
ut
videam
ANO
1926 X 1936
DA REVOLUÇÃO
NACIONAL

EQUAÇÕES GERAES

DA

THERMODYNAMICA

DISSERTAÇÃO INAUGURAL

EQUAÇÕES GERAES

DA

THERMODYNAMICA

DISSERTAÇÃO INAUGURAL

QUE

NA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

PERANTE A

FACULDADE DE PHILOSOPHIA

SE PROPÕE DEFENDER

1886

Aarão Ferreira de Lacerda.

A

SUA MÃE

D. THERESA CANDIDA SOEIRO D'ALMEIDA E CASTRO

D.

Aarão Ferreira de Lacerda.

A Thermodynamica assenta sobre dois principios fundamentaes que se enunciam sob a seguinte fórma:

1.º O calor é uma energia.

2.º A quantidade de calor que um corpo absorve ou exhala em uma transformação infinitesima reversivel é egual ao producto da temperatura absoluta pela variação infinitesima da entropia.

Sejam:

A o equivalente calorifico do trabalho;

dQ a quantidade de calor que um dado corpo absorve em uma certa transformação elementar;

AdW a fracção de dQ consumida em vencer as resistencias externas (trabalho externo);

dU a fracção de dQ consumida no augmento da energia potencial do corpo considerado (augmento de dasaggregação e de calor sensivel);

T a temperatura absoluta;

$d\mu$ a variação da entropia.

Os principios fundamentaes enunciados são expressos pelas equações:

$$dQ = dU + AdW, \qquad \text{(A)}$$

$$dQ = Td\mu, \qquad \text{(B)}$$

suppondo implicitamente na equação (B) que a transformação é reversivel.

O primeiro principio permitte reduzir as leis das transformações calorificas ás leis geraes da transformação da energia. O segundo principio traduz analyticamente a tendencia que a energia tem a dispersar-se, não podendo ser reconcentrada sem uma compensação; e permitte introduzir em calculo a noção de temperatura, tal como a recebemos da thermometria, sem recorrermos a hypotheses sobre a essencia provavel do calor. Supporemos completamente conhecida a deducção physica das equações (A) e (B).

* * *

Dividimos a materia, que nos propozemos tractar, em quatro capitulos.

No primeiro damos as formulas relativas ao movimento estacionario (Clausius), mostrando a significação mechanica provavel das equações (A) e (B). Estabelecemos em seguida as equações differenciaes do movimento radiante no ether livre, sómente para relacionar a theoria do calor com a theoria da luz.

No segundo capitulo deduzimos as principaes relações que ligam os differentes coefficientes thermicos, fazendo depois a applicação das formulas encontradas ao calculo do equivalente mechanico do calor pelo methodo da propagação do som, aos phenomenos de dissolução, e ao estudo do escoamento dos fluidos.

Indicamos no terceiro as hypotheses relativas á pressão interna e ponto critico. Fechamos finalmente o nosso trabalho expondo a theoria elementar das machinas a vapor.

CAPITULO I

Movimento calorifico

I. 1. Movimento periodico d'um ponto material.—II. 2. Virial. 3. Virial interno. 4. Virial total. 5. Conservação da energia. 6. Equivalencia das transformações.—III. 7. Generalisação da formula do movimento estacionario.—IV. 8-12. Equações differenciaes do movimento radiante.

I

1. Consideremos * um ponto material de massa m, submettido á influencia de forças que tem um ergial, e descrevendo periodicamente, sob a acção d'essas forças, uma trajectoria fechada no tempo de revolução i. Sejam v, x, y, z a velocidade e as coordenadas rectangulares do ponto movel; t o tempo decorrido a partir d'uma origem arbitraria. Façamos

$$t = i\varphi$$

e designemos φ pelo nome de phase do movimento. Avaliemos o trabalho necessario para fazer soffrer a este movimento uma alteração infinitesima, permanecendo constante a phase φ.

Designemos pela caracteristica δ as differenças entre as quantidades do movimento primitivo e as quantidades correspondentes ao mesmo valor do tempo no movi-

---

* CLAUSIUS, *Sur un nouveau principe de Mécanique relatif aux mouvements stationnaires* (*Journal de Liouville*, 1874).

mento modificado. Consideremos essas differenças como variações das quantidades respectivas. A variação do tempo, será

$$\delta t = i\delta\varphi,$$

e a differencial

$$dt = id\varphi.$$

Como φ é constante na variação teremos

$$\frac{d(\delta x)}{d\varphi} = \delta\frac{dx}{d\varphi},$$

$$\frac{d(\delta x)}{dt} = \delta\frac{dx}{dt} + \frac{dx}{dt}\delta \mathrm{l}i;$$

e portanto:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\delta x\right) &= \frac{d^2x}{dt^2}\delta x + \frac{dx}{dt}\frac{d(\delta x)}{dt} \\ &= \frac{d^2x}{dt^2}\delta x + \frac{1}{2}\delta\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2\delta \mathrm{l}i \end{aligned}\right\} \quad (1).$$

Designando o valor medio d'uma quantidade variavel pelo symbolo d'essa quantidade com um traço horisontal superior, e attendendo a que na variação, que vamos estudando, o valor medio da variação d'uma quantidade é egual á variação do seu valor medio, teremos

$$\delta\overline{v^2} = \delta\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \delta\overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} + \delta\overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}.$$

Multiplicando a expressão (1) por dt, integrando para a duração d'uma revolução completa, e sommando o resultado com as expressões analogas relativas ás variaveis y e z, teremos

$$i\left[\overline{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)\delta y+\left(\frac{d^2z}{dt^2}\right)dz\right)}+\frac{1}{2}\delta\overline{v^2}+v^2\delta li\right]=0.$$

Multiplicando esta equação por m, e designando por X, Y, Z, as componentes da força segundo os tres eixos, teremos o valor medio do trabalho procurado

$$-\overline{(X\delta x+Y\delta y+Z\delta z)}=\frac{m}{2}\delta\overline{v^2}+m\overline{v^2}\delta li \qquad (2).$$

II

2. Admittamos que o calor é um modo de movimento das particulas constitutivas dos corpos, e que a força viva media do movimento calorifico é proporcional á temperatura absoluta. Consideremos, pois, um corpo dado como um systema de pontos materiaes em movimento. Sejam $m_1, m_2, \ldots m_n$, as massas; $x, y, z, \ldots x_n, y_n, z_n$, e as coordenadas rectangulares d'esses pontos; t o tempo contado a partir d'uma origem arbitraria; $X, Y, Z, \ldots X_n, Y_n, Z_n$, as componentes da força que actua em cada um dos pontos. * Como é

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2x\frac{d^2x}{dt^2};$$

será tambem

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}Xx + \frac{m}{4}\frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

---

* Clausius, *Comptes rendus*, 1875.

D'onde se tira, integrando e dividindo por t

$$\frac{m}{2t}\int_0^t\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = -\frac{1}{2t}\int_0^t Xx dt + R$$

onde R é uma quantidade que, no caso do movimento ser regular ou irregularmente periodico, se desvanece para valores de t sufficientemente grandes. Se adoptarmos, então, a notação já indicada para os valores medios, teremos

$$\frac{m}{2}\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -\frac{1}{2}\,\overline{Xx}.$$

Sommando esta equação com as outras analogas, relativas ás variaveis y e z, teremos

$$\frac{m}{2}\left[\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}\right] = -\frac{1}{2}\,\overline{(Xx + Yy + Zz)} =$$

$$= \frac{m}{2}\,\overline{v^2},$$

onde v é a velocidade do ponto.

Fazendo o sommatorio para todos os pontos do systema, teremos

$$\Sigma\,\frac{m}{2}\,\overline{v^2} = -\frac{1}{2}\,\Sigma\,\overline{(Xx + Yy + Zz)} \qquad (3)$$

expressão que é designada sob o nome de virial do systema.

3. Supponhamos que entre os pontos do systema considerado se exercem forças attractivas ou repulsivas que variam segundo uma certa funcção $\varphi(r)$ da distancia reciproca r. O virial entre dois pontos será

$$-\frac{1}{2}\overline{(Xx+Yy+Zz+X'x'+Y'y'+Z'z')}=\frac{1}{2}\overline{r\varphi(r)},$$

onde r é a distancia entre os dois pontos.

Para todos os pontos do systema teremos, pois,

$$-\frac{1}{2}\Sigma\overline{(Xx+Yy+Zz)}=\frac{1}{2}\overline{r\varphi(r)} \qquad (4)$$

expressão que se refere sómente ás forças internas, e que designaremos sob o nome de virial interno.

4. Se a unica força externa for uma pressão uniforme e normal á superficie, o virial relativo a esta força será, designando por p a pressão e por v o volume:

$$\frac{3}{2}pv \qquad (5).$$

O virial total do systema será n'esta hypothese particular

$$\frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r)+\frac{3}{2}pv \qquad (6)$$

onde supprimimos o traço horizontal caracteristico dos valores medios, porque, pelo grande numero de particulas vibrantes, o valor da somma no fim d'um certo tempo é egual ao seu valor medio.

Suppozemos a temperatura absoluta proporcional á força viva media do movimento calorifico. Seja E o equivalente mechanico do calor; T, p, v, a temperatura absoluta, a pressão especifica e o volume especifico do corpo, a equação (6) dá

$$\mathrm{KTE} = \Sigma r \varphi(r) + \frac{3}{2} pv, \tag{7}$$

onde K é uma constante designada sob o nome de capacidade calorifica absoluta.

5. Como a força que se exerce entre dois pontos do systema é uma funcção $\varphi(r)$ da distancia reciproca r, teremos, para os pontos x, y, z, x_1, y_1, z_1, as duas componentes segundo o eixo dos x, actuando uma em x, y, z, outra em x_1, y_1, z_1:

$$\varphi(r) \frac{x_1 - x}{r} = -\varphi(r) \frac{dr}{dx} = \frac{-d\Phi r}{dx}$$

$$\varphi(r) \frac{x - x_1}{r} = -\varphi(r) \frac{dr}{dx_1} = \frac{-d\Phi r}{dx_1}$$

onde

$$\Phi(r) = \int \varphi(r)\, dr,$$

Se da somma total

$$-\Sigma(\mathrm{X}dx+\mathrm{Y}dy+\mathrm{Z}dz)$$

tomarmos sómente a parte relativa a estas duas forças, teremos

$$\frac{d\Phi r}{dx}dx+\frac{d\Phi r}{dy}dy+\frac{d\Phi r}{dz}dz+$$

$$+\frac{d\Phi r}{dx_1}dx_1+\frac{d\Phi r}{dy_1}dy_1+\frac{d\Phi r}{dz_1}dy_1,$$

e como r só depende das seis variaveis x, y, z, x_1, y_1, z_1, Φr deve ser considerada como uma funcção d'estas seis variaveis, e a expressão precedente é uma differencial total que podemos escrever $d\Phi r$.

Fazendo o sommatorio para todos os pontos do systema tomados dois a dois, obtemos a expressão integral:

$$\begin{aligned}-\Sigma(\mathrm{X}dx+\mathrm{Y}dy+\mathrm{Z}dz)&=d\Phi r+d\Phi(r_1)\\&=d[\Phi(r)+\Phi_1(r_1)+\ldots]\\&=d\Sigma\Phi r.\end{aligned}$$

Fazendo

$$-\mathrm{U}=\Sigma\Phi r$$

onde

$$\mathrm{U}=f(x, y, z, x_1, y_1, z_1\ldots)$$

teremos, se o systema passar d'um estado caracterisado pelo indice α a um outro caracterisado pelo indice β:

$$\Sigma\,\text{Trb. F int.} = U_\alpha - U_\beta$$
$$= \Sigma\frac{mv_\beta^2}{2} - \Sigma\frac{mv_\alpha^2}{2}.$$

D'aqui

$$\Sigma\frac{mv^2}{2} + U = \text{const.} = C.$$

Suppondo o systema submettido a forças externas, teremos

$$\Delta\Sigma\frac{mv^2}{2} = \Sigma\text{Trb. F int.} + \Sigma\text{Trb. F ext.}$$
$$= (U_\alpha - U_\beta) + \Sigma\text{Trb. F ext.};$$

e se o corpo absorver uma certa quantidade EQ de energia calorifica, teremos

$$\Delta\Sigma\frac{mv^2}{2} + (U_\beta - U_\alpha = EQ + \Sigma\text{Trb. F ext.} \qquad (8)).$$

Portanto a variação da energia total é egual á somma dos trabalhos das forças externas mais ou menos a energia calorifica absorvida ou exhalada.

6. Admittamos * que sob a acção do ergial cada ponto material do systema percorre periodicamente uma trajectoria fechada no tempo de revolução i. Se designarmos por δL a somma total dos trabalhos realizados para

* Clausius, *Philosophical Magazine*, s. 4, t. xlii.

fazer soffrer ao movimento considerado uma alteração infinitesima, teremos, adoptando as notações do numero (1):

$$\delta L = \Sigma \frac{m}{2} \delta (v^2) + \Sigma m v \delta \mathrm{l} i,$$

onde supprimimos o traço horizontal caracteristico dos valores medios, porque, pelo grande numero de particulas vibrantes offerecendo em um instante dado todas as phases possiveis, podemos considerar os dois sommatorios como representando os valores medios. Se as trajectorias descriptas pelos pontos não forem fechadas, a equação (2) será ainda, até certo ponto, applicavel, designando então i a duração media d'um periodo.

A força viva media do movimento de cada ponto será

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = mc\mathrm{T} \tag{9}$$

onde T é a temperatura absoluta e c uma constante que podemos designar sob o nome de calor especifico absoluto do ponto considerado, expresso em unidades de trabalho. Como, passado um tempo conveniente, todas as particulas d'um corpo adquirem a mesma temperatura, teremos

$$\left.\begin{aligned} \delta L &= \mathrm{T}\left[\Sigma mc \frac{\delta \mathrm{T}}{\mathrm{T}} + \Sigma 2mc \delta \mathrm{l} i\right] \\ &= \mathrm{T} \delta \Sigma mc \mathrm{l}(\mathrm{T} i^2) \\ &= \mathrm{TE} \delta \mathrm{Z} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

onde

$$Z = \frac{1}{E} \Sigma mc\,l(Ti^2); \qquad (11)$$

a quantidade Z é conhecida sob o nome de trabalho de desaggregação.

Se o corpo dado absorver uma quantidade infinitesima δQ de energia calorifica, teremos evidentemente

$$\begin{aligned} E\delta Q &= \delta \Sigma mc T + \delta L \\ &= \Sigma 2mc\delta T + T\Sigma 2mc\delta li \\ &= T\Sigma 2mc\delta l(Ti) \\ &= T\delta\Sigma 2mc\,l(Ti) \\ &= ET\delta\mu; \end{aligned}$$

a quantidade μ é conhecida sob o nome do entropia. Teremos pois

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta\mu \qquad (12).$$

Como μ só depende do estado actual do systema, o integral

$$\int \frac{dQ}{T} \qquad (13)$$

tomado em toda a extensão d'um cyclo fechado reversivel terá um valor nullo.

III

7. A equação (2) é um caso particular d'uma outra * que vamos deduzir para mostrar a generalisação de que é susceptivel a theoria exposta.

Consideremos um systema de n pontos materiaes, designemos por m_γ a massa de cada um d'estes pontos, e por x_γ, y_γ, z_γ as suas coordenadas em relação a tres eixos rectangulares, γ tendo os valores 1, 2,... n.

Supporemos que existe um ergial que representaremos por U; se sob a influencia das forças correspondentes cada um dos pontos tiver um certo movimento, pondo

$$\frac{dx_\gamma}{dt}=x'_\gamma,\ \frac{dy_\gamma}{dt}=dy'_\gamma,\ \frac{dz_\gamma}{dt}=z'_\gamma,$$

a expressão da força viva, será

$$\mathrm{T}=\frac{1}{2}\,\Sigma m_\gamma(x'^2+y'^2+z'^2).$$

* Clausius, *Journal de Liouville*.

Se quizermos passar para um novo systema de coordenadas $q_1, q_2, q_r \ldots$, que mais facilitem a integração das equações differenciaes do movimento, o ergial deve ser considerado uma funcção d'essas coordenadas.

As equações que ligam as novas variaveis ás primitivas não contém o tempo explicitamente. A expressão da força viva em funcção das variaveis $q_1, q_2, q_r \ldots$ e das suas derivadas $\frac{dq_1}{dt} = q'_1$, $\frac{dq_2}{dt} = q'_2 \ldots$ será, pois, homogenea e do segundo grau relativamente a $q'_1, q'_2, q'_r \ldots$ Portanto, podemos escrever:

$$2\mathrm{T} = \Sigma \frac{d\mathrm{T}}{dq'} q'. \qquad (14).$$

Por ser

$$-\frac{d\mathrm{U}}{dq_r} = \Sigma m_\gamma \left(\frac{dx_\gamma}{dq_r} \frac{d^2x_\gamma}{dt^2} + \frac{dy_\gamma}{dq_r} \frac{d^2y_\gamma}{dt^2} + \frac{dz_\gamma}{dq_r} \frac{d^2y_\gamma}{dt^2} \right)$$

$$= \frac{d}{dt} \Sigma m_\gamma \left(x'_\gamma \frac{dx_\gamma}{dq_r} + y'_\gamma \frac{dy_\gamma}{dq_r} + z'_\gamma \frac{dz_\gamma}{dq_r} \right)$$

$$- \Sigma m_\gamma \left(x'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dx_\gamma}{dq_r} + y'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dy_\gamma}{dq_r} + z'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dz_\gamma}{dq_r} \right)$$

$$= \frac{d}{dt} \cdot \frac{d\mathrm{T}}{dq'_r} - \frac{d\mathrm{T}}{dq_r},$$

fazendo

$$p_r = \frac{d\mathrm{T}}{dq'_r}$$

vem

$$\frac{dU}{dq_r}=\frac{dT}{dq_r}-\frac{dp}{dt}.$$

Supponhamos que o movimento que anima o systema soffre uma alteração infinitesima. Designemos pela caracteristica δt a differença entre as quantidades do movimento primitivo e as quantidades correspondentes ao mesmo valor do tempo no movimento modificado; e consideremos essas differenças como variações d'essas quantidades.

Differenciando em relação ao tempo a expressão $p\delta_t q$, vem

$$\frac{d}{dt}(p\delta_t q)=p\delta_t q'+\frac{dp}{dt}\delta_t q$$

$$=\frac{dT}{dq'}\delta_t q'+\frac{dT}{dq}\delta_t q-\frac{dU}{dq}d_t q.$$

Como uma equação analoga tem logar para cada uma das outras variaveis, teremos, fazendo a somma total:

$$\frac{d}{dt}\Sigma p\delta_t q=\Sigma\frac{dT}{dq'}\delta_t q'+\Sigma\frac{dT}{dq}\delta_t q-\Sigma\frac{dU}{dq}\delta_t q.$$

U póde conter, além de q_1, q_2 outras quantidades c_1, c_2.... que sendo independentes do tempo, não ficam constantes na passagem d'um movimento a outro; teremos pois

$$\delta_t U=\Sigma\frac{dU}{dq}\delta_t q+\Sigma\frac{dU}{dc}\delta c;$$

portanto, será

$$\delta_t(\mathrm{U}-\mathrm{T}) = -\frac{d}{dt}\Sigma p\,\delta_t q + \Sigma\frac{d\mathrm{U}}{dc}\delta c.$$

Multiplicando por dt, integrando de zero a t, e transpondo o signal δ, o que é permittido, por ser t constante na variação:

$$\delta_t \frac{1}{t}\int_0^t (\mathrm{U}-\mathrm{T})\,dt = -\Sigma\frac{p\,\delta_t q - h\,\delta k}{t} + \Sigma\frac{1}{t}\int_0^t \frac{d\mathrm{U}}{dc}\,\delta c\,dt \qquad (\alpha)$$

onde h e k designam os valores iniciaes de p e de q.

Designemos agora pela caracteristica δ_φ as differenças entre as quantidades do movimento primitivo e as quantidades correspondentes ao mesmo valor de φ no movimento modificado, sendo φ uma quantidade que vamos definir.

