos aqui apenas o caso mais simples de equação diferencial, aquelas denominadas de equações diferenciais ordinárias de variáveis separáveis. A solução das equações diferenciais ordinárias de variáveis separáveis é muito simples. Primeiramente manipulamos a equação de forma a que de cada lado do sinal de igualdade só tenha uma das duas variáveis envolvidas na derivada, assim obtemos:

$$\frac{dV(T)}{V} = \alpha_v(T) dT$$

Nessa equação usamos a notação de função para enfatizar a dependência do coeficiente de dilatação, $\alpha(T)$, e do volume, $V(T)$, com a temperatura. O lado esquerdo do sinal de igualdade da equação acima é função apenas do volume, enquanto o lado direito é uma função apenas da temperatura. Assim, podemos integrar independentemente cada lado dessa equação relativamente ao diferencial que lá aparece. No caso acima dV a esquerda e dT a direita do sinal de igualdade. Podemos fazer tanto uma integração indefinida, entrando com as constantes de integração de cada uma das duas integrais, ou fazer uma integração definida. Usaremos aqui a segunda alternativa, por ser mais simples de compreender e ter uma relação mais direta com o fenômeno. Como toda mudança de estado (no presente caso uma mudança de volume e temperatura) implica na variação de algumas de suas propriedades de estado (volume e temperatura, no presente exemplo) de um valor inicial a um valor final, faremos uso dos índices “*i*” e “*f*” para representar os valores iniciais e finais, respectivamente, dessas propriedades de estado que têm seus valores alterados durante a mudança

de estado. Assim usaremos esses valores iniciais e finais como limites da integração definida. A integração da equação diferencial acima nos conduz a:

$$\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV(T)}{V} = \int_{T_i}^{T_f} \alpha_v(T) dT \Rightarrow$$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \int_{T_i}^{T_f} \alpha_v(T) dT \quad [4.21]$$

Não podemos prosseguir mais, realizando a integração que aparece no lado direito da equação 4.21, sem que os detalhes da dependência do coeficiente de dilatação térmica α_v em função da temperatura seja conhecido. Para fazer isto, podemos considerar algumas possibilidades. Um primeiro caso, como uma boa aproximação, podemos considerar que o coeficiente de dilatação térmica $\alpha_v(T)$ varia muito pouco com a temperatura em uma faixa estreita ($T_f \cong T_i$) de temperaturas inicial (T_i) e final (T_f). Nestas condições, podemos considerar o coeficiente de dilatação como aproximadamente constante, e igual ao seu valor médio, $\alpha_v \cong \alpha_{v,m} = [\alpha_v(T_i) + \alpha_v(T_f)]/2$, dentro da faixa de temperatura considerada. Nesse caso, retornando à eq. 4.21, a constante $\alpha_{v,m}$ pode ser colocada para fora do sinal de integração, e, assim, podemos escrever:

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \alpha_{v,m} \int_{T_i}^{T_f} dT = \alpha_{v,m} (T_f - T_i)$$

Passando a função exponencial, que é a função inversa da função logaritmo natural, nos dois lados da última equação obtemos:

$$V_f = V_i e^{\alpha_{v,m}(T_f - T_i)} \quad [4.22]$$

Anote

É muito comum escolher-se uma temperatura de referência para ser a temperatura inicial o valor inicial da outra propriedade é conhecido nessa temperatura e é também um valor de referência. Denotamos esses dois valores de referência com um índice “o” (bolinha ou zero). No presente caso a temperatura de referência poderia ser $T_o = 0^\circ\text{C}$ e o volume do sistema nessa temperatura seria V_o . Por exemplo, se o sistema for 1 mol de gás ideal na pressão de 100 kPa ou 1 bar, o volume de referência na temperatura de referência de 0°C é $(22,710981 \pm 0,000040)$ L [CODATA 2006]