Supponhamos que as quantidades $q_1, q_2, q_r \dots$ passam successivamente por todos os valores de que são susceptiveis em intervallos de tempo $i_1, i_2, i_r \dots$, particulares a cada uma, e façamos

$$t = i_1\varphi_1 = i_2\varphi_2 = \dots = i_2\varphi_2 = \dots;$$

φ é a quantidade que queriamos definir e que suppomos constante nas variações $\delta_{\varphi_1}q_1, \delta_{\varphi_2}q_2 \dots$

Sejam t e t_α dois tempos correspondentes ao mesmo valor de φ, um do movimento primitivo, outro do movimento modificado, teremos

$$t_\alpha = t + \delta_\varphi t.$$

Pondo

$$q_r = f(t)$$

e

$$\delta_t q_r = \varepsilon f_1(t)$$

onde ε é uma quantidade infinitesima, teremos

$$\delta_{\varphi_r} q_r = f(t + \delta_{\varphi_r} t) + \varepsilon F_1(t + \delta_{\varphi_r} t) - F(t).$$

D'aqui

$$\delta_t q_r = \delta_{\varphi_r} q_r - q'_r \delta_\varphi t.$$

Introduzindo estes valores na equação (α), e designando os valores medios pela notação já indicada, teremos

$$\delta_t \left[\frac{1}{t} \int_0^t (U - T)\, dt \right] = \Sigma p q' \frac{\delta_\varphi t}{t}$$

$$- \Sigma \frac{p \delta_\varphi q - h \delta k}{t} + \Sigma \frac{\overline{dU}}{dc} \delta c$$

$$= \Sigma p q' \delta \mathrm{l} i - \Sigma \frac{p \delta_\varphi q - h \delta k}{t} + \Sigma \frac{\overline{dU}}{dc} dc.$$

Se as quantidades q_1, $q_2 \ldots$ variarem periodicamente ainda mesmo que as durações dos periodos sejam differentes para cada uma das variaveis, a somma

$$\Sigma \frac{p \delta_\varphi q - h \delta k}{t}$$

tende para zero á medida que o tempo cresce. Para valores do tempo sufficientemente grandes poderemos pois escrever

$$\delta_t \left[\overline{\frac{1}{t}\int_0^t (\mathrm{U}-\mathrm{T})\, dt} \right] = \Sigma \overline{pq'}\delta \mathrm{l} i + \Sigma \overline{\frac{d\mathrm{U}}{dc}}\delta c \qquad (\beta);$$

equação que é applicavel não só aos movimentos em que existem variações periodicas; mas a todos aquelles em que a somma

$$\Sigma \frac{p\delta_\varphi q - h\delta k}{t}$$

se approxima sensivelmente de zero á medida que o tempo cresce. Para valores do tempo sufficientemente grandes a expressão:

$$\frac{1}{t}\int_0^t (\mathrm{U}-\mathrm{T})\, dt$$

approximar-se-ha do valor medio, sensivelmente constante

$$\overline{\mathrm{U}} - \overline{\mathrm{T}}.$$

Designando pelo symbolo $\delta(\overline{\mathrm{U}} - \overline{\mathrm{T}})$ o valor medio da variação, podemos escrever a equação (β) sob a forma

$$\delta(\overline{\mathrm{U}} - \overline{\mathrm{T}}) = \Sigma \overline{pq'}\delta \mathrm{l} i + \Sigma \frac{d\mathrm{U}}{dc}\delta c \qquad (15),$$

que é a expressão geral que procuravamos.

IV

8. Definimos o calor como um modo de movimento das particulas elementares dos corpos. O principio da equivalencia entre calor e trabalho appareceu-nos immediatamente como consequencia do theorema fundamental da equivalencia entre trabalho e força viva. Fazendo depois algumas hypotheses restrictivas sobre a fórma do movimento que affectava as moleculas demonstrámos mechanicamente o segundo principio fundamental da theoria do calor.

Admittamos, actualmente, que todos os corpos da natureza estão mergulhados em um meio elastico, o ether, que envolve todos os corpos, e enche todos os espaços intermoleculares. Supponhamos que entre as particulas ethereas e as particulas ethereas, entre as moleculas ponderaes e as particulas ethereas, existem forças, attractivas ou repulsivas, funcções das distancias mutuas, e dirigidas segundo as rectas que unem particula a particula.

Sob a influencia d'estas acções o ether deve formar, em volta de cada molecula ponderal, uma atmosphera condensada ou rarefeita, que supporemos de dimensões insignificantes. O conjuncto da molecula e da sua atmosphera fórma um elemento, que considerámos a unidade vibrante no movimento calorifico.

O calor não se manifesta sómente sob a fórma de movimento estacionario. As moleculas vibrando communicam o seu movimento ao ether ambiente. Esta nova fórma de energia transmittindo-se no ether livre, e d'este ao ether que enche as cellulas formadas pelas moleculas dos corpos, dá logar a phenomenos diversissimos, a maior parte dos quaes podem ser expostos sob uma fórma synthetica *, partindo das hypotheses que referimos.

Seja m a massa d'uma particula de ether qualquer; x, y, z, as suas coordenadas relativamente a tres eixos rectangulares; r a distancia de m a outra particula m'; $f(r)$ a acção que se exerce entre as duas particulas m, m', referida á unidade de massa; r_1 a distancia de m a uma particula ponderal m_1, e $f_1(r_1)$ a força que se exerce entre as duas. Fazendo

$$F(r) = \frac{f(r)}{r}$$

$$F_1(r_1) = \frac{f_1(r_1)}{r_1};$$

e designando por $x + \Delta x$, $y + \Delta y$, $z + \Delta z$ as coordenadas

* Cauchy, *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique.* Briot, *Théorie mathématique de la lumière.*

de m', que supporemos proxima de m, e por x_1, y_1, z_1, as coordenadas de m_1, as equações de equilibrio de m, serão, no caso de não haver forças extranhas

$$\left.\begin{aligned}\Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta x + \Sigma_1 m_1 \mathrm{F}_1(r_1)(x_1 - x) = 0\\ \Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta y + \Sigma_1 m_1 \mathrm{F}_1(r_1)(y_1 - y) = 0\\ \Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta z + \Sigma_1 m_1 \mathrm{F}_1(r_1)(z_1 - z) = 0\end{aligned}\right\} \quad (16).$$

O signal Σ extendendo-se a todo o meio ethereo, e Σ_1 a todo o meio ponderal.

Fazendo nullas as sommas Σ_1 teremos as equações de equilibrio da molecula m no ether livre:

$$\left.\begin{aligned}\Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta x = 0\\ \Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta y = 0\\ \Sigma m\mathrm{F}(r)\Delta z = 0\end{aligned}\right\} \quad (17).$$

Supponhamos que as moleculas d'ether são desviadas da sua posição primitiva, sendo esse desvio muito pequeno. Se a força estranha deixar de actuar, as moleculas voltam á sua posição primitiva executando depois uma serie de oscillações áquem e além d'essa posição.

Sejam $x+\alpha$, $y+\beta$, $z+\gamma$ as coordenadas variaveis da mulecula m durante o movimento. As coordenadas variaveis de m' serão

$$x+\alpha+\Delta x+\Delta\alpha, \ldots,$$

e se ρ designar o augmento variavel de r, teremos, despresando os infinitesimos de segunda ordem:

$$\rho = \frac{\Delta x \Delta \alpha + \Delta y \Delta \beta + \Delta z \Delta \gamma}{r}$$

$$F(r+\rho) = F(r + F'(r)\rho.$$

Representando por u, v, w os signaes que indicam as derivadas parciaes, d'uma funcção qualquer em relação a x, y, z, teremos symbolicamente

$$\Delta = e^{u\Delta x + v\Delta y + w\Delta z} - 1$$

comtanto que no desenvolvimento se substituam as potencias das caracteristicas u, v, w, pelos indices de derivação. Então, se fizermos

$$L = \Sigma m \left[F(r) + \frac{F'(r)}{r} \Delta x^2 \right] \Delta,$$

$$M = \Sigma m \left[F(r) + \frac{F(r)}{r} \Delta y^2 \right] \Delta,$$

$$N = \Sigma m \left[F(r) + \frac{F'(r)}{r} \Delta z^2 \right] \Delta,$$

$$P = \Sigma m \frac{F'(r)}{r} \Delta y \Delta z \Delta,$$

$$Q = \Sigma m \frac{F'(r)}{r} \Delta z \Delta x \Delta,$$

$$R = \Sigma m \frac{F'(x)}{r} \Delta x \Delta y \Delta;$$

como temos

$$
\alpha \begin{cases}
D_t^2\alpha = \Sigma m\,F(r+\rho)\,(\Delta x + \Delta\alpha) \\
\qquad = \Sigma m\,F(r)\,\Delta\alpha \\
\qquad + \Sigma m\,\dfrac{F'(r)}{r}\,\Delta x\,(\Delta x\,\Delta\alpha + \Delta y\,\Delta\beta + \Delta z\,\Delta\gamma) \\
D_t^2\beta = \Sigma m\,F(r+\rho)\,(\Delta y + \Delta\beta) \\
\qquad = \Sigma m\,F(r)\,\Delta\beta + \Sigma m\,\dfrac{F'(r)}{r}\,\Delta y\,(\Delta x\,\Delta\alpha + \Delta y\,\Delta\beta + \Delta z\,\Delta\gamma) \\
D_t^2\gamma = \Sigma m\,F(r+\rho)\,(\Delta z + \Delta\gamma) \\
\qquad = \Sigma m\,F(r)\,\Delta\gamma + \Sigma m\,\dfrac{F'(r)}{r}\,\Delta z\,(\Delta x\,\Delta\alpha + \Delta y\,\Delta\beta + \Delta z\,\Delta\gamma)
\end{cases}
$$

podemos escrever symbolicamente

$$
\left.\begin{array}{l}
(D_t^2 - L)\,\alpha - R\beta - Q\gamma = 0 \\
(D_t^2 - M)\,\beta - P\gamma - R\alpha = 0 \\
(D_t^2 - N)\,\gamma - Q\alpha - P\beta = 0
\end{array}\right\} \qquad (18).
$$

CAUCHY notou que as expressões L, P, Q... podem deduzir-se de duas outras, a saber

$$G = \Sigma m F(r) (e^{u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z} - 1)$$

$$H = \Sigma \frac{F'(r)}{r}$$

$$\times \left[e^{u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z} - 1 - (u\Delta x + v\Delta y + w\Delta z) - \frac{1}{2}(u\Delta x + v\Delta y + w\Delta z \right]$$

de modo que será

$$L = G + D^2_{u^2} H$$

$$P = D^2_{vw} H$$

. . . .

As equações (α) tomam a fórma

$$\left. \begin{aligned} (D_t^2 - G)\,\alpha - D_u\,(D_u H\alpha + D_v H\beta + D_w H\gamma) = 0 \\ (D_t^2 - G)\,\beta - D_v\,(D_u H\alpha + D_v H\beta + D_w H\gamma) = 0 \\ (D_t^2 - G)\,\gamma - D_w\,(D_u H\alpha + D_v H\beta + D_w H\gamma) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (19).$$

9. Em um meio ponderal * que não absorvesse uma quantidade sensivel de energia na passagem das radia-

* Jablonski, *Action de la matière pondérable sur l'éther* (*Journal de Liouville*, 1884).

ções, as equações do movimento seriam, usando das notações empregadas em (18)

$$
\left.
\begin{aligned}
&(D_t^2 - L)\,\alpha - R\beta - Q\gamma \\
&\qquad + \alpha\,\Sigma_1 m_1 \left[F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1}(x_1 - x)^2 \right] \\
&\qquad + \beta\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(x_1 - x)(y_1 - y) \\
&\qquad + \gamma\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(x_1 - x)(z_1 - z) = 0 \\
&(D_t^2 - M)\,\beta - P\gamma - R\gamma \\
&\qquad + \beta\,\Sigma_1 m_1 \left[F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1}(y_1 - y)^2 \right] \\
&\qquad + \gamma\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(y_1 - y)(z_1 - z) \\
&\qquad + \alpha\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(y_1 - y)(x_1 - x) = 0 \\
&D_t^2 - N)\,\gamma - Q\alpha - P\beta \\
&\qquad + \gamma\,\Sigma_1 m_1 \left[F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1}(z_1 - z)^2 \right] \\
&\qquad + \alpha\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(x_1 - x)(z_1 - z) \\
&\qquad + \gamma\,\Sigma_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1}(y_1 - y)(z_1 - z) = 0
\end{aligned}
\right\} \quad (20).
$$

Os coefficientes d'estas equações não são constantes;

podemos porém considerar os seus valores medios, referindo-nos aos pontos centraes de cada cellula.

10. Os coefficientes de (18) são constantes visto que suppomos o ether um meio completamente homogeneo.

As equações (18) são satisfeitas por integraes simples da fórma

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \mathrm{A}\,e^{ux+vy+wz-st} \\ \beta &= \mathrm{B}\,e^{ux+vy+wz-st} \\ \gamma &= \mathrm{C}\,e^{ux+vy+wz-st} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

onde u, v, w, são constantes arbitrarias; A, B, C, s, constantes que devem verificar as equações

$$\left.\begin{aligned} (s^2-\mathrm{L})\,\mathrm{A}-\mathrm{RB}-\mathrm{QC}&=0 \\ (s^2-\mathrm{M})\,\mathrm{B}-\mathrm{PC}-\mathrm{RA}&=0 \\ (s^2-\mathrm{N})\,\mathrm{C}-\mathrm{QA}-\mathrm{PB}&=0 \end{aligned}\right\} \qquad (22).$$

Façamos

$$u = \mathrm{U} + \mathrm{u}i;$$

$$v = \mathrm{V} + \mathrm{v}i;$$

$$w = \mathrm{W} + \mathrm{w}i;$$

$$s = \mathrm{S} + \mathrm{s}i.$$

Todas as moleculas situadas á mesma distancia do plano

$$\mathrm{u}x + \mathrm{v}y + \mathrm{w}z = 0$$

estão na mesma phase de vibração; designando por I o comprimento d'onda, por T a duração d'uma oscillação e por v a velocidade de propagação, teremos:

$$I = \frac{2\pi}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

$$T = \frac{2\pi}{s}$$

$$v = \frac{s}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}.$$

11. As equações (19) podem tomar uma fórma mais conveniente. No ether livre, as moleculas não tendo nenhuma disposição particular, é permittido suppor que estão distribuidas symetricamente em relação a cada um dos planos coordenados. Portanto os termos que contiverem potencias impares de Δx, Δy, Δz, são identicamente nullos. Se admittirmos que a esphera de acção sensivel das moleculas d'ether é muito pequena, podemos escrever:

$$G = \frac{1}{2} \Sigma m F(r) (u\Delta x + v\Delta y + w\Delta z)^2$$

$$H = \frac{1}{2.3.4} \Sigma m \frac{F'(r)}{r} (u\,\Delta x + v\,\Delta y + w\,\Delta z)^4$$

ou

$$G = \frac{1}{2.3} \Sigma m F(r)\, r^2 (u^2 + v^2 + w^2)$$

$$H = \frac{1}{2.3.4.5} \Sigma m \frac{F'(r)}{r} r^4 (u^2 + v^2 + w)^2.$$

Fazendo

$$g = \frac{1}{2.3} \Sigma m \mathrm{F}(r) r^2$$

$$h = \frac{1}{2.3.5} \Sigma m \mathrm{F}'(r) r^3;$$

as expressões symbolicas G e H tomam a fórma:

$$\mathrm{G} = g(u^2 + v^2 + w^2)$$

$$\mathrm{H} = \frac{h}{2}(u^2 + v^2 + w^2).$$

As equações do movimento radiante no ether livre ficam pois sensivelmente reduzidas a equações de segunda ordem e homogeneas em relação aos coefficientes D_x, D_y, D_z, D_t, a que podemos dar a seguinte fórma:

$$\left.\begin{aligned}
&[\mathrm{D}_t^2 - (g+h)(u^2+v^2+w^2)]\alpha \\
&\qquad - 2hu(u\alpha + v\beta + w\gamma) = 0 \\
&[\mathrm{D}_t^2 - (g+h)(u^2+v^2+w^2)]\beta \\
&\qquad - 2hv(u\alpha + v\beta + w\gamma) = 0 \\
&[\mathrm{D}_t^2 - (g+h)(u^2+v^2+w^2)]\gamma \\
&\qquad - 2hw(u\alpha + v\beta + w\gamma) = 0
\end{aligned}\right\} \quad (23).$$

12. Supponhamos nullas as constantes arbitrarias

U, V, W, S. Designemos por a, b, c, os cosenos directores da normal ao plano d'onda. Exprimindo os coefficientes de (22) em funcção de g, h, a, b, c, e notando que é

$$s^2 = S^2 = -w^2(u^2 + v^2 + w^2),$$

obtemos facilmente

$$\left.\begin{array}{l} [w^2 - (g+h)]\,A - 2ha\,(aA + bB + cC) = 0 \\ [w^2 - (g+h)]\,B - 2hb\,(aA + bB + cC) = 0 \\ [w^2 - (g+h)]\,C - 2hc\,(aA + bB + cC) = 0 \end{array}\right\} \qquad (24).$$

Multiplicando estas equações respectivamente por a, b, c e sommando, vem

$$[w^2 - (g+3h)]\,(aA + bB + cC) = 0 \qquad (25),$$

equação que póde ser satisfeita por duas fórmas:

1.ª

$$aA + bB + cC = 0$$

d'onde

$$w^2 = g + h \qquad (26)$$

o que nos dá uma vibração transversal não polarisada.

2.ª

$$w^2 = g + 3h$$

d'onde

$$\frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c} = 0$$

o que nos dá uma vibração rectilinea e perpendicular ao plano d'onda, isto é, uma vibração longitudinal.

Portanto no ether livre podem propagar-se duas especies de vibrações, umas transversaes, não polarisadas, outras longitudinaes.

Admitte-se que as vibrações longitudinaes são invisiveis, devem porém modificar as vibrações transversaes reflectidas e refractadas.

Não proseguimos no estudo da theoria da luz, de que quizemos sómente dar algumas noções para mostrar as relações e differenças que existem entre o movimento calorifico estacionario e o movimento radiante.

CAPITULO II

Coefficientes thermicos

I. 13-17. Equações geraes. — II. 18-22. Transformações d'um corpo homogeneo. — III. 23. Gaz perfeito. — IV. 24-31. Vapores saturados. — V. 32-33. Equivalente mechanico do calor. — VI. 34. Dissolução d'um gaz. — VII. 35. Dissolução d'uma substancia não volatil. — VIII. 36-38. Escoamento dos fluidos. — IX. 39-44. Escoamento d'um gaz perfeito. — X. 45. Escoamento d'uma mistura de liquido e de vapor.

I

13. Sejam: dQ a quantidade de calor que um corpo absorve ou exhala em uma transformação infinitesima; dW o trabalho realisado pelas forças externas durante a transformação; dU a variação correspondente da energia potencial do corpo considerado. O termo dU compõe-se de duas partes: a variação da força viva do movimento oscillatorio, e o augmento do trabalho de desaggregação.

A equação (8) dá immediatamente, suppondo que as particulas do corpo estão em toda a transformação animadas sómente de movimento estacionario:

$$dQ = dU + A\,dW \tag{27}$$

onde A é o equivalente calorifico do trabalho. dU está expresso em calorias.

Seja T a temperatura absoluta inicial da transformação, se esta for reversivel teremos, equação (12):

$$\frac{dQ}{T} = d\mu \tag{28}$$

onde μ é a funcção, particular a cada substancia, designada sob o nome de entropia.

Como a entropia só depende do estado actual do corpo, o integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

tomado em toda a extensão d'um cyclo fechado reversivel tem um valor nullo:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (29).$$

A demonstração mechanica que démos de (28) na maior parte dos casos não satisfaz completamente. Podemos porém applicar com toda a generalidade as equações (27) e (28) que, como é sabido, devem ser consideradas simples consequencias de leis empiricas quasi axiomaticas.

14. O estado actual d'um corpo póde ser caracterisado por duas quantidades taes como: o volume especifico e a temperatura; o volume e a pressão; a temperatura e a entropia, etc. Designemos * em geral por x e y as duas variaveis independentes que adoptamos para caracterisar o estado actual d'um corpo dado.

A energia potencial e a entropia ficam completamente

* Clausius, *Memorias, I, IV, VI e IX* (Traducção Folie).

determinadas para cada grupo de valores que attribuimos a x e y. Os coefficientes differenciaes $\frac{dW}{dx}$, $\frac{dW}{dy}$, são tambem funcções determinadas de x e y.

Assim, substituindo convenientemente os differentes termos da equação (27) podemos escrever

$$\frac{dQ}{dx}dx+\frac{dQ}{dy}dy=\frac{dU}{dx}dx+\frac{dU}{dy}dy+A\left(\frac{dW}{dx}dx+\frac{dW}{dy}dy\right) \quad (30).$$

A equação (28) dá, da mesma fórma:

$$\frac{dQ}{dx}dx+\frac{dQ}{dy}dy=T\frac{d\mu}{dx}dx+\frac{d\mu}{dy}dy \quad (31).$$

A equação (29) dá:

$$\int\left(\frac{1}{T}\frac{dQ}{dx}dx+\frac{1}{T}\frac{dQ}{dy}dy\right)=0 \quad (32).$$

Façamos para abreviar

$$X=\frac{dQ}{dx}$$

$$Y=\frac{dQ}{dy}$$

$$S=\frac{dW}{dx}$$

$$Z=\frac{dW}{dy}.$$

De (30) tira-se

$$\frac{dX}{dy}-\frac{dY}{dx}=A\left(\frac{dS}{dy}-\frac{dZ}{dx}\right) \qquad (33).$$

De (32) tira-se

$$\frac{dX}{dy}-\frac{dY}{dx}=\frac{1}{T}\left(X\frac{dT}{dy}-Y\frac{dT}{dx}\right) \qquad (34);$$

porque é

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{X}{T}\right)=\frac{d}{dx}\left(\frac{Y}{T}\right).$$

Combinando (33) e (34), vem

$$X\frac{dT}{dy}-Y\frac{dT}{dx}=TA\left(\frac{dS}{dy}-\frac{dZ}{dx}\right) \qquad (35).$$

Combinando (30) e (31), vem

$$T\frac{d\mu}{dx}dx+T\frac{d\mu}{dy}dy=\left(\frac{dU}{dx}+AS\right)dx+\left(\frac{dU}{dy}+AZ\right)dy.$$

Esta equação tem de subsistir para todos os valores arbitrarios que attribuirmos a x e y; portanto, teremos

$$\left.\begin{array}{l} T\dfrac{d\mu}{dx}=\dfrac{dU}{dx}+AS \\ \\ T\dfrac{d\mu}{dy}=\dfrac{dU}{dy}+AZ \end{array}\right\} \qquad (36).$$

Differenciando a primeira d'estas equações em ordem a y e a segunda em ordem a x, e notando que T é tambem uma funcção de x e y, vem

$$\frac{d\mathrm{T}}{dy}\,\frac{d\mu}{dx}+\mathrm{T}\frac{d^2\mu}{dx\,dy}=\frac{d^2\mathrm{U}}{dx\,dy}+\mathrm{A}\frac{d\mathrm{S}}{dy}$$

$$\frac{d\mathrm{T}}{dx}\,\frac{d\mu}{dy}+\mathrm{T}\frac{d^2\mu}{dy\,dx}=\frac{d^2\mathrm{U}}{dy\,dx}+\mathrm{A}\frac{d\mathrm{Z}}{dx}.$$

Subtrahindo a segunda d'estas equações da primeira, vem:

$$\frac{d\mathrm{T}}{dy}\,\frac{d\mu}{dx}-\frac{d\mathrm{T}}{dx}\,\frac{d\mu}{dy}=\mathrm{A}\left(\frac{d\mathrm{S}}{dy}-\frac{d\mathrm{Z}}{dx}\right) \qquad (37).$$

Obtivemos esta equação pela eliminação de U; se quizermos eliminar μ, pondo as equações (36) sob a fórma

$$\frac{d\mu}{dx}=\frac{1}{\mathrm{T}}\,\frac{d\mathrm{U}}{dx}+\frac{1}{\mathrm{T}}\mathrm{AS}$$

$$\frac{d\mu}{dy}=\frac{1}{\mathrm{T}}\,\frac{d\mathrm{U}}{dy}+\frac{1}{\mathrm{T}}\mathrm{AZ},$$

que differenciadas, a primeira em ordem a y, e a segunda em ordem a x

$$\frac{d^2\mu}{dx\,dy}=\frac{1}{\mathrm{T}}\,\frac{d^2\mu}{dx\,dy}-\frac{1}{\mathrm{T}^2}\,\frac{d\mathrm{T}}{dy}\,\frac{d\mathrm{U}}{dx}+\mathrm{A}\frac{d}{dy}\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{T}}\right)$$

$$\frac{d^2\mu}{dy\,dx}=\frac{1}{\mathrm{T}}\,\frac{d^2\mu}{dy\,dx}-\frac{1}{\mathrm{T}^2}\,\frac{d\mathrm{T}}{dx}\,\frac{d\mathrm{U}}{dy}+\mathrm{A}\frac{d}{dx}\left(\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{T}}\right);$$

e subtrahindo estas equações uma da outra, vem

$$\frac{dT}{dy}\,\frac{dU}{dx}-\frac{dT}{dx}\,\frac{dU}{dy}=T^2A\left[\frac{d}{dy}\left(\frac{S}{T}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{Z}{T}\right)\right] \quad (38).$$

15. Se quizermos considerar duas outras quantidades z e r como variaveis independentes, e tivermos

$$x=f(z,\,r)$$

$$y=\varphi(z,\,r)$$

será

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{dW}{dz}\right)$$

$$=\frac{dS}{dx}\,\frac{dx}{dz}\,\frac{dx}{dr}+\frac{dS}{dy}\,\frac{dx}{dz}\,\frac{dy}{dr}+S\,\frac{d^2x}{dz\,dr}$$

$$+\frac{dz}{dx}\,\frac{dy}{dz}\,\frac{dx}{dr}+\frac{dz}{dy}\,\frac{dy}{dz}\,\frac{dy}{dr}+Z\,\frac{d^2y}{dz\,dr},$$

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{dW}{dr}\right)$$

$$=\frac{dS}{dx}\,\frac{dx}{dr}\,\frac{dx}{dz}+\frac{dS}{dy}\,\frac{dx}{dr}\,\frac{dy}{dz}+S\,\frac{d^2x}{dz\,dr}$$

$$+\frac{dz}{dx}\,\frac{dx}{dz}\,\frac{dy}{dr}+\frac{dz}{dy}\,\frac{dy}{dr}\,\frac{dy}{dz}+Z\,\frac{d^2y}{dz\,dr};$$

Subtrahindo estas equações uma da outra, vem

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d}{dr}\left(\frac{dW}{dz}\right)-\frac{d}{dz}\left(\frac{dW}{dr}\right)\\&=\left(\frac{dx}{dz}\frac{dy}{dr}-\frac{dx}{dr}\frac{dy}{dz}\right)\left(\frac{dS}{dy}-\frac{dZ}{dx}\right)\end{aligned}\right\}\quad(39).$$

16. Considerando T como uma das variaveis independentes, simplificamos muito as formulas antecedentes.

Assim, fazendo $y=\mathrm{T}$ nas equações (37) e (38), vem

$$\frac{d\mu}{dx}=\mathrm{A}\left(\frac{d\mathrm{S}}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{Z}}{dx}\right)$$

$$\frac{d\mathrm{U}}{dx}=\mathrm{AT}^2\left[\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{T}}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{T}}\right)\right].$$

Multiplicando por dx e integrando em relação a x, vem

$$\left\{\begin{aligned}&\mathrm{U}=\int\mathrm{A}\left(\frac{d\mathrm{S}}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{Z}}{dx}\right)dx+\varphi(\mathrm{T})\\&\mathrm{U}=\int\mathrm{AT}^2\left[\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{T}}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{T}}\right)\right]dx+\psi(\mathrm{T})\end{aligned}\right.$$

onde $\varphi(\mathrm{T})$ e $\psi(\mathrm{T})$ são duas funcções arbitrarias de T. Para determinarmos estas funcções convem de novo partir das equações fundamentaes. N'este caso podemos escrever (27) e (28) sob a fórma

$$\frac{d\mu}{dT}dT+\frac{d\mu}{dx}dx=\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}dT+\frac{1}{T}\frac{dQ}{dx}dx$$

$$\frac{d\mu}{dT}dT+\frac{dU}{dx}dx=\left(\frac{dQ}{dT}-A\frac{dW}{dT}\right)dT+\left(\frac{dQ}{dx}-A\frac{dW}{dx}\right)dx.$$

D'aqui deduz-se

$$\frac{d\mu}{dT}=\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}$$

$$\frac{dU}{dT}=\frac{dQ}{dT}-A\frac{dW}{dT}.$$

Será, pois,

$$d\mu=\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}dT+A\left(\frac{dS}{dT}-\frac{dZ}{dx}\right)dx \tag{40}$$

$$dU=\left(\frac{dQ}{dT}-A\frac{dW}{dT}\right)dT+AT^2\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{S}{T}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{Z}{T}\right)\right]dx \tag{41}$$

e teremos, ao mesmo tempo:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}\right)=A\frac{d}{dT}\left(\frac{dS}{dT}-\frac{dZ}{dx}\right) \tag{42}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right)-A\frac{d}{dx}\left(\frac{dW}{dT}\right)=A\frac{d}{dT}\left[T^2\frac{d}{dT}\left(\frac{S}{T}\right)-T^2\frac{d}{dx}\left(\frac{Z}{T}\right)\right] \tag{43}.$$

Seria facil mostrar que as condições expressas pelas equações (42) e (43) não são distinctas.

17. Consideremos o caso em que a unica força externa que actua sobre o corpo dado é uma pressão normal á superficie. Seja p a pressão por unidade de superficie, pressão que designamos sob o nome de pressão especifica; o trabalho realisado para o augmento de volume dv será

$$dW = pdv \qquad (44).$$

N'esta hypothese será

$$\frac{dS}{dy} - \frac{dz}{dx} = \frac{dp}{dy}\frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx}\frac{dv}{dy} \qquad (45);$$

a equação (38) toma a fórma

$$\frac{dT}{dy}\frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx}\frac{dU}{dy} = AT^2\left[\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dy}\frac{dv}{dx} - \frac{d\frac{p}{T}}{dx}\frac{dv}{dy}\right]$$

e se consideramos T como variavel independente, teremos

$$d\mu = \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}dT + A\left(\frac{dp}{dT}\frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx}\frac{dv}{dT}\right)dx \qquad (46)$$

$$dU = \left(\frac{dQ}{dT} - Ap\frac{dv}{dT}\right)dT + AT^2\left[\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\frac{dv}{dx} - \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dx}\frac{dv}{dT}\right]dx \ (47).$$

Vamos fazer a applicação das formulas que deduzimos a alguns casos particulares.

II

18. Consideremos um corpo homogeneo tendo todos os seus pontos á mesma temperatura, submettido a uma pressão uniforme sobre toda a sua superficie. Seja v o volume especifico, p a pressão especifica e T a temperatura que attribuimos ao corpo considerado.

O calor especifico sob pressão constante, e o calor especifico sob volume constante são respectivamente:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = T\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_v$$

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = T\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p.$$

A differença entre estas duas equações é

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\left[\left(\frac{dT}{dp}\right)_v\left(\frac{d\mu}{dv}\right)_p - \left(\frac{dT}{dv}\right)_p\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_v\right]$$

e, fazendo uso das equações (37) e (45), vem

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \qquad (48).$$

O coefficiente differencial $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ representa a dilatação do corpo devida a uma elevação de temperatura. É, em geral, conhecido. O coefficiente $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ não é ordinariamente dado pela observação; mas como temos

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv$$

considerando p constante, vem

$$0 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT$$

e portanto

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = -\frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T} \qquad (49).$$

O denominador d'esta expressão representa a diminuição de volume sob o augmento de pressão, quantidade que está medida directamente para um certo numero de liquidos, e que podemos determinar approximadamente para os solidos por meio dos seus coefficientes de elasticidade.

O quociente dos dois calores especificos é egual ao quociente do coefficiente de elasticidade medido sob temperatura constante, pelo coefficiente de elasticidade medido segundo uma linha isentropica, como é facil de ver

$$\frac{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_\mu}{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}=\frac{\left(\frac{dp}{d\mu}\right)_T\left(\frac{d\mu}{dv}\right)_T}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_\mu\left(\frac{dT}{dv}\right)_\mu}=\frac{-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_T}{-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_\mu} \qquad (50).$$

19. Das equações (35) e (45) deduz-se

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T=AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \qquad (51)$$

$$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T=-AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \qquad (52)$$

teremos, pois

$$dQ=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v dT+AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv \qquad (53)$$

$$dQ=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p dT-AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp \qquad (54).$$

As condições de integrabilidade immediata para estas equações, seriam

$$\left[\frac{d\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v}{dv}\right]_T = A\left[T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v + \left(\frac{dp}{dT}\right)_v\right] \tag{55}$$

$$\left[\frac{d\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}{dp}\right]_T = A\left[T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p + \left(\frac{dv}{dT}\right)_p\right] \tag{56}$$

mas, em virtude de (19), (33), e (35) teremos

$$\left[\frac{d\left(\frac{dQ}{dv}\right)_v}{dv}\right]_T = AT\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right) \tag{57}$$

$$\left[\frac{d\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p}{dp}\right]_T = -AT\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p;$$

portanto as condições (55) e (56) não são satisfeitas, e as equações (53) e (54) só podem ser integradas se nos for dada uma outra relação entre as variaveis.

20. De (53) ou (54) deduz-se facilmente

$$dQ = \left[\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v\right] dT$$

$$-\mathrm{AT}\left(\frac{dv}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\mathrm{T}}dv$$

$$=\left[\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p-\mathrm{AT}\left(\frac{dv}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{dp}{d\mathrm{T}}\right)_v\right]d\mathrm{T}+\mathrm{AT}\left(\frac{dp}{d\mathrm{T}}\right)_v dv \quad (59)$$

$$d\mathrm{Q}=\left[\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{d\mathrm{T}}{dp}\right)_v-\mathrm{AT}\left(\frac{dv}{d\mathrm{T}}\right)_p\right]dp+\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{d\mathrm{T}}{dv}\right)_p dv$$

$$=\left(\frac{d\mathrm{T}}{dp}\right)_v\left[\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p-\mathrm{AT}\left(\frac{dv}{d\mathrm{T}}\right)_p\cdot\left(\frac{dp}{d\mathrm{T}}\right)_v\right]dp$$

$$+\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{d\mathrm{T}}{dv}\right)_p dv=\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_v\left(\frac{d\mathrm{T}}{dp}\right)_v dp+\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_p\left(\frac{d\mathrm{T}}{dv}\right)_p dv \quad (60).$$

As equações (59) e (60) não podem evidentemente satisfazer ás condições de integrabilidade immediata.

21. Um gaz que se dilata sem vencer trabalho externo não absorve calor (Joule), teremos pois, para este estado da materia:

$$\frac{d\mathrm{U}}{d\mathrm{T}}=\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{T}}\right)_v \quad (61).$$

Sejam: α o coefficiente de dilatação dos gazes; v_0 o volume especifico d'um certo gaz, á temperatura zero da escala centigrada e submettido á pressão $p_0=760$;

v o volume especifico do mesmo gaz á temperatura absoluta T e sob a pressão p. Como temos

$$pv = \alpha p_0 v_0 T$$

será tambem

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p + \alpha p_0 v_0 \qquad (62).$$

De (61) e (62) deduz-se

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \alpha p_0 v_0 \qquad (63).$$

Esta equação póde enunciar-se:

A differença entre o calor especifico sob pressão constante, e o calor especifico sob volume constante, tem um valor constante para cada gaz; e o quociente d'esta differença pelo volume especifico tem um valor identico para todos os gazes.

A experiencia mostra que o calor especifico dos gazes, sob pressão constante, é independente da temperatura. Da lei enunciada deduz-se que o calor especifico, sob volume constante, será tambem independente da temperatura. A equação (61) dá pela integração

$$U - U_0 = C_v (T - T_0) \qquad (64)$$

onde C_v é uma constante que designa o calor especifico

*

sob volume constante. A equação (64) é um simples enunciado da lei de Joule.

22. Considerando p e T como variaveis independentes, a equação (46) applicada aos gazes dá

$$d\mu = C_v \frac{dT}{T} + A \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv$$

$$= C_v \frac{dT}{T} + \alpha p_0 v_0 \frac{dv}{v}.$$

Integrando, vem

$$\mu = \mu_0 + l\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_v} + \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\alpha p_0 v_0}\right] \qquad (65).$$

Obtinhamos da mesma fórma:

$$\mu = \mu_0 + l\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_p} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{C_v - C_p}\right] \qquad (66);$$

$$\mu = \mu_0 + l\left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{C_p} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{C_v}\right] \qquad (67);$$

onde C_p designa o calor especifico sob pressão constante.

III

23. Consideremos uma barra cylindrica, homogenea, submettida a uma pressão uniforme e constante p_0 por unidade de superficie. Supponhamos que modificamos a pressão que actua nas bases e seja p_0+p a pressão modificada. A equação (33) dá por um comprimento L da barra

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T - \frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = -A\left(\frac{dL}{dT}\right)_p \tag{68}$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dL}\right)_T - \frac{d}{dp}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_L = A\left(\frac{dp}{dT}\right)_L \tag{69}$$

Da equação (35) resulta

$$\left(\frac{dQ}{dL}\right)_T = AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_L \tag{70}$$

$$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T = -AT\left(\frac{dL}{dT}\right)_p \tag{71}$$

Obtem-se tambem facilmente:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_L = AT \frac{\left(\frac{dL}{dT}\right)_p^2}{\left(\frac{dL}{dp}\right)_T} \qquad (72).$$

Em uma transformação isentropica, será

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_\mu = AT \frac{\left(\frac{dL}{dT}\right)_p}{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p} \qquad (73).$$

Esta ultima expressão mostra que, em geral, o allongamento das barras deve ser acompanhado d'um abaixamento de temperatura. Com effeito designando por α o coefficiente de dilatação linear sob pressão constante, e notando que para applicar a formula (73) ao estudo de uma barra, na extremidade da qual actuem duas forças eguaes e contrarias, basta fazer $p = -p'$, teremos

$$\left(\frac{dT}{dp'}\right)_\mu = -\frac{A\alpha LT}{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p} \qquad (74).$$

O signal de dT é contrario ao signal de α. O coefficiente de dilatação linear sob pressão constante é em geral positivo; portanto, quando actuarem as forças p', deve ordinariamente haver um arrefecimento. O *caoutchouc* faz excepção. GOUGH reconheceu que, se prendermos com os labios um fio d'aquella substancia e o alongarmos rapidamente, ha uma elevação de temperatura. JOULE fez sobre este ponto medidas directas determinando pelo methodo da balança hydrostatica, a densidade do *caoutchouc* distendido. Uma lamina de *caoutchouc* submettida a uma pressão uniforme, soffre um augmento de volume quando a temperatura augmenta. O coefficiente de dilatação cubica é positivo e egual a 0,000256. Para uma tensão determinada p'_1 este coefficiente annulla-se e muda de signal; é negativo para tensões consideraveis. Portanto se p' é menor do que p'_1, α será positivo e um augmento rapido de tensão produz um augmento de temperatura; se p' é maior do que p'_1, um augmento de tensão abaixará a temperatura.