Em geral se reescreve a equação acima com esses valores de referência ou seus símbolos considerando T_f como uma temperatura T qualquer:

$$V(T) = V_0 e^{\alpha_{v,m}(T-T_0)} \quad [4.22]$$

Caso o coeficiente de dilatação varia significativamente com a temperatura entre as temperaturas inicial e final, não podemos mais utilizar a solução aproximada expressa pela eq. 4.22. É necessário conhecer a dependência do coeficiente de dilatação térmica com a temperatura e integrar corretamente o termo do lado direito da eq. 4.21. Uma possibilidade que podemos adotar é, como mencionado na seção anterior, o uso de modelos empíricos de funções matemáticas escritas como polinomiais ajustados a partir de dados experimentais para representar uma propriedade físico-química. Nesse caso a integração desejada é conseguida de forma padrão e simples, e o resultado desejado obtido trivialmente. Por exemplo, podemos ajustar $\alpha_v(T)$ como um polinômio de grau quatro na temperatura,

$$\alpha_v(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4,$$

para as constantes (a_0, a_1, a_2, a_3, a_4) conhecidas, Neste caso, usando a eq. 4.21, teremos:

$$\ln(V_f/V_i) = \int (a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4) dT$$

ou,

$$\ln(V_f/V_i) = a_0(T_f - T_i) + a_1[(T_f^2 - T_i^2)/2] + a_2[(T_f^3 - T_i^3)/3] + a_3[(T_f^4 - T_i^4)/4] + a_4[(T_f^5 - T_i^5)/5]$$

Para finalizar nossa discussão relativa ao coeficiente de dilatação térmica, vamos agora mostrar que a eq. 4.10 é uma aproximação da eq. 4.22 e, portanto o uso indiscriminado da eq. 4.10 pode levar a resultados que não representam corretamente a realidade física. Para essa demonstração, vamos aproximar a eq. 4.22 por uma expansão em série de potências em T , uma expansão denominada de série de Taylor-Maclaurin.

Série de Taylor- Maclaurin

Seja $f(x)$ uma função que tenha ao redor no ponto $x = a$ ($a =$ um dado valor numérico) todas as suas derivadas até a enésima (n -ésima) derivada finitas. Então para um ponto x nas vizinhanças de a temos a seguinte igualdade.

$$\begin{aligned} f(x) &= f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \frac{f'''(a)}{3!}(x-a)^3 + \dots \\ &\quad + \frac{f^{(n-1)}(a)}{(n-1)!}(x-a)^{n-1} + R_n \quad [4.23] \\ &= \sum_{i=0}^{n-1} \frac{f^{(i)}(a)}{i!}(x-a)^i + R_n \end{aligned}$$

R_n é o resíduo ou termo complementar da série de ordem $n - 1$ cujo valor tende a zero quando n tende a infinito (cresce arbitrariamente na linguagem dos matemáticos) tal que o módulo da enésima derivada em um ponto b entre o valor de x e de a é máximo nesse intervalo:

$$|R_n| \leq \frac{f^{(n)}(b)}{n!}(x-a)$$

Na eq. 4.23 usamos o sinal de igualdade entre $f(x)$ e a série porque o resíduo R_n corrige a série quando ela não tem infinitos termos. Quando usada para aproximar funções ou modelos Físico-Químicos a parcela R_n é desprezada e como a série é sempre truncada para um número finito de parcelas usaremos nesses casos o sinal de aproximadamente igual \cong . Se fazemos $a = 0$ na série de Taylor ela passa a ser chamada de série de Maclaurin, que desprezando o resíduo toma a forma :

$$\begin{aligned} f(x) &\cong f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2}x^2 + \frac{f'''(0)}{6}x^3 + \dots + \frac{f^{(n-1)}(0)}{(n-1)!}x^{n-1} = \\ &= \sum_{i=0}^{n-1} \frac{f^{(i)}(0)}{i!}x^i \quad [4.24] \end{aligned}$$

As séries de Taylor-Maclaurin mais freqüentemente usadas em termodinâmica são:

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots + \frac{x^i}{i!} + \dots \quad [4.25a]$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots + (-1)^{i-1} \frac{x^i}{i!} + \dots \quad \forall \quad -1 < x \leq 1 \quad [4.25b]$$

$$\ln(x) = (x-1) - \frac{1}{2}(x-1)^2 + \frac{1}{3}(x-1)^3 + \dots + (-1)^{i-1} \frac{(x-1)^i}{i!} + \dots \quad \forall \quad x > 1 \quad [4.25c]$$

$$\frac{1}{(1+x)} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots + (-1)^i x^i + \dots \quad \forall \quad x \neq -1 \quad [4.25d]$$

Aplicando a série de Maclaurin dada pela eq. 4.25 a na eq. 4.22, através da identificação $x = \alpha_{v,m}(T - T_0)$ obtemos:

$$V(T) = V_0 \left\{ 1 + \alpha_{v,m}(T - T_0) + \left[\alpha_{v,m}(T - T_0) \right]^2 / 2 + \left[\alpha_{v,m}(T - T_0) \right]^3 / 6 + \dots \right\}$$

Se truncarmos a série acima para incluir até o termo de primeira ordem, *i.e.*, se desprezarmos os termos de grau dois, três e superiores, recuperamos a eq. 4.10. Isto demonstra que essa equação é uma aproximação em de primeira ordem da solução mais exata para o problema, dada pela eq. 4.25. Note, contudo que, que por sua vez, a eq. 4.25 é uma solução também aproximada da solução exata expressa pela eq. 4.21.

4.2 Coeficiente de Compressibilidade isotérmica

Consideremos um sistema fechado, logo n é constante, imerso em um banho de água ou assemelhado, à temperatura T constante. Se, se aumentamos a pressão sobre esse sistema o que acontecerá com seu volume? De forma a enfatizar as propriedades cujos valores são constantes reescrevemos a eq. 4.7 da seguinte forma:

$$V_{n,T} = V(T; n^0, T^0) = V(p) \quad [4.26]$$

Novamente o volume se torna uma função de apenas uma variável, no caso a pressão, enquanto sua quantidade de matéria e temperatura são mantidas constantes nos valores específicos n^0 e T^0 .

Um experimento para verificar o comportamento do volume de uma substância sob ação de diferentes pressões pode ser facilmente realizado usando um sistema gasoso. A temperatura e a quantidade de matéria do gás permanecem fixas, durante todo o experimento. Tome, por exemplo, um pedaço da membrana de borracha de um balão de festa, suavemente esticado, e a preencha-o com ar, formando assim uma pequena bola de borracha cheia.. Introduza essa bolinha de borracha em uma seringa, conforme mostrado na Figura 4.2. A seguir, com auxílio de um êmbolo, aspire água para o interior da seringa através de sua ponta. Com a a ponta da seringa tampada, aperte o êmbolo para dentro dela. O tamanho e, conseqüentemente o volume da bolinha de borracha diminui. A operação inversa faz com que o volume da bola aumente, ver Fig. 4.2. É fácil interpretar desse experimento que o aumento da a pressão sobre um gás implica na diminuição do seu volume. Dizemos que o sistema sofreu uma **compressão**. O contrário, quando diminuímos a pressão observa-se um aumento de volume do gás.. E nesse caso dizemos que o sistema sofreu uma **expansão**. Nesse experimento consideramos a temperatura constante e igual à temperatura ambiente durante todo o experimento. Esse comportamento de redução do volume com o aumento da pressão e aumento do volume com a redução da pressão aplicada sobre é também observado nos sistemas líquidos e sólidos, embora em menor extensão, e pode ser adequadamente representado através da definição do coeficiente de compressibilidade.