IV

24. A força elastica dos vapores saturados depende sómente da temperatura. Suppõe-se tambem que a força elastica dos liquidos de fusão, ao contacto em recipiente fechado com os solidos geradores, obedece a uma lei identica. Na applicação das formulas antecedentes a esta especie de transformações não podemos pois adoptar conjunctamente a pressão e a temperatura como variaveis que determinem o estado actual do corpo que soffre a transformação. Considerando como variaveis independentes a temperatura T e uma outra quantidade x, teremos

$$\frac{dp}{dx}=0.$$

Introduzindo estas condições nas formulas (33), (34) e (35), vem

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right)=A\frac{dp}{dT}\frac{dv}{dx} \qquad (75)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right)=\frac{1}{T}\frac{dQ}{dx} \qquad (76)$$

$$\frac{dQ}{dx}=AT\frac{dp}{dT}\frac{dv}{dx} \qquad (77).$$

25. Consideremos a unidade de peso d'uma mistura d'um liquido com o seu vapor. Sejam β, β', v os volumes especificos do liquido, do vapor e da mistura; π o peso do vapor que existe na mistura; $(1-\pi)$ o peso do liquido.

Se a mistura soffrer uma transformação infinitesima que a faça passar do estado (T, π), ao estado $(T+dT, \pi+d\pi)$, a quantidade de calor absorvida na transformação será empregada: 1.° em aquecer o peso $(1-\pi)$ de liquido; 2.° em aquecer um peso π de vapor; 3.° em vaporisar um peso $d\pi$ de liquido. Teremos, pois

$$dQ=(1-\pi)(C\,dT+n\,dp)+\pi(C'dT+n'dp)+L\,d\pi$$

onde C, C', n e n' são coefficientes que dependem sómente da temperatura; L designa o calor latente de vaporisação.

Sendo a força elastica do vapor saturado unicamente funcção da temperatura, podemos substituir dp por $\frac{dp}{dT}dT$ e assim teremos:

$$dQ=(1-\pi)\left(C+n\frac{dp}{dT}\right)dT+\pi\left(C'+h'\frac{dp}{dT}\right)dT+L\,d\pi.$$

Pondo, para abreviar

$$h' = C + n\frac{dp}{dT} \qquad (78),$$

$$h = C' + n'\frac{dp}{dT} \qquad (79);$$

será

$$\frac{dQ}{dT} = (1-\pi)h' + \pi h$$

$$= \pi(h-h') + h' \qquad (80).$$

Fazendo $x = \pi$ nas formulas (75), (76) e (77), e notando que é $\frac{dQ}{d\pi} = L$, vem

$$\frac{dL}{dT} + h' - h = A(\beta' - \beta)\frac{dp}{dT} \qquad (81)$$

$$\frac{dL}{dT} + h' - h = \frac{L}{T} \qquad (82)$$

$$L = AT(\beta' - \beta)\frac{dp}{dT} \qquad (83).$$

26. O coefficiente h representa o papel d'uma especie de calor especifico: hdT é a quantidade de calor que é necessario communicar á unidade de peso de vapor para que este permaneça saturado e secco depois d'uma elevação de temperatura dT.

Designaremos h sob o nome de calor especifico do vapor saturante. Das ultimas equações deduz-se

$$h - h' = h - C - n\frac{dp}{dT}$$

$$h - C - n\frac{dp}{dT} = T\frac{d\left(\frac{L}{T}\right)}{dT} \qquad (84).$$

O coefficiente n póde sem erro sensivel ser considerado nullo pois que a compressibilidade dos liquidos é insignificante. C é o calor especifico do liquido sob pressão constante. A equação permitte assim calcular com uma grande approximação o valor h do calor especifico do vapor saturante.

Para que um certo peso de vapor saturado e secco soffra um augmento de temperatura dT, permanecendo sempre saturado e secco é necessario que a elevação de temperatura seja acompanhada d'uma diminuição de volume. O augmento de temperatura exige uma absorpção de calor, á diminuição de volume corresponde um desenvolvimento de calor. Concebe-se facilmente que a quantidade de calor $dQ = hdT$ absorvida na transformação total possa ser, segundo os casos, positiva ou negativa. Para a agua, sulfureto de carbone e acetona o valor de hdT é negativo e decresce em valor absoluto quando a temperatura se eleva. Para o ether h é positivo e cresce com a temperatura. Para a benzina e cloroformio, h é negativo a temperaturas pouco elevadas, decresce em valor absoluto com a elevação de temperatura, annulla-se, e toma por fim valores positivos crescentes. Somos pois levados a pensar que existe para todos os liquidos uma certa temperatura em que o valor de h passa de negativo a positivo.

27. Supponhamos que um vapor experimenta uma transformação infinitesima, permanecendo sempre saturado e secco, a quantidade de calor absorvida durante a transformação será

$$dQ = h dT = h \frac{dT}{d\beta'} d\beta' = \frac{h}{\left(\frac{d\beta'}{dT}\right)} d\beta' \qquad (85).$$

A derivada $\frac{d\beta'}{dT}$ é sempre negativa; o valor de h é negativo para a agua: resulta, pois, que para o vapor d'agua dQ e $d\beta'$ tem o mesmo signal.

Consideremos a unidade de peso de vapor d'agua saturado e secco. Se comprimirmos o vapor, suppondo-o saturado e secco durante a transformação, a formula (85) mostra que haverá um desenvolvimento de calor. Portanto se a compressão for sufficientemente rapida, o calor desenvolvido não tendo tempo para se diffundir, aquece o vapor, fazendo-o passar ao estado de vapor não saturado. Da mesma fórma se vê que o vapor d'agua saturado e secco condensa-se durante uma expansão adiabatica.

Hirn verificou estes resultados por experiencias directas. Introduzindo vapor d'agua saturado e bem secco em um cylindro fechado por duas placas de vidro notou que se produzia uma nuvem espessa, formada de gotas liquidas quando augmentava o espaço offerecido ao vapor. O mesmo phenomeno se observa se tivermos em um recipiente vapor d'agua submettido a uma pressão elevada e o deixarmos expandir rapidamente abrindo um tubo de descarga que ponha o recipiente em communicação com a atmosphera.

Hirn observou o phenomeno inverso com o vapor d'ether. h é positivo para este corpo e portanto a compressão adiabatica deve produzir uma condensação parcial; a expansão deve produzir a passagem ao estado de vapor não saturado. Hirn introduziu o vapor d'ether em um recipiente que communicava com um cylindro onde se movia um embolo. Quando n'estas condições se exerce uma compressão rapida fórma-se uma nuvem que indica uma condensação parcial.

28. Para applicar as equações (46) e (47) ao estudo das misturas dos liquidos com os seus vapores, basta fazer

$$\frac{dp}{dx}=0$$

$$\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dx}=0.$$

Introduzindo estas condições em (46) e (47), vem

$$d\mu = \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}dT + A\frac{dp}{dT}\frac{dv}{dx}dx \qquad (86)$$

$$dU = \left(\frac{dQ}{dT} - Ap\frac{dv}{dT}\right)dT + AT^2\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\frac{dv}{dx}dx \qquad (87).$$

Se fizermos $x = \pi$ na equação (86), teremos

$$d\mu = \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT} + A\frac{dp}{dT}(\beta' - \beta)d\pi.$$

Em virtude das equações (80), (82) e (83), a formula antecedente transforma-se em

$$d\mu = \frac{1}{T}\left[\pi\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right) + h'\right]dT + \frac{L}{T}d\pi,$$

que podemos escrever

$$d\mu = d\left(\frac{\pi L}{T}\right) + \frac{h'}{T}dT \qquad (88).$$

A variação da entropia entre dois pontos caracterisados pelos indices 1 e 0 será pois

$$\mu_1 - \mu_0 = \int_{T_0}^{T_1}\frac{h'}{T}dT + \frac{L_1\pi_1}{T_1} - \frac{L_0\pi_0}{T_0} \qquad (89).$$

29. Fazendo $x = v$ na formula (87) vem

$$dU = \frac{dQ}{dT}\,dT + AT^2 \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\,dv \qquad (90),$$

que em virtude de (80), (82) e (83) se transforma em

$$dU = \left[\pi\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right) + h'\right] dT + L\,d\pi - Ap\,dv;$$

que podemos escrever

$$dU = T\,d\left(\frac{L\pi}{T}\right) + h'\,dT - Ap\,dv.$$

A variação da energia interna da mistura entre dois estados caracterisados pelos indices ${}_1$ e ${}_0$, obter-se-ha sem difficuldade:

$$U_1 - U_0 = L_1\pi_1 - L_0\pi_0 - A(p_1v_1 - p_0v_0) + \int_{T_0}^{T_1}\left(h' + A\beta\frac{dp}{dT}\right)dT \quad (91).$$

30. Supponhamos que a unidade de peso de liquido se reduz a vapor á temperatura constante T_2 e submettido a uma pressão que permanece constantemente egual á força elastica do vapor no seu maximo de densidade.

Designemos por $(U''-U')$ a variação de energia interna correspondente á vaporisação completa, teremos, equação (90)

$$U''-U'=AT_2^2\left[\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\right]_{T_2}(\beta'_2-\beta_2) \qquad (92)$$

onde β'_2 e β_2 designam os volumes especificos do liquido e do vapor á temperatura T_2.

Supponhamos que depois de vaporisado todo o liquido, rarefaziamos o vapor formado até que este adquirisse as propriedades d'um gaz perfeito, mantendo durante a transformação a temperatura egual a T_2 e a pressão constantemente egual á força elastica do vapor. Considerando como variavel independente x o volume V' da unidade de peso do vapor teremos $\frac{dV'}{dT}=0$ e a formula (74) dá

$$E\frac{dU}{dx}=T^2\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\frac{dv}{dx}.$$

Se designarmos por $(U'''-U'')$ a variação de energia interna e correspondente á transformação considerada, teremos

$$E(U'''-U'')=T_2^2\int_{\beta'_2}^{V}dV\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT} \qquad (93)$$

onde V designa o volume do vapor no fim da transformação.

Se em seguida fizermos variar a temperatura do gaz formado de T_2 a T_1; designando por $U'''' - U'''$ a variação da energia interna correspondente teremos, formula (64):

$$U'''' - U''' = C_v (T_1 - T_2).$$

A variação da energia interna na transformação total será pois

$$U'''' - U' = AT_2^2 \left[\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}\right]_2 (\beta'_2 - \beta^2) + AT_2^2 \int_{\beta'_2}^{V} dV \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}$$

$$+ C_v (T_1 - T_2) \qquad (94)$$

formula que, como é sabido, é independente do caminho seguido na transformação.

31. Supponhamos que uma mistura de liquido e vapor contida em um cylindro fechado por um embolo movel, muda de volume sem absorpção nem exhalação de calor. Avaliemos o estado da mistura, o seu volume especifico, e o trabalho externo effectuado em qualquer epocha da transformação, suppondo que existe sempre vapor e liquido em presença.

O estado da mistura é definido pela equação (89) egualando a zero $\mu_1 - \mu_0$, visto que a transformação é adiabatica:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{h'}{T} dT + \frac{L_1 \pi_1}{T_1} - \frac{L_0 \pi_0}{T_0} = 0 \qquad (\alpha),$$

considerando o peso da mistura egual á unidade.

O volume especifico da mistura é, designando por β_1 e β'_1 os volumes especificos do liquido e do vapor,

$$v_1 = \beta_1 + \pi_1 (\beta'_1 - \beta_1).$$

A equação (83) dá-nos o valor de $(\beta' - \beta)$

$$(\beta' - \beta) \frac{dp}{dT} = E \frac{L}{T},$$

que applicada ao estado inicial, dá

$$(\beta'_0 - \beta) \left(\frac{dp}{dT}\right)_0 = E \frac{L_0}{T_0}.$$

Multiplicando esta ultima equação por π_0 e a precedente por π_1 vem

$$\pi_1 (\beta' - \beta) \frac{dp}{dT} - \pi_0 (\beta'_0 - \beta_0) \left(\frac{dp}{dT}\right)_0 = E \left(\frac{L_1 \pi_1}{T_1} - \frac{L_0 \pi_0}{T_0}\right)$$

$$= -E \int_{T_0}^{T_1} \frac{h'}{T} dT.$$

Determinando $\pi_1 (\beta'_1 - \beta_1)$ por meio d'esta equação e junctando-lhe β, obteremos a expressão procurada do volume da mistura:

$$v_1 = \beta_1 + \frac{1}{\frac{dp}{dT}}\left[\pi_0(\beta'_0 - \beta_0)\left(\frac{dp}{dT}\right)_0 - E\int_{T_0}^{T_1}\frac{h'}{T}dT\right. \quad (\beta).$$

Como a transformação é adiabatica o trabalho externo realisado é egual á variação da energia interna tomada com o signal contrario, e portanto teremos pela formula (91)

$$\int_{T}^{T_1} pdv = E(L_0\pi_0 - L_1\pi_1) + (p_1v_1 - p_0v_0 + \int_{T_0}^{T_1}\left(Eh' + \beta\frac{dp}{dT}\right)dT \quad (\gamma).$$

Estas formulas permittem calcular os effeitos da expansão do vapor d'agua nas machinas a vapor. Como a transformação é muito rapida podemos suppol-a approximadamente adiabatica, pois que não ha tempo sufficiente para que se effectuem transmissões calorificas. É dado o estado inicial, isto é, a temperatura T_0 da caldeira e o peso π_0 de vapor contido na unidade de mistura que entra no corpo de bomba. Durante a expansão, a temperatura diminue e produz-se uma condensação de vapor que augmenta successivamente. A equação (α) dar-nos-ha o peso de vapor contido na unidade de mistura em qualquer phase da operação. Em seguida deduzimos de β o volume e de γ o trabalho externo realisado.

Nos calculos numericos podemos como já dissemos substituir h' pelo calor especifico do liquido sob pressão constante. O integral $\int_{T_0}^{T_1}\frac{h'}{T}dT$ torna-se egual a $C_p \, l \frac{T_1}{T_0}$.

V

32. Imaginemos * um tubo cylindrico, cheio de um fluido homogeneo. Consideremos dois planos M e M′ normaes ao eixo do tubo e situados á distancia x e $x+dx$ de um ponto fixo. Supponhamos que a camada de moleculas comprehendida entre M e M′ é desviada da sua posição inicial, e admittamos que durante o movimento as moleculas situadas no mesmo plano normal têm velocidades eguaes e parallelas ao eixo do tubo.

Quando as moleculas do plano M tiverem percorrido um caminho egual a s, a espessura da camada movel na sua nova posição será:

$$dx + \frac{ds}{dx}\,dx.$$

Seja v_1 o volume especifico inicial e v o volume espe-

* Briot, *Théorie mécanique de la chaleur.*

cifico durante o movimento, teremos

$$\frac{v}{v_1}=1+\frac{ds}{dx}$$

ou, derivando

$$\frac{dv}{dx}=v_1\frac{d^2s}{dx^2}.$$

Seja p a pressão na face M da massa movel, e p' a pressão na face opposta. Se o movimento for muito rapido a transformação deve ser considerada adiabatica, e portanto:

$$p'=p+v_1\left(\frac{dp}{dv}\right)_\mu\frac{d^2s}{dx^2}dx.$$

A differença entre as duas pressões multiplicada pela area da secção normal do cylindro será egual á derivada em relação ao tempo das projecções das quantidades de movimento: portanto

$$\frac{d^2s}{dt^2}=-\frac{v_1\left(\frac{dp}{dv}\right)_\mu}{\rho}\frac{d^2s}{dx^2} \qquad (\alpha),$$

onde ρ é a densidade do fluido no estado de repouso.

Como a deslocação produzida no movimento sonoro é muito pequena poderemos n'este caso fazer $v=v_1$ na formula (α). Pondo

$$a^2 = \frac{-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_\mu}{\rho}$$

teremos

$$\frac{d^2s}{dt^2} = a^2 \frac{d^2s}{dx^2} \qquad (95),$$

equação que admitte o integral geral

$$u = \varphi(x + at) + \psi(x - at),$$

onde φ e ψ são funcções arbitrarias que serão determinadas se conhecermos o deslocamento inicial s para $t = 0$ de cada camada a partir da sua posição de equilibrio, e a sua velocidade inicial.

Suppondo, para $t = 0$

$$\frac{ds}{dx} = \mathrm{F}(x) \frac{ds}{dt} = \mathrm{F}_1(x),$$

vem

$$\varphi'(x) = \frac{1}{2}\left[\mathrm{F}(x) + \frac{1}{a}\mathrm{F}_1(x)\right]$$

$$\psi'(x) = \frac{1}{2}\left[\mathrm{F}(x) - \frac{1}{a}\mathrm{F}_1(x)\right].$$

Se suppozermos o abalo inicial concentrado entre

$x=0$ e $x=n$, será para os valores de x positivos e maiores do que n

$$\left.\begin{aligned}\frac{ds}{dx}&=\psi'(x-at)\\ \frac{ds}{dt}&=-a\psi(x-at)\end{aligned}\right\}\quad(\beta).$$

Na direcção dos x negativos, teremos

$$\left.\begin{aligned}\frac{ds}{dx}&=\varphi'(x+at)\\ \frac{ds}{dt}&=a\varphi'(x+at)\end{aligned}\right\}\quad(\gamma).$$

As equações (β) annullam-se para os valores de x:

$$x<at$$

$$x>at+n.$$

As equações (γ) annullam-se para os valores

$$x>-at$$

$$x<-at+n.$$

Podemos concluir d'esta discussão que o abalo inicial é propagado em duas ondas constituidas invariavelmente e que se afastam indefinidamente da origem com uma velocidade constante e egual a a. Cada uma das moleculas que constituem o fluido volta ao repouso depois de um tempo de movimento egual a $\frac{n}{a}$.

33. Consideremos o caso de ser um gaz perfeito o fluido transmissor do movimento.

Da equação conhecida, caracteristica do estado gazoso

$$pv = \alpha p_0 v_0 \mathrm{T}$$

deduz-se considerando T constante:

$$v\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\mathrm{T}} = -p;$$

e portanto a equação (50) dá

$$v\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\mu} = \frac{\mathrm{C}_p}{\mathrm{C}_v}\, p$$

onde C_p e C_v, designam os calores especificos do gaz sob pressão constante, e sob volume constante.

Teremos pois

$$a^2 = g\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}\, \frac{\mathrm{C}_p}{\mathrm{C}_v}.$$

Combinando esta formula com a equação (63) teremos o valor do calor especifico sob pressão constante expresso em kilogrammetros

$$C_p = \frac{\alpha p_0 v_0}{1 - \frac{g \alpha p_0 v_0 T}{a^2}} \qquad (96);$$

e dividindo este valor pelo numero c que exprime em calorias o mesmo calor especifico, vem

$$\frac{C_p}{c} = E = 436.$$

O valor de a é conhecido com uma approximação inferior a $0,5^m$. A formula (96) mostra que o valor de E deduzido das experiencias sobre a propagação do som póde ter um erro egual a quatro unidades.

VI

34. As leis experimentaes da solubilidade d'um gaz em um liquido são as seguintes:

1.° As quantidades de gaz dissolvido por unidade de volume de liquido são, á mesma temperatura, proporcionaes á pressão que o gaz exerce sobre a superficie do liquido.

2.° Se tivermos uma mistura de muitos gazes em presença d'um liquido, cada um d'elles se dissolve como se estivesse isolado.

Consideremos * uma certa massa de gaz á temperatura T, submettido a uma pressão constante p, em contacto com a unidade de peso d'um dissolvente liquido. Supponhamos que se dissolve um peso de gaz egual a π, e sejam: Q a quantidade de calor exhalado durante a transformação; $(U_2 - U_1)$ a variação da energia interna

---

* Seguimos n'este artigo a exposição de Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*.

correspondente e W o trabalho externo realisado. Teremos immediatamente

$$-Q=(U_2-U_1)+AW$$

$$=(U_2-U_1)+A\pi\alpha p_0 v_0 T \qquad (97)$$

onde α é o coefficiente de dilatação dos gazes, e v_0 o volume especifico do gaz considerado á pressão $p_0=760^m$.

Supponhamos agora que a dissolução do peso π de gaz se faz por uma fórma differente. Vaporisemos o liquido á temperatura T, rarefazendo-o depois até que adquira as propriedades d'um gaz perfeito. Em seguida façamos a mistura com um peso π de gaz que esteja á mesma pressão que o vapor rarefeito, em um recipiente cujo volume seja egual á somma dos volumes do vapor e do gaz. Comprimamos em seguida a mistura, conservando a temperatura invariavel, até que todo o vapor esteja liquefeito e todo o gaz dissolvido. A variação total da energia interna é egual á somma das variações parciaes que se deram nas quatro operações distinctas: vaporisação do liquido e expansão do vapor; rarefacção do gaz, mistura do gaz e do vapor; compressão da mistura.