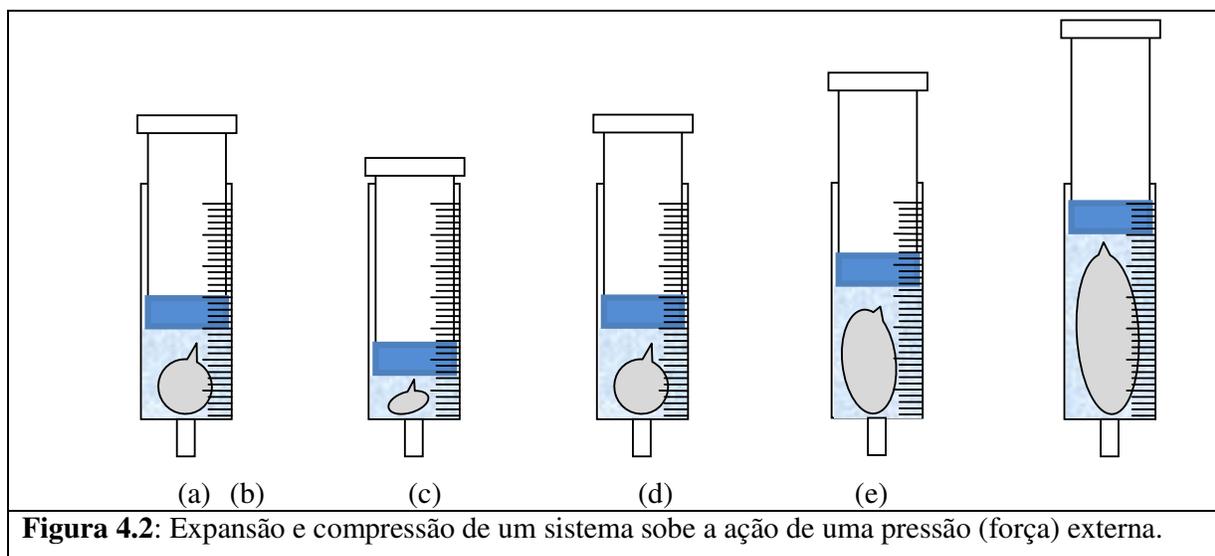


Figura 4.2: Expansão e compressão de um sistema sobre a ação de uma pressão (força) externa.

O **coeficiente de compressibilidade isotérmico** ou simplesmente **coeficiente de compressibilidade** é definido como o inverso (sinal negativo) “da variação relativa do volume de um sistema fechado por unidade de variação da pressão á temperatura constante” ou ainda como o inverso (sinal negativo) da “redução relativa do volume por unidade de aumento isotérmico da pressão”. A equação matemática que define esta quantidade físico-química é:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} \quad \text{ou simplesmente} \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad [4.27]$$

Note a semelhança da definição textual de coeficiente de compressibilidade e da equação matemática de sua definição com aquelas do coeficiente de dilatação térmica eq. 4.12.

Como mostrado no experimento descrito acima, o aumento da pressão, sua variação positiva, provoca uma redução do volume, variação negativa, assim a derivada parcial na eq. 4.27 adquire um sinal negativo para fazer de κ_T uma quantidade positiva. Com base nesta definição, um sistema com coeficiente de compressibilidade negativo não seria mecanicamente estável e, portanto não pode existir. Suponha que tal sistema existisse e que estivesse em equilíbrio mecânico na pressão atmosférica. Agora imagine que instantaneamente exercêssemos uma força sobre ele amassando-o, por exemplo, com uma martelada, seu volume reduziria, logo ∂V seria negativo, como seu κ_T é negativo de acordo com a eq. 4.27 o termo ∂p seria negativo, *i.e.*, sua pressão reduziria. Assim a pressão atmosférica externa se tornaria maior que sua pressão interna p e o comprimiria, reduzindo ainda mais seu volume e sua pressão. Uma vez iniciado esse processo ele não pararia mais e o sistema entraria em colapso desaparecendo! Com raciocínio análogo veríamos que se acidentalmente o volume de tal sistema, em equilíbrio mecânico com a atmosfera, sofresse um aumento de volume, ele explodiria através de sucessivos e infindáveis aumento de sua pressão interna e de seu volume. Assim, da definição de κ_T dada pela eq. 4.27, o coeficiente de compressibilidade isotérmico deve ser sempre positivo para que um sistema tenha estabilidade mecânica contra variações de seu volume [CASTELLAN 1995].