Na vaporisação do liquido e expansão do vapor a formula (94) dá immediatamente a variação da energia interna $(U'-U_1)$

$$E(U'-U_1)=(\beta'-\beta)T^2\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}+T^2\int_{\beta'}^{V}dv\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}$$

onde β designa o volume especifico do liquido á temperatura T, β' o volume especifico do vapor saturante á mesma temperatura e V o volume depois da expansão completa.

A energia interna d'um gaz depende sómente da temperatura, portanto a variação d'esta quantidade é nulla na segunda e terceira operação.

Decomponhamos em duas partes a variação da energia interna correspondente á quarta operação. Seja $(U''-U')$ a variação da energia interna que acompanha a compressão da mistura até ao principio da liquefação; e $(U'''-U'')$ a variação correspondente ao resto da operação. A formula (47) dá

$$\mathrm{E}d\mathrm{U}=\mathrm{T}^2\left[\frac{d\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}\frac{dv}{dx}-\frac{d\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)}{dx}\frac{dv}{d\mathrm{T}}\right]dx;$$

e tomando para variavel independente o volume v total da mistura vem

$$\mathrm{E}d\mathrm{U}=\mathrm{T}^2\frac{d\left(\frac{p}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}dv \qquad (98).$$

Seja e a força elastica do vapor, teremos

$$p=e+\frac{\pi\alpha p_0 v_0}{v}$$

e portanto

$$\frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}=\frac{d\left(\frac{e}{T}\right)}{dT}.$$

D'aqui:

$$E\frac{dU}{dv}=T^2\frac{d\left(\frac{e}{T}\right)}{dT}.$$

Seja V′ o volume da mistura no principio da compressão, teremos

$$E(U''-U')=T^2\int_{V'}^{\beta'} dv\frac{d\left(\frac{e}{T}\right)}{dT}=T^2\int_{V}^{\beta'} dv\frac{d\left(\frac{e}{T}\right)}{dT}.$$

Calculemos $(U'''-U'')$.

Sejão: z o pezo de gaz dissolvido em um momento qualquer da operação; v' o volume da mistura de gaz e de vapor, y o peso da agua condensada; v'' o seu volume; p' a pressão do gaz na mistura; γ o coefficiente d'absorpção; f a força elastica do vapor: teremos

$$z=\gamma y p'$$

$$v''=y\beta$$

$$v'=\beta'(1-y)$$

$$p=f+p'.$$

D'aqui:

$$p' = \frac{z\beta' + (\pi - z)\gamma\alpha p_0 v_0 T}{\gamma\beta}.$$

Eliminemos z: como é

$$v = \beta' - (\beta' - \beta) y$$

$$= \beta' \frac{\beta z + (\pi - z)\gamma\alpha p_0 v_0 T}{z\beta' + (\pi - z)\gamma\alpha p_0 v_0 T}$$

será tambem

$$\pi - z = \frac{\pi\beta'(v - \beta)}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v)\gamma\alpha p_0 v_0 T};$$

e portanto

$$p = f + \pi\alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v)\gamma\alpha p_0 v_0 T}.$$

Finalmente

$$E(U''' - U'') = T^2 \int_{\beta'}^{\beta_1} \frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} dv$$

$$+ T^2 \int_{\beta'}^{\beta_1} dv \frac{d}{dT}\left(\pi\alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v)\gamma\alpha p_0 v_0 T}\right)$$

onde β_1 designa o volume depois da liquefacção completa e da absorpção total do gaz. Notando que o coefficiente de compressibilidade dos liquidos é muito pequeno, e que o augmento de volume que acompanha a dissolução é sensivelmente nullo, podemos escrever approximadamente

$$\mathrm{E}(\mathrm{U}_2-\mathrm{U}'')=(\beta-\beta')\,\mathrm{T}^2\frac{d\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}$$

$$+\mathrm{T}^2\int_{\beta'}^{\beta}dv\,\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\pi\alpha p_0 v_0\frac{\beta'-\beta}{\beta'(v-\beta)+(\beta'-v)\gamma\alpha p_0 v_0\mathrm{T}}\right).$$

Como temos

$$(\mathrm{U}_2-\mathrm{U}'')+(\mathrm{U}''-\mathrm{U}')+(\mathrm{U}'-\mathrm{U}_1)=\mathrm{U}_2-\mathrm{U}_1$$

será, formula (97):

$$\mathrm{U}_2-\mathrm{U}_1=$$

$$=\mathrm{T}^2\int_{\beta'}^{\beta}dv\,\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\pi\alpha p_0 v_0\frac{\beta'-\beta}{\beta'(v-\beta)+(\beta'-v)\gamma\alpha p_0 v_0\mathrm{T}}\right);$$

e portanto

$$\mathrm{U}_2-\mathrm{U}_1=\mathrm{A}\mathrm{T}^2\left[\frac{d}{d\mathrm{T}}\int_{\beta'}^{\beta}dv\,\pi\alpha p_0 v_0\frac{\beta'-\beta}{\beta'(v-\beta)+(\beta'-v)\gamma\alpha p_0 v_0\mathrm{T}}\right.$$

$$\left.+\frac{\pi\alpha p_0 v_0}{\beta'}\frac{d\beta'}{d\mathrm{T}}-\frac{\pi}{\gamma\mathrm{T}}\frac{d\beta}{d\mathrm{T}}\right].$$

E notando que é

$$\int_{\beta'}^{\beta} dv \frac{\beta'-\beta}{\beta'(v-\beta)+(\beta'-v)\gamma\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}}$$

$$=\frac{\beta'-\beta}{\beta'-\gamma\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}}\, l\, \frac{\gamma\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}}{\beta'},$$

será

$$-\mathrm{Q}-\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}$$

$$=\mathrm{AT}^2\left[\pi\alpha p_0 v_0 \frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{\beta'-\beta}{\beta'-\gamma\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}}\, l\, \frac{\gamma\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}}{\beta'}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{\pi\alpha p_0 v_0}{\beta'}\frac{d\beta'}{d\mathrm{T}}-\frac{\pi}{\gamma\mathrm{T}}\frac{d\beta}{d\mathrm{T}}\right] \qquad (99).$$

Não existem ainda experiencias comprovativas d'estas formulas; os seus valores numericos são faceis de determinar.

VII

35. Consideremos a unidade de peso d'uma substancia não volatil, e determinemos a quantidade de calor Q que se desinvolve durante a sua dissolução em uma massa M d'um liquido qualquer.

Se a dissolução se fizesse directamente a variação de energia interna $(U_2 - U_1)$ seria, considerando nulla a variação de volume do dissolvente

$$-Q = U_2 - U_1 \qquad (100).$$

Supponhamos actualmente que a dissolução é realisada por uma fórma differente. Vaporisemos o liquido, rarefazendo-o depois até que adquira as propriedades d'um gaz perfeito. Pondo em seguida o vapor em contacto com o corpo que queremos dissolver, comprimamos a mistura até á liquefação completa. Operemos de modo que a temperatura T se mantenha constante durante toda a serie de transformações.

A variação de energia $(U' - U_1)$ durante a vaporisação do liquido e rarefação do vapor é, pela formula (94)

$$E(U'-U_1)=M(\beta'-\beta)\,T^2\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT}+MT^2\int_{\beta'}^{V}dv\,\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT}.$$

Seja γ a tensão maxima da dissolução saturada á temperatura T. Quando comprimimos a mistura, em quanto a pressão não attingir o valor γ, não se dissolve substancia. A variação de energia interna durante esta parte da operação póde considerar-se nulla, se despresarmos a pequena variação de energia interna que soffre o vapor rarefeito.

Durante a dissolução da substancia a pressão permanece egual a γ. Considerando como variavel independente x o peso do vapor condensado, a formula (47) dá

$$E\frac{dU}{dx}=T^2\frac{dv}{dx}\,\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT};$$

e a variação de energia $\Delta U'$, entre dois valores v_1 e v_2 do volume da mistura será

$$\Delta U'=T^2\,\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT}\,(v_2-v_1) \qquad (\alpha).$$

Supponhamos que a massa M de liquido excede a quantidade necessaria para dissolver a unidade de peso da substancia dada. Quando toda a materia estiver dissolvida a força elastica l do vapor torna-se dependente do grau de concentração, e portanto será tambem funcção de x.

Seja v_1 o volume inicial da mistura; v_2 o volume no instante em que a dissolução está completa; x_1 o peso de liquido necessario para dissolver a unidade de peso de sal; $(U''-U')$ a variação de energia correspondente á variação de volume (v_2-v_1); (U_2-U'') a variação de energia correspondente á ultima parte da operação. As formulas (α) e (47) dão

$$E(U''-U')=T^2\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT}(v_2-v_1) \tag{101}$$

$$E(U'''-U''=T^2\int_{x_1}^{M}dx\left[\frac{dv}{dx}\frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dT}-\frac{dv}{dT}\frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dx}\right].$$

Como temos

$$(U_2-U'')+(U''-U')+(U'-U_1)=(U_2-U_1)$$

será, formula (100):

$$-EQ=M(\beta'-\beta)T^2\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT}+MT^2\int_{\beta'}^{V}dv\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} \tag{102}$$

$$+T^2\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT}(v_2-v_1)+T^2\int_{x_1}^{M}dx\left[\frac{dv}{dx}\frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dT}-\frac{dv}{dT}\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dx}\right].$$

Esta formula simplifica-se, se considerarmos sensivelmente eguaes as propriedades do vapor e d'um gaz perfeito. Com este grau de approximação, é

$$\beta' f = \alpha p_0 v_0 \mathrm{T} \quad .$$

onde $\alpha p_0 v_0$, tem a significação que lhe attribuimos nas formulas relativas aos gazes perfeitos. Em virtude da relação antecedente será tambem

$$\beta' \frac{d\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}} = \alpha p_0 v_0 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}.$$

O valor de $(\mathrm{U}' - \mathrm{U}_1)$ será, despresando β:

$$\mathrm{E}(\mathrm{U}' - \mathrm{U}_1) = \mathrm{M}\,\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}},$$

visto ser, na hypothese considerada

$$\int_{\beta'}^{\mathrm{V}} dv \frac{d\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}} = 0.$$

Da mesma fórma teremos approximadamente para $(\mathrm{U}'' - \mathrm{U}')$:

$$\mathrm{E}(\mathrm{U}'' - \mathrm{U}') = -x_1 \alpha p_0 v_0 \mathrm{T}^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}.$$

Resta conhecer $U''' - U''$.

Seja s o volume da dissolução formada, teremos

$$v = s + (M - x)\frac{\alpha p_0 v_0 T}{l}.$$

Substituindo em $U''' - U''$ os valores de $\frac{dv}{dx}$ e $\frac{dv}{dT}$ tirados da equação precedente, e depresando as variações de s, teremos

$$E(U''' - U'') = T^2 \int_{x_1}^{M} dx \left[-\frac{\alpha p_0 v_0}{l} \frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dT} \right]$$

$$+ T^2 \int_{x_1}^{M} dx\, \alpha p_0 v_0 \left[\frac{d\left(\frac{T}{l}\right)}{dx} \frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dT} - \frac{d\left(\frac{T}{l}\right)}{dT} \frac{d\left(\frac{l}{T}\right)}{dx} \right]$$

$$= -\alpha p_0 v_0 T^2 \int_{x_1}^{M} dx \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{T}\right)}{dT}.$$

Substituindo pelos seus valores approximados as diversas quantidades da formula (102), junctando e tirando

$$x_1 \alpha p_0 v_0 T^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{f}{T}\right)}{dT},$$

vem

$$\mathrm{EQ} = -(\mathrm{M} - x_1)\,\alpha p_0 v_0 \mathrm{T}^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}$$

$$+ \alpha p_0 v^0 \mathrm{T}^2 \int_{x_1}^{\mathrm{M}} dx \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}} + x_1 \alpha p_0 v_0 \mathrm{T}^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{f}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}$$

$$+ x_1 \alpha p_0 v_0 \mathrm{T}^2 \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{\mathrm{T}}\right)}{d\mathrm{T}}$$

$$= \mathrm{RT}^2 \int_0^{x_1} dx \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{f}\right)}{d\mathrm{T}} + \int_{x_1}^{\mathrm{M}} dx \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{f}\right)}{d\mathrm{T}}$$

$$= \mathrm{RT}^2 \int_0^{\mathrm{M}} dx \frac{d\,\mathrm{l}\left(\frac{l}{f}\right)}{d\mathrm{T}} \qquad (103).$$

Calculando os valores de l por meio d'esta formula differenciada em relação a x, encontrou Kirchhoff, para diversas misturas d'agua e d'acido sulfurico, numeros que não differem sensivelmente d'outros determinados directamente em experiencias de Regnault.

Quando uma dissolução é sufficientemente diluida, a addição d'uma nova quantidade d'agua não determina desenvolvimento de calor algum. N'este caso a formula antecedente dá

$$\frac{d\,l\left(\frac{l}{f}\right)}{dT}=0;$$

portanto a relação entre as forças elasticas l e f nas condições consideradas, deve ser independente da temperatura. Existem experiencias que confirmam este resultado.

Supponhamos que a massa M de liquido é insufficiente para dissolver a unidade de peso da substancia dada. Nesse caso a formula (101) tem logar desde que a pressão attinge o valor γ até ao fim da operação. Seja $(U''-U')$ a variação de energia que acompanhou essa transformação final; u o volume da unidade de peso de vapor á temperatura T e sob a pressão γ. Façamos $v_1=Mu$.

A formula (101) dá, se despresarmos o volume da dissolução

$$E(U''-U')=-MT^2\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT}u;$$

e a equação (100)

$$-EQ=\left[(\beta'-\beta)\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT}+\int_{\beta'}^{V}dv\frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT}-u\frac{d\left(\frac{\gamma}{T}\right)}{dT}\right].$$

Considerando sensivelmente eguaes as propriedades do vapor e d'um gaz perfeito, teremos approximadamente, por uma serie de transformações já indicadas:

$$EQ = M\alpha p_0 v_0 T^2 \frac{d\,l\left(\frac{\gamma}{f}\right)}{dT} \qquad (104).$$

Esta formula mostra-nos que a dissolução deve ser acompanhada d'um desenvolvimento de calor se a relação $\frac{\gamma}{f}$ crescer com a temperatura, e o inverso no caso contrario. Não existem experiencias que comprovem estes resultados.

VIII

36. Imaginemos um fluido escoando-se em massa continua d'um reservatorio de grande capacidade, ao longo d'um tubo cylindrico de calibre muito pequeno. Suppomos constantes as pressões especificas no reservatorio e no tubo d'escoamento. Admittimos que o movimento é continuo, sem attri tos, e que as moleculas situadas no mesmo plano normal tem velocidades eguaes e parallelas ao eixo do tubo. Como as moleculas que se escoam adquirem velocidades sensiveis, o fluido passa d'um estado a outro seguindo um trajecto não reversivel.

Sejam p_0, v_0, U_0, a pressão especifica, o volume especifico e a energia interna por unidade de peso no reservatorio; p_1, v_1, U_1, as quantidades correspondentes no tubo d'escoamento.

No espaço circumjacente ao orificio de passagem o regimen é variavel, pois que os valores p_0, v_0, U_0, não podem transformar-se repentinamente em p_1, v_1, U_1.

Cada unidade de massa dispende n'esse espaço a energia:

$$-\int_{v_0}^{v_1} pdv = U_1 - U_0$$

se não houver absorpção nem transmissão de calor.

Escrevendo que a variação da energia interna é egual ao trabalho realisado pelas forças externas, menos a variação da força viva do movimento visivel, teremos

$$U_1 - U_0 = \frac{\omega_1^2}{2g} - \frac{\omega_0^2}{2g} + p_1 v_1 - p_0 v_0 = -\int_{v_0}^{v_1} pdv \qquad (105),$$

onde ω_1 e ω_0 designam as velocidades no reservatorio e no tubo d'escoamento.

37. Se applicarmos esta equação ao estudo do escoamento d'um liquido, podemos considerar nulla a variação da energia interna. A expressão (105) toma a fórma conhecida

$$\frac{\omega_1}{2g} = (p_1 - p_2)\, v \qquad (106),$$

suppondo nulla a velocidade no reservatorio.

38. Os problemas a que vamos applicar a equação (105) differem bastante do caso theorico que imaginámos *. Suppozemos que a pressão era p_1 no plano do orificio e que o fluido se escoava ao longo d'um tubo cuja secção era egual á secção do orificio. Ordinariamente, porém, o orificio abre para um reservatorio onde consideramos a pressão constante. Se o fluido é um gaz ou um vapor o jacto expande-se a partir do orificio, decrescendo a velocidade rapidamente. Á diminuição de força viva sensivel, deve corresponder um augmento correspondente de força viva dos movimentos moleculares. A velocidade d'escoamento é diminuida pelas resistencias; o trabalho interno augmenta uma certa quantidade e a força viva do movimento visivel diminue uma quantidade egual. A pressão externa é mais pequena juncto do orificio do que a uma certa distancia. A differença é comtudo insignificante porque se approximarmos do orificio um pendulo este é attrahido pela veia fluida com muito pouca energia. Introduzindo na formula o valor da pressão no segundo reservatorio devemos assim obter o valor da velocidade a uma certa distancia do orificio, distancia que podemos suppor muito pequena.

Limitar-nos-hemos a estas considerações accrescentando que não obstante os defeitos indicados, a formula (105) dá resultados sufficientemente exactos para serem tomados em consideração.

---

* Zeuner, *Theoria mechanica do calor*. — Traducção franceza de Arnthal e Cazin. — Paris 1869.

IX

39. Differenciando a equação (105) e suppondo que a relação entre a secção do reservatorio e a secção do orificio d'escoamento é tal que a velocidade no reservatorio póde considerar-se nulla, teremos

$$d\left(\frac{\omega_1^2}{2g}\right) = -vdp \qquad (107).$$

Applicando esta equação ao escoamento dos gazes perfeitos, vem

$$d\left(\frac{\omega_1^2}{2g}\right) = -\mathrm{E}\mathrm{C}_p d\mathrm{T}$$

onde C_p designa o calor especifico dos gazes sob pressão constante.

Integrando, vem

$$\mathrm{A}\frac{\omega_1^2}{2g} = (\mathrm{C}_p \mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_1) \qquad (108)$$

onde T_0 e T_1 designam as temperaturas no interior do primeiro reservatorio e no plano do orificio e notando que a transformação é adiabatica, teremos

$$\omega_{,} = \sqrt{2g\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p ET_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]},$$

onde T_1 designa a temperatura no reservatorio, e γ a relação

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma.$$

Se o orificio d'escoamento abrir para um segundo reservatorio onde a pressão seja constante, o gaz volta ao repouso depois de percorrer um pequeno caminho. Seja T_1 a temperatura do gaz quando cessa o movimento. O trabalho que corresponde á velocidade ω transforma-se em calor; portanto o gaz volta ao repouso absorvendo sob pressão constante uma quantidade de energia egual a $A\frac{\omega^2}{2g}$. Teremos pois

$$A\frac{\omega^2}{2g} = \left(\frac{dQ}{dv}\right)_p (T'_1 - T_1),$$

e a comparação d'esta expressão com (108) dá

$$T_1 = T_0$$

o que mostra que a temperatura depois da expansão é egual á temperatura inicial. No plano do orificio ha um abaixamento de temperatura.

40. Convem introduzir uma correcção importante. Quando as particulas de gaz atravessam o orificio d'escoamento ha sempre producção de calor em consequencia do attrito. A verdadeira velocidade ω_e é, pois, menor do que a velocidade que calculámos. Façamos

$$\frac{\omega_e}{\omega} = \varphi \qquad (110).$$

Esta fracção é designada sob o nome de coefficiente de velocidade. A quantidade de trabalho S transformada em calor será

$$S = \frac{\omega^2 - \omega_e^2}{2g} = (1 - \varphi^2)\frac{\omega^2}{2g} \qquad (111).$$

Como as particulas da veia fluida são muito moveis, a fracção de S absorvida pelas paredes do reservatorio, é muito pequena.

Podemos pois dizer que no escoamento dos gazes as resistencias produzem uma diminuição da força viva do movimento visivel e um augmento de trabalho interno. A somma d'estas duas quantidades permanece sensivelmente constante.

O peso de gaz π que durante a unidade de tempo passa no orificio é dada pela formula

$$\pi = \alpha \varphi s \omega,$$

onde s é a secção do orificio e α o coefficiente de contracção da veia fluida. O producto $\alpha\varphi$ é designado sob o nome de coefficiente de escoamento.

41. Consideremos dois reservatorios A e B communicando entre si por meio d'um tubo de calibre muito pequeno munido d'uma torneira. Supponhamos que os recipientes A e B estão cheios d'um mesmo gaz em circumstancias differentes. Estudemos o phenomeno que se produz quando abrimos o orificio de communicação. Seja V_1 o volume de A, V_2 o volume de B. Sejam p_0, v_0, π_0, T_0, a força elastica, o volume especifico, o peso e a temperatura de gaz que existe em A no principio da operação; p_1, v_1, π_1, T_1 as quantidades correspondentes no reservatorio B.

Se tivermos $p_1 < p_0$ o gaz começa a escoar-se de A para B. Quando tiver passado um certo peso π de gaz, o peso de gaz em A será $\pi_y = \pi_0 - \pi$ e as quantidades p, v, T, tomarão uns certos valores p_x, v_x, T_x. O peso de gaz em B será $\pi_y = \pi_1 + \pi$; sejam p_y, v_y e T_y os valores de p, v e T que lhe correspondem.

Fechemos o orificio de communicação no momento em que A tiver perdido o peso π de gaz, e determinemos os valores de p_x, v_x, T_x, p_y, v_y, T_y, quando o equilibrio se tiver restabelecido.

Supponhamos a transformação adiabatica. Teremos, equação (65)

$$p_x = p_0 \left(\frac{V_0 - \pi v_0}{V_1}\right)^\gamma = \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma \tag{112}$$

onde γ é a relação entre o calor especifico do gaz sob pressão constante, e o calor especifico sob volume constante.

De (112) e (66) deduz-se

$$T_x = T_1 \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^{\gamma - 1} \tag{113}.$$

O valor de v_x obtem-se immediatamente

$$v_x = \frac{\pi_0 v_0}{\pi_1 - \pi} \tag{114}.$$

O trabalho L_0 consumido em A durante o escoamento do peso π, será

$$\begin{aligned} L_0 &= \int_{v_x = v_1}^{v_x} \pi_x p_x \, dv_x \\ &= \int^x - \frac{p_0 v_0}{\pi_0^{\gamma-1}} \pi_x^{\gamma-1} \, d\pi_x \\ &= \pi_0 \frac{p_0 v_0}{\gamma} \left[1 - \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma\right] \\ &= \pi_0 \frac{v_0 (p_0 - p_x)}{\gamma} \end{aligned} \tag{115}.$$

Determinemos os valores de p_y, v_y; T_y.

A energia total é a mesma no principio e no decurso da operação. Teremos, pois, equação (64):

$$U(\pi_0+\pi_1)+EC_v(\pi_0 T_0+\pi_1 T_1)$$

$$=U(\pi_x+\pi_y)+EC_v(\pi_x T_x+\pi_y T_y).$$

D'aqui deduz-se

$$\pi_1 T_1+\pi_2 T_2=\pi_x T_x+\pi_y T_y$$

ou

$$\pi_0 v_0 p_0+\pi_1 v_1 p_1=\pi_x v_x p_x+\pi_y v_y p_y$$

$$=\pi_0 v_0 p_0 \frac{p_x}{p_0}+\pi_1 v_1 p_1 \frac{p_y}{p_1}.$$

Portanto, será

$$p_y=p_1\left\{1+\frac{\pi_0 T_0}{\pi_1 T_1}\left[1-\left(1-\frac{\pi}{\pi_1}\right)^\gamma\right]\right\} \qquad (116).$$

O valor de T_y obtem-se com facilidade

$$T_y=\frac{\pi_1 v_1 p_y}{\alpha p' v'(\pi_1+\pi)}$$

$$=\frac{\pi_1 T_1}{\pi_1+\pi}\frac{p_y}{p_1}=\frac{\pi_1 T_1}{\pi_1+\pi}+\frac{\pi_0 T_1}{\pi_1+\pi}\left[1-\left(1-\frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma\right] (117)$$

onde v' designa o volume especifico do gaz a zero, sob a pressão $p'=760$, e α o seu coefficiente de compressibilidade.

42. Para conhecer o trabalho que o gaz absorve no reservatorio B basta junctar ao trabalho L_0 ganho sob a pressão p_x, o trabalho que custa a passagem de p_x a p_y. Teremos pois, equações (64) e (66):

$$L_1 = L_0 + C_v T_1 E \int \left[\left(\frac{p_x}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - \left(\frac{p_y}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] d\pi \quad (118).$$

Introduzindo n'esta formula os valores de p_x e p_y e integrando entre os limites 0 e π, vem o valor do trabalho procurado expresso em uma serie. É pois conveniente fazer a integração separadamente em cada caso particular.

Logo que a pressão p_x seja egual a p_y não póde haver mais passagem de fluido. Designando por π_2 o peso de gaz perdido pelo reservatorio A n'esse momento, as equações (112) e (116) dão:

$$p_1 \left(1 - \frac{\pi_2}{\pi_0}\right)^\gamma = p_2 \left\{ 1 + \frac{\pi_0 T_0}{\pi_1 T_1} \left[1 - \left(1 - \frac{\pi_2}{\pi_1}\right)^\gamma \right] \right\} \quad (119),$$

e como temos

$$\frac{\pi_0 T_0}{\pi_1 T_1} = \frac{V_0 p_0}{V_1 p_1},$$

resolvendo (119) em ordem a π_2, vem

$$\pi_2 = \pi_0 \left[1 - \left(\frac{V_0 p_0 + V_1 p_1}{(V_0 + V_1) p_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right] \quad (120).$$

Se as capacidades dos reservatorios forem sufficientemente grandes o movimento da veia fluida circumscreve-se ao tubo de escoamento e a dois pequenos espaços infundibuliformes que ficam em continuação a esse tubo. Portanto, n'este caso, podemos suppor que o equilibrio existe nos dois reservatorios mesmo durante o escoamento, e as formulas que encontrámos para p_x, p_y, T_x e T_y dão a lei das variações das tensões e das temperaturas durante a passagem do gaz.

Combinando (108) com (66) vem

$$A\omega^2 = \left(\frac{dQ}{dv}\right)_p T_0 \left[\left(\frac{p_x}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - \left(\frac{p_y}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \quad (121).$$

Se quizermos ter a velocidade do escoamento em funcção do peso do fluido perdido pelo reservatorio A, as equações (112), (116) e (121) dão

$$\frac{\omega^2}{2g} = E\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p \left[\left(1-\frac{\pi}{\pi_0}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left\{1 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\pi_0 T_0}{\pi_1 T_1}\left[1-\left(1-\frac{\pi}{\pi_0}\right)^{\gamma}\right]\right\}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \quad (122).$$

Para applicar estas formulas ao escoamento d'uma certa quantidade d'ar d'um reservatorio para a atmosphera basta suppor que o reservatorio B tem uma capacidade infinita, e contem um peso infinito d'ar.

*

43. Se o reservatorio B estivesse vasio no principio da experiencia as formulas (112), (113) e (117) davam

$$p_x = p_y = p_0 \left(\frac{\pi_0 - \pi_1}{\pi_0}\right) = p_0 \frac{V_0}{V_0 + V_1} \qquad (123)$$

$$T_x = T_0 \left(\frac{V_1}{V_0 + V_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \qquad (124)$$

$$T_y = T_0 \frac{1 - \dfrac{V_0}{V_0 + V_1}}{1 - \left(\dfrac{V_0}{V_0 + V_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}} \qquad (125).$$

Portanto na experiencia conhecida de Joule relativa á energia interna dos gazes, a temperatura final no recipiente onde o gaz soffre a compressão é inferior á temperatura T_0. A temperatura final no recipiente primitivamente vasio é, pelo contrario, superior á temperatura T_0.

44. Supponhamos que o recipiente B contem um certo peso de ar rarefeito, á temperatura T_1 e submettido a uma pressão p_1. Façamos communicar esse reservatorio com a atmosphera, durante um pequenissimo espaço de tempo. Determinemos o estado do ar dentro do recipiente depois de fechado o tubo de communicação, admittindo que a transformação foi isentropica.

O problema fica resolvido fazendo nas formulas antecedentes $V_0 = \infty$, $\pi_0 = \infty$. Notemos, porém, que a expressão

$$\pi_0 T_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma\right]$$

que entra em quasi todas as formulas toma uma fórma indeterminada quando suppomos $\pi_0 = \infty$. O verdadeiro valor d'esta expressão encontra-se facilmente se desinvolvermos em serie o termo

$$\left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma,$$

antes de introduzirmos o valor actual de π_0.

Teremos, assim:

$$\pi_0 T_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma\right]$$

$$= \pi_0 T_0 \left\{1 - \left[1 - \gamma \frac{\pi}{\pi_0} + \frac{\gamma(\gamma - 1)}{1.2} \left(\frac{\pi}{\pi_0}\right)^2 \ldots\right]\right\}$$

$$= \gamma \pi T_0 - \frac{\gamma(\gamma - 1)}{1.2} \frac{\pi^2}{\pi_0} T_0 + \ldots.$$

Fazendo $\pi_0 = \infty$ vem

$$\pi_0 T_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\pi}{\pi_0}\right)^\gamma\right] = \gamma \pi T_0.$$

Introduzindo este valor em (116) e (125), vem

$$p_y = p_1\left(1 - \frac{\gamma\pi T_0}{\pi_1 T_1}\right) \qquad (126)$$

$$T_y = \frac{\pi_1 T_1 + \gamma\pi T_0}{\pi_1 + \pi} \qquad (127).$$

Da mesma fórma de (118) resulta, por uma serie de transformações faceis:

$$L_1 = \alpha p' v' T_0 + EcT_0 \int \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} + \frac{\gamma\pi v_0}{V_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] d\pi \qquad (128).$$

Tomando o integral entre os limites 0 e π, dá

$$L_1 = \frac{V_1 p_1}{\gamma - 1}\left\{\frac{\gamma\pi v_0}{V_1} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2\gamma - 1}\left[\left(\frac{p_1}{p_0} + \frac{\gamma\pi v_0}{V_1}\right)^{\frac{2\gamma-1}{\gamma}} - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{2\gamma-1}{\gamma}}\right]\right\} \qquad (129).$$

A formula (122) transforma-se em:

$$\frac{\omega^2}{2g} = E\gamma c T_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} + \frac{\gamma\pi v_0}{V_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \qquad (130).$$

X

45. Consideremos o caso em que o fluido em movimento é uma mistura de liquido e de vapor.

Introduzindo em (105) o valor da variação da energia interna dado pela formula (91), vem

$$\frac{\omega_1^2}{2g}-\frac{\omega_0^2}{2g}=\mathrm{E}L_1\pi_1-\mathrm{E}L_0\pi_0+\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}_1}\mathrm{E}h'+(\beta'-\beta)\frac{dp}{d\mathrm{T}}d\mathrm{T} \qquad (131).$$

Como a transformação é adiabatica, teremos tambem

$$\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}_1}\frac{h'}{\mathrm{T}}d\mathrm{T}+\frac{L_1\pi_1}{\mathrm{T}_1}-\frac{L_0\pi_0}{\mathrm{T}_0}=0 \qquad (132).$$

Se for dado o estado do fluido em uma das extremidades do tubo, isto é, x_0, T_0, a velocidade ω_1 e a pressão p_1; a formula (132) permitte calcular x_1 e em seguida a formula (131) permitte calcular a velocidade de sahida.

Substituindo h' por C, notando que o volume especifico do liquido é quasi constante e suppondo o reservatorio sufficientemente grande para podermos considerar nulla a velocidade ω_1, teremos as formulas approximadas

$$\frac{\omega_0}{2g} + L_0\pi_0 + \beta p + CT_0 = L_1\pi_1 + \beta p_1 + CT_1 \qquad (133)$$

$$\frac{L\pi_1}{T_1} = \frac{L_0\pi_0}{T_0} + c\,l\,\frac{T_0}{T_1} \qquad (134).$$

Seja π o peso de fluido que atravessa por segundo uma secção s qualquer do tubo de escoamento, v_1 o volume especifico da mistura no tubo; β_1 e β'_1 os volumes especificos do liquido e do vapor correspondentes a v_1; teremos

$$\pi = \frac{s\,\omega_1}{v_1} = \frac{s\,\omega_1}{x_1(\beta'_1 - \beta_1) + \beta_1} \qquad (135).$$

Appliquemos estas formulas a um exemplo numerico. Supponhamos que um reservatorio de grandes dimensões contem vapor d'agua saturante e secco, á temperatura de 152° e sob a pressão normal de 5^{atm}; e que este vapor se escoa para a atmosphera por um tubo de descarga de calibre muito pequeno. Como p_1 é n'este caso egual a 1^{atm} será $t_1 = 100^0$. Introduzindo estas condições nas formulas precedentes, vem

$$x_1 = 0{,}91 \qquad \omega_2 = 734^m \qquad \pi = 489{,}38\,s.$$

Houve pois uma condensação parcial. O vapor que primitivamente estava saturado e secco, escoa-se no estado de mistura, com uma grande velocidade. Se augmentasse a pressão no recipiente, augmentaria tambem a quantidade de vapor condensado.

Se M e N designarem o peso de vapor e o peso de liquido que sahem do orificio na unidade de tempo, teremos

$$M = \pi x_1 = 444,90 \text{ s}$$

$$N = (1 - x_1)\,\pi = 44.48 \text{ s.}$$

O orificio sendo supposto circular, deve ter um diametro egual a $5^{cent},102$ para que se escoe um kilogramma de fluido por segundo.

Se o tubo d'escoamento fosse diaphano notariamos d'uma extremidade á outra do tubo um nevoeiro denso. O calor posto em liberdade pela condensação é transformado em força viva do movimento sensivel. Á sahida do orificio o jacto de vapor toma o aspecto da parte inferior da chamma d'uma vela. Distingue-se na parte interna do jacto um pequeno cone de côr escura com o vertice voltado para o exterior. Na região circumjacente a este cone o jacto é diaphano e tem uma côr azulada. O cone interno de côr escura é formado por uma mistura d'agua e de vapor; a parte azulada e diaphana contem vapor com uma força elastica maior do que a correspondente ao seu maximo de densidade. A força viva de impulsão transforma-se assim de novo em energia calorifica e a uma certa distancia do orificio o jacto torna-se perfeitamente limpido alargando-se em fórma de cone. Podemos introduzir a mão na veia fluida a uma pequena distancia do orificio mesmo quando o escoamento se faz a uma pressão muito elevada; mas se tentarmos tocar o cone interno sentiremos uma sensação de calor insupportavel, o que prova que n'este ponto existe uma certa quantidade de vapor condensado.

Para applicarmos as formulas antecedentes ao estudo do escoamento da agua quente submettida a uma pressão egual á tensão maxima do seu vapor relativa á temperatura T_0, sem subtracção nem addição de calor, basta egualar a zero a quantidade especifica x_0 de vapor. Obteremos assim alguns resultados importantes que vamos enunciar resumidamente.

A agua que sahe por um orificio praticado em um ponto da caldeira coberto de liquido vem sempre misturada com vapor formado durante o trajecto para o o orificio. O peso do vapor é tanto maior quanto a pressão na caldeira é mais elevada. O peso total π de fluido que se escoa pelo orificio é quasi constante para as differentes pressões até 14^{atm}; sob a pressão de 2^{atm}, π é egual a 1094,6 s; sob a pressão de 14^{atm}, π é egual a 1129,6 s. Resolvendo o problema pelas formulas ordinarias da hydraulica, encontravamos que se a pressão interna variasse de 4^{atm} a 12^{atm} a quantidade π de fluido escoado augmentava de 2466,3 s a 4722,6 s. Estas grandes differenças explicam-se pela presença do vapor no orificio.

CAPITULO III

Temperatura critica

I. 46. Lei d'ANDREWS — 47. Hypothese de JAMES THOMSON. — 48-50. Influencia dos nucleos nos phenomenos de vaporisação e condensação. — II. 51. Theorema de CLAUSIUS. — III. 52-54. Equações das linhas isothermicas. — IV. 55-56. Formula geral proposta por CLAUSIUS.

I

46. Comprimindo * gradualmente um gaz sem que a temperatura varie, a condensação manifesta-se sob uma pressão determinada. A pressão permanece constante até á liquefação completa. Desde esse momento, a augmentos consideraveis de pressão correspondem diminuições de volume insignificantes. Considerando as

---

* CLAUSIUS. *Sur la manière dont se comporte l'acide carbonique en ce qui concerne la pression, le volume et la température. Annales de Chimie et de Physique,* cinquième série, tome XXX.

CLAUSIUS. *Determination théorique de la tension de vapeur saturée, du volume spécifique de cette vapeur et de celui du liquide. Annales,* cinquième série, tome XXX.

AMAGAT. *Sur la compressibilité des gaz sous des fortes pressions. Annales,* cinquième série, tome XXII.

SARRAU. *Sur la compressibilité des gaz. Comptes rendus,* tome XCIV.

AMAGAT. *Sur la relation* $\varphi(v, p, t) = 0$ *relative aux gaz, et sur la loi de dilatation de ces corps sous volume constant. Comptes rendus,* tome XCIV.

BRIOT. *Théorie mécanique de la chaleur.*

MAXWEL. *Theory of Heat.*

pressões como ordenadas e os volumes como abscisas as isothermicas representativas do phenomeno, que vamos estudando, tem um traçado discontinuo semelhante a MAEN (fig. 1). A parte da curva correspondente ao phenomeno da condensação é rectilinea e parallela ao eixo dos volumes. O arco EN que se refere ao estado de vapor puro approxima-se d'um ramo d'hyperbole equilatera tendo por asymptotas os eixos coordenados. O estado liquido da substancia é representado pela linha MA, quasi parallela ao eixo das pressões.

Andrews observou a compressibilidade do acido carbonico a diversas temperaturas, sob pressões medidas com um manometro d'ar comprimido, graduado segundo a lei de Mariotte. N'estas experiencias considera-se a pressão de 100 atmospheras quando o volume d'ar é reduzido á centesima parte do volume occupado á mesma temperatura quando a pressão é d'uma atmosphera. O valor absoluto da pressão tem uma importancia muito pequena, sob o ponto de vista dos resultados da experiencia. Andrews traçando a serie de linhas isothermicas MAEN, $M'A'E'N'$, $M''A''E''N''$.... que correspondem a temperaturas de mais em mais elevadas deduziu uma lei physica notavel. O logar dos pontos A, A', A'', que se referem ao estado liquido sob a pressão normal de vaporisação, fórma uma linha L que se eleva affastando-se um pouco do eixo das pressões. O logar dos pontos E, E', E'' que se referem ao estado de vapor saturante normal, fórma uma linha V que se eleva approximando-se rapidamente do eixo das pressões.

As partes rectilineas AE, A'E', A''E''.... relativas á condensação do vapor diminuem de extensão á medida que a temperatura cresce. É pois provavel que as duas linhas *L* e *V* se encontrem em um ponto A_1, onde sejam tangentes á isothermica M_1A_1 E_1N_1 correspondente á temperatura t_1. As isothermicas relativas a temperaturas superiores a t_1, são continuas e tendem para a fórma hyperbolica, que convem aos gazes. A essas temperaturas a liquefação não é possivel e a fórma gazosa conserva-se indefinidamente qualquer que seja a grandeza da pressão ou a diminuição de volume. A temperatura t_1 foi denominada por Andrews, temperatura critica ou ponto critico. O ponto critico do acido carbonico é visinho da isothermica de 31 graus centigrados.