À exemplo do que fizemos com a eq. 4.12, que define o coeficiente de dilatação térmica, podemos também rearranjar a eq. 4.27, transformando-a em uma equação diferencial ordinária de variáveis separáveis e integrá-la entre uma pressão inicial e outra final:

$$\frac{dV(p)}{V} = \kappa_T(p) dp \Rightarrow \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV(p)}{V} = \int_{p_i}^{p_f} \kappa_T(p) dp \Rightarrow$$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \int_{p_i}^{p_f} \kappa_T(p) dp \quad [4.28]$$

Como enfatizado nas equações acima o coeficiente de compressibilidade em uma dada temperatura é uma função da pressão. Se na eq. 4.28 considerarmos κ_T como um valor médio constante, $\kappa_{T,m}$, entre as pressões limites de integração, então ele pode ser retirado de dentro do sinal de integração, e como no caso da eq. 4.21, a eq. 4.28 torna-se:

$$V(p) = V^0 e^{\kappa_{T,m}(p-p^0)} \quad [4.29]$$

Acima, V^0 é o volume do sistema na pressão inicial (ou de referência) p^0 .

Podemos aproximar a eq. 4.29 utilizando a série de Taylor dada pela eq. 4.25 a e truncada no termo de primeira ordem. Assim, obtemos:

$$V(p) = V^0 \left[1 + \kappa_{T,m}(p - p^0) \right] \quad [4.30]$$

Esta equação é matematicamente semelhante à eq. 4.10, porém apresenta uma dependência linear do volume de uma substância com a pressão aplicada.

4.3 Equação de estado aproximada para a matéria

Podemos combinar as equações 4.10 e 4.30 e obter uma relação mais geral da dependência do volume de uma amostra com a temperatura e pressão. Para isto, considere que o volume V^0 que aparece na equação 4.30 seja uma função da temperatura e possa ser calculado pela eq. 4.10:

$$V^0(T) = V_o^0 [1 + \alpha_{v,o,m}(T - T_o)] \quad [4.10]$$

V_o^0 é um volume de referência na pressão p^0 e temperatura T_o de referência, e $\alpha_{v,o,m}$ é o coeficiente de dilatação médio na temperatura de referência. Chamando o coeficiente médio de

compressibilidade na temperatura de referência $\alpha_{v,o,m}$ e $\kappa_{o,m}$, podemos escrever, combinando as equações 4.10 e 4.30,

$$V(p, T) = V_o^\circ \left[1 + \kappa_{o,m} (p - p^\circ) \right] \left[1 + \alpha_{v,o,m} (T - T_o) \right] \quad [4.31]$$

Finalmente, como o volume V_o° está relacionado à massa e à densidade do sistema na temperatura e pressão de referências ρ_o° através da eq. 4.4, obtemos:

$$V(m, p, T) = \frac{m}{\rho_o^\circ} \left[1 + \kappa_{o,m} (p - p^\circ) \right] \left[1 + \alpha_{v,o,m} (T - T_o) \right] \quad [4.32]$$

Podemos, também, escrever essa equação em termos da quantidade de matéria,:

$$V(n, p, T) = \frac{nM}{\rho_o^\circ} \left[1 + \kappa_{o,m} (p - p^\circ) \right] \left[1 + \alpha_{v,o,m} (T - T_o) \right] \quad [4.33]$$

As equações. 4.32 e 4.33 são exemplos de equações termodinâmicas de estado, e descrevem o volume como uma função das três propriedades de estado pressão, temperatura e quantidade de matéria ou massa. Essas equações são aplicáveis a todos os estados físicos da matéria, em particular para sólidos e líquidos, para os quais a aproximação da constância dos coeficientes de dilatação e de compressibilidade se aplicam em faixas maiores de temperatura e pressão, respectivamente. Não podemos nos esquecer, no entanto que devido às várias aproximações feitas em suas deduções elas só representarão o comportamento do sistema em valores de pressão e temperatura próximos aos valores de referência ou padrão.