O protoxydo d'azote, o acido chlorydrico, o ammoniaco, o ether e o sulfureto de carbone seguem as mesmas leis de compressão. A cada um d'estes corpos corresponde uma temperatura critica particular. Podemos portanto considerar como perfeitamente geral a lei que Andrews reconheceu no estudo do acido carbonico. Segundo as experiencias de Cagniard-Latour, a temperatura critica da agua seria 412°. Para o oxygeno, azote, hydrogeno, essa temperatura limite seria, pelo contrario muito baixa; talvez inferior a — 100. Cailletet conseguiu liquefazer estes gazes produzindo um grande resfriamento por meio d'uma expansão rapida.

47. Se considerarmos a linha isothermica MAEN notaremos que nos pontos A e E a elasticidade soffre uma variação discontinua. Esta discontinuidade provém sem duvida de que a parte rectilinea AE se refere não a um estado homogeneo como MA ou EN, mas a uma mistura de liquido e de vapor. James Thomson suppoz que os dois ramos da curva podiam ser ligados por meio da linha sinuosa ABCDE (fig. 2), representando este traçado a passagem gradual do estado gazoso ao estado liquido, se durante a transformação a massa total do corpo permanecesse constantemente homogenea. Este modo de conceber o phenomeno é admissivel theoricamente. Praticamente não é realisavel, porque contem uma serie d'estados incompativeis com um equilibrio estavel, como é facil de ver.

Tiremos as tangentes horisontaes BP_1, DP_3 pelos pontos minimo B e maximo D da curva de Thomson. Sob uma pressão intermediaria OP_2, o corpo sendo supposto homogeneo offerece tres estados d'equilibrio. O estado liquido L, o estado de vapor V, e o estado intermediario I. Supponhamos o corpo em livre communicação calorifica com o ambiente que está á temperatura t e á pressão $p_1 = OP_2$.

O estado I é instavel, porque se o volume do corpo augmentasse um pouco sobre a isothermica IB, a força expansiva interna excedia a pressão externa p_2, e o corpo abandonado a si mesmo continuava a dilatar-se afastando-se cada vez mais da posição I. Da mesma fórma, se o volume diminuisse um pouco, a força elastica interna tornando-se menor do que a pressão externa, o volume continuava a diminuir e o ponto figurativo desviava-se tambem cada vez mais da posição d'equilibrio. Pelo contrario os estados L e V são manifestamente estaveis.

48. A concepção da isothermica theorica permitte fazer entrar na regra geral alguns phenomenos considerados como excepções. Consideremos o arco EN. Quando o vapor não está em contacto com gota alguma de liquido podemos augmentar successivamente a pressão até a egualarmos a OP_3, mantendo sempre o ponto figurativo sobre a isothermica *t*, sem que haja condensação parcial. Em qualquer ponto K da curva EN o vapor está a uma temperatura *t*, inferior á temperatura normal de liquefação que corresponde á pressão OP'_2; mas, se por qualquer causa se formar uma gota liquida de dimensões convenientes, estabelecer-se-ha immediatamente um novo estado d'equilibrio caracterisado pelo ponto K que agora representa uma mistura de vapor e de liquido a uma temperatura t_2 superior a *t*. A quantidade de vapor condensado será proporcional a E_2K.

49. Consideremos actualmente o arco AB. Quando o liquido não está em contacto com bolha alguma de vapor, podemos diminuir successivamente a pressão até a egualarmos a OP_1, mantendo sempre o ponto figurativo sobre a isothermica *t*, sem que haja vaporisação parcial. Em qualquer ponto L da curva AB o liquido está a uma temperatura *t* superior á temperatura normal de vaporisação que corresponde á pressão OP_2; mas, se por qualquer causa se formar uma bolha de vapor, estabelece-se immediatamente um novo estado de equilibrio caracterisado pelo ponto L que agora representa uma mistura de liquido e de vapor a uma temperatura t_1 inferior á temperatura t. A quantidade de liquido vaporisado será proporcional a A_1L.

50. Consideremos um liquido de densidade ρ, terminado por uma superficie plana e submettido a uma pressão externa H. Á distancia h da superficie livre a pressão p_1 será

$$p_1 = H + h\rho.$$

Supponhamos que no seio da massa liquida, á profundidade h é gerada uma bolha de vapor. Para que esse nucleo gazoso possa subsistir é necessario que a força elastica f do vapor formado possa vencer a pressão p_1 e a tensão capillar p_2 da camada liquida d'espessura muito pequena que immediatamente o envolve. Podemos considerar a superficie da bolha approximadamente espherica. Suppondo os dois raios de curvatura eguaes na formula de Laplace, teremos para cada hemispherio

$$\frac{2A}{R}$$

onde A é um coefficiente que varía com os diversos liquidos, teremos, pois,

$$p_2=\frac{4A}{R}.$$

Portanto para que o nucleo de vapor possa subsistir é necessario que seja

$$p_1+p_2=\frac{4A}{R}+h\rho+H\leqq f$$

ou

$$f-\frac{4A}{R}\geqq h\rho+H.$$

A egualdade ficará satisfeita se fôr

$$R_1=\frac{4A}{f-h-H} \tag{136}$$

o que nos mostra que se apparecer alguma bolha de vapor de raio inferior a R_1, será

$$f<p_1+p_2$$

portanto o vapor condensar-se-ha e a bolha desapparece. Concebemos assim como um liquido póde ser elevado a uma temperatura superior á sua temperatura normal

*

de ebullição sem que esse phenomeno se manifeste. Mas se por uma causa qualquer apparecer uma bolha de vapor de raio superior a R_1, esta bolha augmenta rapidamente e a vaporisação manifesta-se abundantemente no seio da massa liquida.

Analogamente podemos explicar alguns phenomenos de identica natureza. Quando um certo espaço tem em suspensão gotas d'agua de differentes dimensões, vemos que as mais pequenas tem uma tendencia a evaporar-se e as maiores a augmentarem de volume, até que se estabeleça um estado de equilibrio em que todas as gotas tenham o mesmo diametro. Pequenissimas quantidades de pó introduzidas em atmospheras carregadas de vapor podem ser os germens d'uma condensação abundante.

II

51. Thomson deduziu a fórma das isothermicas theoricas relativas ás temperaturas inferiores á temperatura critica da fórma das curvas determinadas por Andrews para as temperaturas superiores a essa temperatura limite. Não procurou porém a origem da fórma particular que offerecem as curvas de pressão, nem a expressão analytica que as representa. Clausius, partindo da segunda equação fundamental da Thermodynamica, demonstrou que a curva ABCDE tem de satisfazer a uma relação particular.

Entre os dois estados do corpo que correspondem aos pontos A e E, existem dois caminhos differentes pelos quaes o corpo póde passar d'um d'estes estados ao outro. Sobre cada um d'estes caminhos a passagem póde effectuar-se tanto na direcção de E para A como na direcção de A para E e em circumstancias identicas. Os dois trajectos devem pois ser considerados como reversiveis.

O cyclo AEDCBA é fechado isothermico e reversivel. Se tomarmos o integral $\int \frac{dQ}{T}$ em toda a extensão do cyclo, teremos

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

e como a temperatura é constante podemos escrever

$$\int dQ = 0.$$

Segue-se d'aqui que o trabalho externo positivo realisado sobre o percurso total do cyclo deve ser compensado pelo trabalho externo negativo. A area CDE representa a energia consumida com o trabalho externo; a area ABC representa a energia absorvida pelo corpo durante a transformação. Teremos pois

$$\text{area CDE} + \text{area ABC} = \int dQ = 0$$

e portanto

$$\text{area CDE} = \text{area ABC} \qquad (137).$$

Quando a curva theorica das pressões é dada, esta propriedade serve tambem para determinar a posição da linha horizontal que corresponde realmente ao phenomeno da vaporisação e da condensação.

Clausius reuniu as considerações precedentes no seguinte theorema: O trabalho externo effectuado na vaporisação d'um liquido é egual ao trabalho que seria necessario effectuar para obtermos o mesmo augmento de volume se a pressão variasse segundo a isothermica theorica; a força elastica do vapor no seu maximo de densidade é determinada por essa condição.

III

52. É sabido que a relação entre o volume d'uma certa massa de gaz, a pressão e a temperatura, é expressa approximadamente pela formula

$$pv = RT \tag{138}$$

onde p representa a pressão, v o volume e T a temperatura absoluta; R é uma constante que depende da natureza do gaz.

Rankine, Hirn e Recknagel, anteriormente á publicação das memorias classicas de Andrews, tentaram representar por meio d'uma equação mais geral a relação que existe entre as quantidades a que se refere a formula precedente.

Rankine (1854) propoz a equação

$$pv = RT - \frac{c}{Tv} \tag{139}$$

onde c representa uma constante.

HIRN (1865) fez notar que, admittindo mesmo não existirem acções reciprocas entre as moleculas gazosas, os fluidos aeriformes não podiam seguir a lei de MARIOTTE e GAY LUSSAC porque a parte variavel do volume não é o volume total do gaz; mas este diminuido do volume dos atomos. Nos casos em que não poderem ser despresadas as acções reciprocas das moleculas, HIRN juncta á pressão externa uma força que denomina pressão interna ou cohesão.

A expressão geral proposta por HIRN é a seguinte

$$(p+r)(v-\psi)=\mathrm{RT} \tag{140}$$

onde r designa a pressão interna e ψ a somma dos volumes dos atomos.

Em um trabalho, posterior ás primeiras observações de ANDREWS, VAN DER WAALS (1873) admitte, fundando-se em considerações theoricas, que a pressão interna é inversamente proporcional ao quadrado do volume occupado pelo corpo. A formula proposta por VAN DER WAALS é a seguinte

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=\mathrm{RT} \tag{141}$$

onde a, b e R são constantes.

As curvas de pressão desenhadas por meio da equação precedente offerecem um aspecto semelhante ao das isothermicas construidas por ANDREWS e completadas por THOMSON. Comtudo a formula de VAN DER WAALS não satisfaz sob o ponto de vista da concordancia numerica, o que é devido, em parte, a algumas circumstancias faceis d'apreciar: a hypothese de que a pressão interna é inversamente proporcional ao quadrado do volume occupado pelo corpo não póde ser considerada exacta para pequenos volumes especificos; o valor de b varía quando o volume é inferior a 0,0046; finalmente a quantidade que representa a attracção mutua das moleculas deve suppor-se que augmenta quando a temperatura diminue, contrariamente ao que admitte VAN DER WAALS.

53. CLAUSIUS representa a pressão interna por uma quantidade inversamente proporcional a um producto de dois factores, de que um é a temperatura absoluta; o outro factor é o quadrado da somma de dois termos, o volume e uma quantidade constante. A formula proposta por CLAUSIUS é

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2} \qquad (142)$$

ondo R, α, c e β são constantes.

O eminente physico verificou que esta relação representa com muita exactidão as observações antigas e recentes de ANDREWS sobre o acido carbonico. Exprimindo as pressões em kilogrammas por metro quadrado de superficie, os volumes em metros cubicos; e se suppozermos o peso d'acido carbonico egual a 1^{kil}, as constantes tem os seguintes valores

$$R = 19,273$$

$$c = 555,3$$

$$\alpha = 0,000426$$

$$\beta = 0,000494.$$

Calculando por meio da equação de Clausius a isothermica do acido carbonico á temperatura de $13°,1$ obtemos uma curva cuja fórma vai indicada na (fig. 3). N'esta curva verifica-se a condição que demonstrámos no paragrapho 5.

54. Sarrau determinando convenientemente os valores das constantes comparou a formula (142) com o resultado das experiencias d'Amagat sobre o hydrogeno, azote, oxygeno, formene, acido carbonico e etylena. N'estas experiencias a temperatura varía de 15° a 100° e a pressão de 25^{mm} a 320^{mm} de mercurio.

No ponto critico a funcção p deve satisfazer ás duas condições $\frac{dp}{dv} = 0$, $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Junctando estas condições á relação (142) obtemos tres expressões que dão os seguintes valores de v, T, p correspondentes ao ponto critico

$$\left.\begin{aligned} v_c &= 3\alpha + 2\beta,\ T_c = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k}{R}\right)^{\frac{1}{2}} (\alpha+\beta)^{-\frac{1}{2}}, \\ p_c &= 6^{-\frac{3}{2}} (kR)^{\frac{1}{2}} (\alpha+\beta)^{-\frac{3}{2}} \end{aligned}\right\} \quad (143).$$

Sarrau reconheceu que a formula de Clausius representa as experiencias d'Amagat com uma exactidão sufficiente. Os * valores calculados para a temperatura e pressão critica do oxygeno, um anno antes das experiencias de Wroblewski e Olszewski concordam sensivelmente com as determinações effectuadas por estes dois physicos.

As figuras 4 e 5 representam as isothermicas da etylena e acido carbonico segundo as experiencias d'Amagat.

---

* Moutier, *Termodynamique.*

IV

55. A relação indicada por Clausius para o acido carbonico póde, como acabamos de mostrar, ser applicavel a alguns outros corpos, mudando simplesmente os valores das constantes. Mas se quizermos applicar a mesma formula a certos vapores, taes como o vapor d'agua, não obtemos resultados satisfactorios.

Clausius generalisou a equação (142) de modo a ser applicavel a todas as substancias. A nova equação tem a fórma

$$\frac{p}{RT}=\frac{1}{v-\alpha}-\frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta(v+\beta)^2} \tag{144}$$

onde θ representa uma funcção da temperatura que para $T=0$ tem o valor zero, e no ponto critico tem o valor 1; mas que em qualquer outra circumstancia supporemos por emquanto desconhecida.

Sejam: P a tensão do vapor saturado, B′ e B os volumes especificos do vapor no seu maximo de densidade e do liquido submettido á pressão P. Como a equação (144) deve ter logar para o liquido e para o vapor saturado, teremos

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{B - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\theta(B + \beta)^2} \tag{145}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{B' - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\theta(B' + \beta)^2} \tag{146}.$$

Escrevendo que o trabalho externo effectuado na vaporisação d'um liquido é egual ao trabalho que seria necessario effectuar para obtermos o mesmo augmento de volume, se a pressão variasse segundo a isothermica theorica, teremos

$$P(B' - B) = \int_B^{B'} pdv.$$

Substituindo p pelo seu valor tirado de (144), integrando e dividindo por TR, vem

$$\frac{P}{RT}(s - B) = l\frac{B' - \alpha}{B - \alpha} - 27(\alpha + \beta) - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\theta}\left(\frac{1}{B + \beta} - \frac{1}{B' + \beta}\right) \tag{147}.$$

Fazendo para abreviar

$$\pi = \frac{P}{RT},\ \gamma = \alpha + \beta,\ w = B - \alpha,\ W = B' - \alpha,$$

as equações (144), (145) e (146) tomam a seguinte fórma

$$\pi = \frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\theta(w+\gamma)^2} \tag{148}$$

$$\pi = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\theta(W+\gamma)^2} \tag{149}$$

$$\pi(W - w) = l\frac{W}{w} - \frac{27\gamma}{8\theta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right) \tag{150}.$$

Estas equações determinam os valores π, w e W, que correspondem a cada valor de θ; mas para exprimir directamente aquellas quantidades em funcção de θ somos levados a tractar uma equação transcendente que não sabemos resolver. CLAUSIUS, á imitação de PLANCK, evita essa difficuldade pelo emprego d'uma variavel auxiliar h. Pondo

$$h = l\frac{W}{w},$$

π, w e W podem ser expressas directamente em funcção de h como é facil de ver.

De (148) e (149), tira-se

$$\frac{27\gamma}{8\theta} = \frac{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)} \tag{151}.$$

Introduzindo este valor em (148), teremos

$$\pi=\frac{1}{W+w+2\gamma}\left(1-\frac{\gamma^2}{Ww}\right) \qquad (152).$$

Em virtude de (150), (151) e (152), teremos

$$h=(1-e^{-h})\frac{2w+\gamma(1+e^{-h})}{\omega(1+e^{-h})+2\gamma e^{-h}} \qquad (153)$$

e portanto

$$\omega=\gamma\frac{1-2he^{-h}-e^{-2h}}{h-2+(h+2)e^{-h}} \qquad (154)$$

$$W=\omega e^{-h}=\gamma e^{-h}\frac{1-2he^{-h}-e^{-2h}}{h-2+(h+2)e^{-h}} \qquad (155).$$

Introduzindo estes valores em (152) vem

$$\pi=\frac{e^{-h}\left[h-2+(h+2)e^{-h}\right]\left[(1-e^{-h})^2-h^2e^{-h}\right]}{\gamma(1-e^{-h})(1-2he^{-h}-e^{-2h})^2} \qquad (156).$$

Resolvendo a equação (151) em ordem a θ, teremos, attendendo a (154) e (155)

$$\theta=\frac{27}{8}\frac{\left[h-2+(h+2)e^{-h}\right](1-2he^{-h}-e^{-2h})^2}{(1-e^{-h})(h-1+e^{-h})^2(1-e^{-h}-he^{-h})^2} \qquad (157).$$

Esta equação permitte calcular o valor de θ que corresponde a um valor determinado de h; e inversamente, por meio d'um methodo d'approximação, póde servir para determinar o valor de h que corresponde a um valor determinado de θ.

Clausius desenvolvendo h em uma serie ordenada segundo as potencias crescentes d'uma certa quantidade $x = \sqrt{1-\theta}$, encontrou

$$h = 6x + 3,24x^2 + 2,8801716x^5 + 2,885628x^7 + \ldots.$$

Servindo-se d'esta serie, calculou Clausius uma tabella que contem os valores de θ de centesima em centesima, e dá os valores correspondentes de h. Os valores h correspondentes aos maiores valores de x foram deduzidos directamente de (157). Depois de calculado o quadro dos valores de h, não offerece difficuldade a construcção de tabellas analogas para π, W e ω.

56. Não determinámos até aqui a fórma da funcção que designámos por θ; Clausius prefere a seguinte

$$\theta^{-1} = a\mathrm{T}^{-n} - b \tag{158}$$

onde a, b e n são constantes que para as differentes substancias tem valores differentes.

Introduzindo o valor de θ na equação (144), podemos escrever abreviadamente:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2} \qquad (159)$$

onde A e B são novas constantes.

Clausius mostrou que a formula precedente dá para as tensões dos vapores d'agua e ether numeros que concordam com a observação.

As formulas que acabámos de estudar são de importancia primaria em Thermodynamica. Somos, assim, levados á resolução d'um novo e importante problema: estabelecer uma relação entre o volume d'um corpo, a temperatura, e a pressão, que seja independente do estado physico d'esse corpo.

CAPITULO IV

Machina a vapor

I. 57-59. Injector Giffard. — II. 60-62. Coefficiente economico da machina a vapor. — 63. Envolucro Watt. — III. 64. Equações praticas. — 65. Indicador Watt. — 66. Resultados experimentaes.