Auto-avaliação

1. Combine a equação 4.3 com a equação 4.5 e confirme o resultado expresso na equação 4.6.
2. Mostre que a derivada da densidade de uma esfera ρ_{esf} com relação ao seu diâmetro D_{esf} ($d\rho_{esf}/dD_{esf}$) pode ser expressa como uma função da própria densidade da esfera.
3. Calcule a densidade de uma esfera se as massas pesadas em uma balança mostram os valores de $m_{brut} = 69,5$ g e $m_{brut} = 65,1$ g .
4. Calcule a densidade de um cilindro sólido de massa $m_{cil} = 31,41592$ g e dimensões, medidas com auxílio de um micrômetro é de 1,015 mm de altura e raio igual a 0,0283 mm.
5. As dimensões lineares l_1 (comprimento), l_2 (largura) e l_3 (espessura) de um objeto medidos à temperatura θ , relacionam-se, respectivamente, às suas dimensões lineares $^{(1)}l_0$, $^{(2)}l_0$ e $^{(3)}l_0$ medidos à temperatura de referência θ_0 , pelas relações:

$$l_1 = ^{(1)}l_0 [1 + \alpha_l^{(1)}(\theta - \theta_0)]$$

$$l_2 = ^{(2)}l_0 [1 + \alpha_l^{(2)}(\theta - \theta_0)]$$

$$l_3 = ^{(3)}l_0 [1 + \alpha_l^{(3)}(\theta - \theta_0)].$$

Essas três equações definem os coeficientes de dilatação linear $\alpha_l^{(1)}$ (largura), $\alpha_l^{(2)}$ (comprimento) e $\alpha_l^{(3)}$ (espessura) do objeto.

Os volumes V e V_0 do objeto, medidos nas temperaturas θ e θ_0 , respectivamente, são obtidos pelos produtos $V = l_1 l_2 l_3$ e $V_0 = ^{(1)}l_0 ^{(2)}l_0 ^{(3)}l_0$.

a) Mostre que, de acordo com a eq. 4.10,

$$V = V_0 [1 + \alpha_v (\theta - \theta_0)], \text{ e que } \alpha_v = (\alpha_l^{(1)} + \alpha_l^{(2)} + \alpha_l^{(3)}).$$

b) Se o objeto possui características térmicas isotrópicas, isto é $\alpha_l^{(1)} = \alpha_l^{(2)} = \alpha_l^{(3)} \equiv \alpha_l$, então, de acordo com a eq. 4.11, $\alpha_v = 3\alpha_l$.

6. Considere a equação do gás ideal $V = nRT/p$, na qual V é uma função de n , T e p . Por outro lado n pode ser escrita como uma função da massa m , utilizando a seguinte transformação: $n = m/M$, com a introdução da massa molar M do gás.

- a. O volume molar V_m de uma substância pura é definido como a variação do seu volume com relação à quantidade de matéria existente, à uma temperatura e pressão fixas:

$$V_m = (\partial V / \partial n)_{p,T}.$$

Calcule o volume V_m molar do gás ideal. Mostre que, neste caso, $V_m = V/n$.

- b. Utilize adequadamente a regra da cadeia 4.16 e mostre que

$$(\partial V / \partial m)_{p,T} = RT/Mp$$

7. Determine o coeficiente de deformação térmica α_V da água no intervalo de 0 a 50° C, utilizando a equação 4.18 e os valores das densidades da água fornecidos na Tabela 4.1. Sugestão: organizar o trabalho, inicialmente

(i) reescreva a eq. 4.18 como uma expressão envolvendo diferenças finitas:

$$\alpha_V = -(1/\rho)(\Delta\rho/\Delta\theta), \quad (\text{pressão constante}) \quad [E1]$$

onde $\Delta\rho = \rho(\theta_2) - \rho(\theta_1)$ é a diferença das densidades medidas em duas temperaturas diferentes θ_2 e θ_1 , e $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ é a diferença entre essas duas temperaturas.

(ii) Organize uma tabela colocando em uma coluna os valores das diferenças $[\rho(1^\circ\text{C}) - \rho(0^\circ\text{C})]$, $[\rho(2^\circ\text{C}) - \rho(1^\circ\text{C})]$, $[\rho(3^\circ\text{C}) - \rho(2^\circ\text{C})]$, ..., $[\rho(50^\circ\text{C}) - \rho(40^\circ\text{C})]$, e em uma segunda coluna as respectivas diferenças de temperaturas $[1^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}]$, $[2^\circ\text{C} - 1^\circ\text{C}]$, $[3^\circ\text{C} - 2^\circ\text{C}]$, ..., $[50^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}]$, e em uma terceira coluna os valores para as médias $[\rho(1^\circ\text{C}) + \rho(0^\circ\text{C})]/2$, $[\rho(2^\circ\text{C}) + \rho(1^\circ\text{C})]/2$, $[\rho(3^\circ\text{C}) + \rho(2^\circ\text{C})]/2$, ..., $[\rho(50^\circ\text{C}) + \rho(40^\circ\text{C})]/2$.

(iii) Calcule as razões $[\rho(\theta_j) - \rho(\theta_i)]/[\theta_j - \theta_i]$ e divida-as pelas respectivas médias $[\rho(\theta_j) + \rho(\theta_i)]/2$ das densidades medidas nas temperaturas θ_j e θ_i .

(iv) Anote o inverso (troque o sinal) dos resultados obtidos na etapa anterior em uma nova coluna de sua tabela. Os valores encontrados nesta etapa correspondem aos coeficientes de deformação térmica da água na faixa de temperatura considerada.

O tipo de tratamento utilizado acima corresponde ao que é chamado de um tratamento numérico ou, no caso específico, de uma diferenciação numérica de uma função (a densidade) na sua variável (a temperatura)

Agora responda:

- a) Com o tratamento numérico utilizado, em que faixa de temperaturas o coeficiente de deformação térmica foi determinado melhor precisão: entre 0 e 6° C ou entre 10 e 50° C? Justifique sua resposta.

- b) Dê uma interpretação física para o sinal negativo do coeficiente de dilatação da água observado entre 0 a aproximadamente 4°C.
8. Utilize a eq. 4.18 e a equação 4.19 que fornece uma relação funcional entre a densidade da água e a temperatura, para determinar o coeficiente de deformação térmica α_V da água no intervalo de 0 a 50° C. Este procedimento direto é chamado de um cálculo analítico, pois a dependência da densidade da água com a temperatura é dada por uma função analítica.
- Agora responda:
- a) Com a fórmula geral obtida neste item, calcule os valores dos coeficientes de deformação angular da água para as temperaturas de $\theta = \{0,5^\circ\text{C}, 1,5^\circ\text{C}, 2,5^\circ\text{C}, 3,5^\circ\text{C}, 4,5^\circ\text{C}, 5,5^\circ\text{C}, 6,5^\circ\text{C}, 8^\circ\text{C}, 15^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C} \text{ e } 45^\circ\text{C}\}$.
- b) Compare os valores encontrados com aqueles obtidos através de um cálculo numérico da questão anterior. Comente os resultados encontrados para essas comparações.
- c) Qual a razão da lista de temperaturas do item (a) acima ter sido escolhida diferente da lista de temperaturas dada na tabela 4.1?
9. Utilize a curva analítica da equação 4.19 e estime o valor esperado para a densidade máxima da água. Para qual temperatura este valor máximo deve ocorrer?
- a) Experimentalmente, a densidade máxima da água é 0,999 9750 g/cm³ a 4,0°C [LIDE 2004]. Compare esses números com os que foram determinados a partir da equação 4.19.
- b) Qual a razão para as discrepâncias encontradas entre os valores da temperatura e da densidade máxima da água máxima? Elas são significativas?
8. Considere um termômetro constituído simplesmente de uma barra de zinco, metal cujo coeficiente de dilatação linear é $30,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Calcule o comprimento da barra a 100°C se a 0°C ela mede 10 cm.
9. Calcule em unidades de mm o **comprimento de uma divisão de uma escala** de 0,1 mm desse termômetro. Quais inconvenientes você veria na utilização experimental desse termômetro? Entre os metais comuns, o zinco possui um dos maiores coeficientes de dilatação linear a 300 K.

10. A Tabela E1 abaixo fornece o valor da densidade do mercúrio no vácuo em função da temperatura.

Temperatura / °C	Densidade g/mL	Temperatura / °C	Densidade g/mL	Temperatura / °C	Densidade g/mL
0	13,5951	50	13,4725	100	13,3518
10	13,5704	60	13,4482	150	13,2326
20	13,5458	70	13,4240	200	13,1144
30	13,5213	80	13,4000		
40	13,4970	90	13,3758		

Tabela E1 : Densidade do mercúrio em função da temperatura [ANDERSON 1981].

- i) Organize uma planilha no EXCEL™ com esses dados em duas colunas e produza um gráfico da densidade em função da temperatura para o mercúrio no intervalo de temperaturas dado. Determine a equação de uma curva que melhor ajusta os dados da tabela E1 à uma reta $\rho(\text{Hg}) = a + b\theta$. Forneça os valores dos coeficientes a e b obtidos no processo de linearização.
- ii) Utilizando a equação da reta obtida no item anterior calcule a densidade do Hg a 25°C e a 125°C. Indique se o coeficiente de dilatação térmica $\alpha_v(\text{Hg})$ do mercúrio é constante ou varia com a temperatura na faixa de 0 a 250°C, Se o coeficiente $\alpha_v(\text{Hg})$ do mercúrio varia com a temperatura, essa variação é linear (reta) ou não? Justifique sua resposta sem fazer cálculos e apenas usando como base para argumentação a eq. 4.18.
- iii) Usando a equação da reta para a densidade do Hg obtida no item (i) acima, obtenha (deduza) uma equação empírica que possa ser usada para interpolar o coeficiente de dilatação volumétrico do Hg em função de sua temperatura θ entre 0°C e 250°C.
- iv) Calcule o coeficiente de dilatação volumétrico e o linear do mercúrio a 25°C e a 125°C.

11. Usando as densidades do Hg da Tab. E1, calcule o volume ocupado por 1 kg de mercúrio a 25°C e a 125°C. Resp.: 73,89 mL e 75,23 mL.

12. Usando o teorema do valor médio da integração (vide livro de Cálculo I) calcule o valor para o coeficiente de dilatação volumétrico médio, $\alpha_{v,m}$, do Hg para temperaturas entre 25°C e 125°C.
13. Usando a expansão da eq. 4.25 a, calcule os valores aproximados do número de Neper e , truncando a série de Taylor (a) no termo de primeira ordem, (b) de segunda ordem e (c) de décima ordem. Compare os valores obtidos com o valor de e até a 6ª decimal $e = 2,718282$. Calcule o valor aproximado para $e^{2,71}$.

Bibliografia

[ANDERSON 1981] ANDERSON, Herbert L., AIP 50th “Anniversary Physics Vade Mecum”, Herbert L. Anderson Editor in Chief, American Institute of Physics, NY, 1981.

[VIM 2007] INMETRO, SENAI, “Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, Portaria INMETRO 029 de 1995”, 5a. Edição, Rio de Janeiro, 2007, 74p, Editora SENAI (arquivo pdf disponível no site: www.inmetro.gov.br)

[VIM JCGM 200:2008] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, JCGM 200:2008 “International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)”, “Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)”, Document produced by Working Group 2 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 2), 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html> visitado em 25-01-2009.

[LIDE 2004] LIDE, David R., “Handbook of Chemistry and Physics” 84th Edition, David R. LIDE Editor in Chief, CRC Press,

[CASTELLAN 1995] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1^a ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5^a reimpressão 1995.

[CODATA 2006] CODATA, The Committee on Data for Science and Technology, 5 rue Auguste Vacquerie, 75016 Paris, France, , sítio na internet: <http://www.codata.org> (visitado em 25-01-09). Os dados de constantes físicas do CODATA encontram-se no sítio do NIST a seguir: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (visitado em 25-01-09).