I

57. Consideremos * o apparelho representado na fig. 7. O cylindro A contem uma mistura de vapor e d'agua, á temperatura T_1 sob a pressão p_1; a percentagem de vapor é u_1. O reservatorio C contem agua fria á temperatura T'_0, sob a pressão atmospherica p_0. Supporemos que o vapor se escoa do cylindro A sob a pressão constante p_1, e que o nivel do liquido é mantido no reservatorio C a uma altura constante H. O vapor condensa-se em D ao contacto da agua fria; o calor desenvolvido na condensação transforma-se em força viva de translação, e um jacto liquido composto d'agua fria e de vapor condensado entra no tubo S e é conduzido a um segundo cylindro B onde impelle um embolo sobre o qual actua uma pressão egual a p_2; a temperatura T_2 existente em B é egual á temperatura normal do vapor saturante sob a pressão p_2. Sejam: U_1 a energia in-

---

* Zeuner.

terna por unidade de peso da mistura contida em A, U_2, U_0 as quantidades analogas em B e C; π_0 o peso da mistura que se escoa de A na unidade tempo; v_0, v_1, v_2 os volumes especificos relativos ao estado do fluido em cada um dos tres recipientes. A variação da energia é egual ao trabalho das pressões augmentado de π_0 H, teremos pois:

$$\frac{\pi_0}{\pi_1} = \frac{E(U_1 - U_2) + p_1 v_1 - p_2 v_2}{E(U_2 - U_1) + p_2 v_2 - p_0 v_0 - H} \qquad (160).$$

A formula (91) dá:

$$E(U_1 - U_2) = EL_1 \pi_1 - p_1 v_1 + p_2 v_2 - \int_{T_1}^{T_2} \left(Eh' + \beta \frac{dp}{dT} \right) dT.$$

Seja T_0 a temperatura normal d'ebullição sob a pressão p_0, C_p o calor especifico do liquido sob pressão constante, teremos

$$E(U_2 - U_0) = E\int_{T'_0}^{T_0} C_p dT - p_2 v_2 + p_0 v_0 + \int_{T_0}^{T_2} \left(h' + \beta \frac{dp}{dT} \right) dT.$$

Introduzindo estes valores em (150), vem

$$\frac{\pi_0}{\pi_1} = \frac{EL_1 x_1 - \int_{T_1}^{T_2} \left(Eh' + \beta \frac{dp}{dT} \right) dT}{E\int_{T'_0}^{T_0} C_p dT + \int_{T_0}^{T_2} \left(Eh' + \beta \frac{dp}{dT} \right) dT - H} \qquad (161).$$

No injector Giffard a superficie do liquido contido em C, está a um nivel inferior ao do tubo d'escoamento; a agua fria d'alimentação é portanto aspirada e o termo H deve ser tomado negativamente. O injector alimenta, ordinariamente, a caldeira que lhe fornece o vapor. Fazendo na expressão precedente $H = -H$, $p_1 = p_2$, $T_2 = T_1$ e notando que o coefficiente de compressibilidade dos liquidos é muito pequeno, teremos approximadamente

$$\frac{\pi_0}{\pi_1} = \frac{L_1 x_1}{C_p (T_1 - T'_0) + A[\beta (p_1 - p_0) + H]} \qquad (162).$$

O jacto de vapor que sahe do tubo produz o effeito d'uma bomba aspirante e premente; levanta a agua de C á altura H, introduzindo-a em seguida na caldeira.

O termo $A[(H + \beta (p_1 - p_0)]$ póde ser despresado sem erro sensivel. Concluimos d'aqui que a altura d'aspiração H influe extremamente pouco sobre o valor da relação $\frac{\pi_0}{\pi_1}$.

58. Seja T'_2 a temperatura a que a agua do injector penetra na caldeira. Obtem-se sem difficuldade

$$\frac{\pi_0}{\pi_1} = \frac{L_1 x_1 + C_p (T_1 - T'_2)}{C_p (T'_2 - T_0) + A[\beta (p_1 - p_0) + H]} \qquad (163);$$

O peso do vapor $\pi_1 x_1$ exige para se formar uma quantidade de calor $\pi_1 x_1 L_1$. O injector introduz na caldeira uma quantidade d'agua $\pi_0 + \pi_1$ á temperatura T'_2, esta agua é em seguida elevada á temperatura $T_2 = T_1$ para acabar o cyclo; a quantidade total de calor despendida por segundo na alimentação da machina será pois:

$$Q_1 = \pi_1 x_1 L_1 + (\pi_1 + \pi_0)(C_p T_1 - C_p T_2)$$

e, portanto, teremos

$$Q_1 = \pi_0 \{C_p T_1 - C_p T_0 + A[H + \beta(p_1 - p_0)]\} \qquad (164).$$

Esta formula conduz ás seguintes conclusões. A quantidade de calor despendida na alimentação, depende do peso π_0, da pressão e da temperatura da caldeira, da temperatura T_0, e da altura H; não depende, porém, nem da quantidade de vapor que o injector absorve; nem da temperatura T'_2, nem das dimensões das diversas peças do apparelho.

59. Consideremos actualmente uma bomba d'injecção de effeito simples, e supponhamos que o eixo do cylindro é horizontal e coincide com o eixo do tubo do injector. Se o curso do embolo dura um segundo, haverá π_0 kilogrammas d'agua elevados á altura H durante a aspiração. O embolo introduz a agua na caldeira vencendo a pressão constante p_1. O trabalho total será:

$$\pi_0 [H + \beta(p_1 - p_0)].$$

Para elevar em seguida a agua da temperatura T_0 á temperatura da caldeira, é necessaria uma quantidade de calor

$$Q_1 = \pi_0 (C_p T_1 - C_p T_0) \qquad (165).$$

Portanto, theoricamente, o injector Giffard e a bomba d'alimentação exigem o mesmo consumo de calor. Praticamente, na alimentação da machina a vapor, é preferivel o injector Giffard, porque n'este ultimo apparelho quasi podemos considerar nullos os attritos, e temos sómente a attender ás perdas de calor produzidas pelo resfriamento externo. Para obter effeitos exclusivamente mechanicos, taes como elevar agua d'um nivel a outro sem attendermos á elevação de temperatura, o emprego do injector tem manifestas desvantagens.

II

60. Consideremos a unidade de peso d'um liquido, á temperatura T_2, e sob a pressão correspondente p_2, contida em um cylindro fechado por um embolo movel. Pondo este cylindro em communicação com um fóco calorifico até que esteja vaporisada uma certa porção x_2 de liquido, haverá uma absorpção Q_2 de energia calorifica dada pela formula:

$$Q_2 = L_2 x_2.$$

Façamos que se opere uma expansão adiabatica até á temperatura T_1, comprimindo em seguida a mistura sob a temperatura constante T_1. Sejam x_1 e x' as fracções de vapor que existem no principio e no fim da compressão isothermica; Q_1 a quantidade de calor cedida pelo refrigerante. Teremos

$$Q_1 = L_1 (x_1 - x').$$

O valor de x_1 é dado pela formula (89)

$$x_1 = \frac{T_1}{L_1}\left[\frac{L_2 x_2}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{h'}{T}\right] dT \qquad (166).$$

Supponhamos que a compressão foi levada a um ponto tal que a mistura póde voltar ao estado liquido inicial, seguindo uma transformação adiabatica; teremos

$$x' = \frac{T_1}{L_1}\int_{T_1}^{T} \frac{h'}{T} dT \qquad (167)$$

$$Q_1 = L_2 x_2 \frac{T_1}{T_2}.$$

Comprimindo finalmente a mistura até que todo o vapor esteja reduzido ao estado liquido, á pressão p_2 e á temperatura T_2, teremos nas quatro phases da operação effectuado um trabalho S dado pela formula

$$S = \frac{Q_1}{AT_2}(T_2 - T_1) \qquad (168).$$

S representa, evidentemente, o trabalho maximo que a unidade de peso de vapor póde effectuar entre as duas temperaturas limites T_2 e T_1. Nas machinas a vapor não póde ser realisado o cyclo perfeito que acabamos de descrever; a formula antecedente permitte avaliar o grau de perfeição d'estes motores.

61. Consideremos actualmente um motor a vapor de duplo effeito funccionando entre as temperaturas T_2 e T_1. Supponhamos que a caldeira fornece por cada curso d'embolo a quantidade x_2 de vapor e a quantidade $(1-x_2)$ d'agua vesicular. Seja Q_2 a quantidade total de calor necessaria para elevar a agua alimentar á temperatura T_2, vaporisando a fracção x_2 de liquido; x_1 o peso de vapor no momento em que se abre a gaveta d'abducção; Q_1 a quantidade de calor cedida ao condensador; S a quantidade de calor transformada em trabalho, teremos, suppondo que a expansão é completa, de T_2 a T_1, e que as paredes do cylindro são impermeaveis ao calor:

$$S = L_2 x_2 \frac{T_2 - T_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_0} h' \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT \qquad (169).$$

O coefficiente economico será

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} - \frac{T_1 \int_{T_1}^{T_2} h' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right) dT}{L_2 x_2 + \int_{T_1}^{T_2} h' \, dT} \qquad (170).$$

A imperfeição do cyclo d'esta machina dá pois logar a uma perda de trabalho disponivel. Esta perda é de 5 a 6 por 100 nas machinas de baixa pressão com condensação, e de 6 a 8 por 100 nas machinas de media pressão com condensação; nas machinas sem condensação é mais consideravel; mas se aquecermos previamente a agua d'alimentação com os gazes sahidos do fóco calorifico, cujo calor não é ordinariamente utilisado, a perda de trabalho disponivel é inferior á que dissemos existir nas machinas com condensação.

62. Supponhamos que a expansão é incompleta e sejam T', p', v', a temperatura, a pressão e o volume no fim da expansão; p_1 a pressão correspondente á temperatura T_1. Applicando a formula (γ) do numero (31), obtemos facilmente

$$S = L_2 x_2 \frac{T_2 - T'}{T_2} + (p' - p_1)v' + \int_{T'}^{T_2} h' \left(1 - \frac{T'}{T}\right) dT - \int_{p_1}^{p'} \beta dp \quad (171)$$

Em um motor que funccione com uma caldeira a 150° e um condensador a 50°, suppondo $x_2 = 1$, a perda d'effeito proveniente da expansão ser incompleta é de 25 por 100, se for de 100° a temperatura do vapor quando se abre a gaveta d'abducção. Na pratica a expansão é ordinariamente levada até tres, quatro vezes, e só muito excepcionalmente até dez vezes o volume primitivo. No exemplo indicado a expansão completa corresponderia a 25 vezes o volume primitivo.

63. Watt imaginou a seguinte disposição: cercar o cylindro por um envolucro e fazer passar o vapor, antes da admissão, entre o cylindro e esse envolucro. O corpo de bomba fica então cercado por um envolucro ou camisa de vapor. Adoptando este systema, podemos suppor nulla a formação de liquido que acompanha a expansão, e o valor do trabalho será no caso da expansão ser completa:

$$S = Q_2 - Q_1 = L_2 - L_1 - \int_{T_1}^{T_2} (h - h')\, dT$$

$$= L_2 - L_1 - \int_{T_1}^{T_2} T\, d\left(\frac{L}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{T}\, dT \qquad (171).$$

Applicando esta formula ao exemplo estudado encontramos um augmento de effeito util egual 9 por 100. Um effeito analogo póde ser obtido aproveitando o calor dos gazes emanados do fóco.

III

54. Deduzimos * as equações (168), (169), (170) e (171) suppondo as paredes do cylindro impermeaveis ao calor. Praticamente essa hypothese conduz a erros que podem exceder 30 por 100 do trabalho calculado.

Hirn demonstra da seguinte fórma a grande influencia thermica que as paredes devem exercer.

Durante o periodo d'admissão o vapor que afflue da caldeira condensa-se ao contacto das paredes metallicas, até que estas adquiram a temperatura do vapor. Quando a expansão começa e que, por consequencia, a pressão diminue, o liquido depositado entra vivamente em ebullição, subtrahindo calor ás paredes; e ao mesmo tempo a massa total de vapor soffre uma condensação parcial. Por outra parte é visivel que no meio do cylindro, a temperatura deve ser inferior á das duas regiões extre-

* Hirn, *Remarques relatives a une critique de* Zeuner.
Hirn et Hallauer, *Refutations d'une seconde critique de* Zeuner.

mas, que alternadamente se offerecem ao affluxo de vapor; a quantidade de liquido póde augmentar por esta nova causa. A massa total de vapor durante este periodo depende portanto da grandeza relativa d'estes dois effeitos contrarios: diminue ou augmenta segundo a vaporisação que se effectua sobre as paredes é maior ou mais pequena do que a condensação devida ao augmento de volume, e ao arrefecimento sobre as paredes medias. Quando o embolo chega ao limite do seu curso a pressão baixa instantaneamente, e a agua que n'esse momento estiver sobre as paredes vaporisa-se rapidamente absorvendo calor.

Além da conductibilidade das paredes metallicas, existe uma outra influencia perturbadora de que não podemos apreciar o valor theoricamente: a acção da agua encarcerada no espaço nocivo depois de fechada a gaveta d'abducção.

Uma terceira perda de trabalho provém das resistencias que o vapor tem de vencer no trajecto para o cylindro, d'onde resulta que a pressão media no cylindro, durante a entrada do vapor, é um pouco menor do que a pressão na caldeira. Entre a contra pressão e a pressão externa, isto é, a pressão no condensador, existe tambem uma deseguualdade desvantajosa para o trabalho util. Devemos notar que a atmosphera póde ser considerada como um condensador, onde a pressão é egual a 1^{atm} e a temperatura 100°.

Bastam estas simples considerações para nos mostrar a necessidade de equações praticas que nos permittam fazer entrar em calculo todas as quantidades que podem influir no andamento da machina a vapor. Indicamos em seguida o modo de estabelecer essas equações. Cada um dos quatro periodos successivos — d'admissão, expansão, expulsão e compressão final, tem a sua equação correspondente.

Sejam: π a despesa, por cada curso do embolo, de vapor e d'agua pulverisada; p a pressão e t a temperatura da caldeira; x o peso de vapor contido em um kilogramma do vapor humido que entra no corpo da bomba; λ o calor total do vapor; q a quantidade de calor necessaria para elevar de zero a t um kilogramma d'agua. Em cada curso a quantidade de calor consumida pelo vapor é

$$Q = \pi\lambda = \pi[(q + L + C_p(t_x - t)] \qquad (173)$$

onde t designa a temperatura de saturação e t_x a temperatura a que o fluido é elevado na passagem da caldeira para o cylindro, no caso de empregarmos o vapor não saturado.

Estudemos os phenomenos que tem logar durante a admissão.

Supponhamos que no espaço nocivo, ou antes no espaço que encontra o vapor á sua chegada, existe um peso π_0 de vapor e d'agua em provisão constante no cylindro, á pressão p_0, á temperatura t_0, contendo um peso especifico de vapor x_1; e que no fim da admissão a pressão seja p_1, a temperatura t_1, o peso especifico do vapor x_1. A quantidade de calor que desapparece, em cada curso d'embolo desde o principio até ao fim da admissão será

$$\pi\lambda + \pi_0 (q_0 + x_1 \rho_0) - (\pi + \pi_0)(q_1 + x_1 \rho_1)$$

onde ρ designa a quantidade conhecida sob o nome de calor latente interno do vapor.

Sejam: Q_a o calor cedido ás paredes do cylindro; Q'_v o calor perdido pelas paredes externas; S_a o calor transformado em trabalho durante o periodo d'admissão. Teremos:

$$S_a + Q_a + Q'_v = \pi\lambda + \pi_0 (q_0 + x_0 \rho_0) - (\pi + \pi_0)(q_1 + x_1 \rho_1) \quad \text{(I)}.$$

Examinemos o phenomeno da expansão. Sejam: p_2 a pressão, t_2 a temperatura, x_2 a quantidade especifica de vapor no fim da expansão; S_b o trabalho effectuado expresso em calorias; Q_b a quantidade de calor positiva ou negativa cedida pelas paredes do cylindro ao vapor que se dilata; Q_v'' o calor que durante a expansão é perdido pela radiação externa. Teremos a egualdade

$$S_b \mp Q_b + Q_v'' = (\pi + \pi_0)(q_1 + x_1 \rho_1) - (\pi + \pi_0)(q_1 + x_1 \rho_1) \quad \text{(II)}.$$

Durante a fuga do vapor para o condensador uma certa quantidade de calor Q_c é cedida pelas paredes do cylindro. Seja S_c a quantidade de calor que representa o trabalho d'expulsão; p_3 a pressão correspondente; t_3 a temperatura no principio da compressão; π_i a quantidade d'agua d'injecção por cada curso, t_i a sua temperatura, e t_4 a temperatura da agua de condensação; teremos a egualdade

$$S_c + Q_c = \pi q_4 + \pi_i (q_4 - q_i) + \pi_0 (q_3 + x_3 \rho_3) - (\pi + \pi_0)(q_2 + x_2 \rho_2) \quad \text{(III)}.$$

Resta-nos sómente examinar a compressão. Seja Q_d a quantidade de calor retomado pelas paredes, e S_d o trabalho da compressão expressa em calorias, teremos

$$S_d - Q_d = \pi_0 (q_0 + x_0 \rho_0) - \pi_0 (q_3 + x_3 \rho_3) \quad \text{(IV)}.$$

Regulando convenientemente o jogo das gavetas d'abducção, o vapor sahe para o condensador até ao fim do curso do embolo, sem que os diagrammas marquem compressão alguma perceptivel. A equação correspondente póde portanto, em geral, ser considerada identicamente nulla.

65. Sendo dado um motor em actividade a observação directa permitte conhecer o valor numerico dos espaços nocivos, os volumes gerados pelo embolo durante a admissão e durante a expansão; a pressão na caldeira; a despesa total de vapor e d'agua vesicular por cada curso, bem como a grandeza relativa d'estas duas quantidades; a quantidade π_i d'agua injectada no condensador e a sua temperatura t_i. Os termos q ρ S x, com os seus diversos indices são determinadas por meio dos diagrammas traçados automaticamente pelo indicador Watt. A fig. 6 representa esse indicador.

O cylindro de vapor communica com outro cylindro de pequenas dimensões, dentro do qual se move um embolo. A pressão exercida sobre a face inferior d'este embolo é a pressão do vapor contido no cylindro da machina; a face superior supporta a tensão d'uma mola augmentada pela pressão atmospherica. Os deslocamentos que o embolo indicador soffre em virtude das variações de pressão que se succedem no cylindro da machina são registrados sobre uma folha de papel que se enrola em um cylindro lateral, cujo eixo é parallelo ao eixo do pequeno embolo. Este cylindro recebe o seu movimento da parte do embolo da machina, e por meio d'uma disposição particular recebe uma velocidade proporcional á velocidade d'esse embolo. Os diagrammas traçados por este apparelho representam, pois, as pressões, os volumes e o trabalho realisado nas phases successivas do movimento; as temperaturas correspondentes ás diversas pressões são dadas pelas tabellas da força elastica do vapor saturado.

66. As equações antecedentes podem tomar uma fórma praticamente mais vantajosa.

Sejam: V_0 o volume do espaço nocivo; V_1 o volume da região do cylindro que o embolo percorre durante o periodo d'admissão; V_2 o volume gerado durante a expansão; V_3 o volume existente do lado da face opposta do embolo no momento em que se fecha a gaveta d'abducção; δ os pesos do metro cubico de vapor correspondentes aos quatro periodos indicados pelos indices. Teremos

$$(\pi+\pi_0)\,x_1=(V_0+V_1)\,\delta_1,$$

$$(\pi+\pi_0)\,x_2=(V_0+V_2)\,\delta_2,$$

$$\pi_0\,x_0=(V_0+V_3)\,\delta_0,$$

$$\pi_0\,x_3=V_0\,\delta_3.$$

Introduzindo estes valores em (I), (II), (III) e (IV) vem

$$Q_a+\pi_0\,(q_1-q_0)$$
$$=\pi\,(\lambda-q_1)+\rho_0\,\delta_0\,(V_0+V_3)-\rho_1\,\delta_1\,(V_0+V_1)-S_a-Q_v' \quad \text{(I)}$$

$$\mp Q_b-\pi_0\,(q_1-q_2)$$
$$=\pi\,(q_1-q_2)+\rho_1\,\delta_1\,(V_0+V_1)-\rho_2\,\delta_2\,(V_0+V_2)-S_b-Q_v'' \quad \text{(II)}$$

$$Q_c+\pi_0\,(q_2-q_3)$$
$$=\pi_i\,(q_4-q_i)-\pi\,(q_2-q_4)+\rho_3\,\delta_3\,V_0-\rho_2\,\delta_2(V_0+V_2)-S_c \quad \text{(III)}$$

$$Q_d+\pi_d\,q_3-q_0)=\rho_0\,\delta_0\,(V_0+V_3)-\rho_3\,\delta_3\,V_0+S_d \quad \text{(IV)}.$$

Os termos contidos nos segundos membros d'estas equações podem ser todos determinados experimentalmente, ou por meio de pesagens, ou pelo thermometro, ou pelos diagrammas. Podemos portanto escrever:

$$(Q_a + a\pi_0) = A \qquad (I)$$

$$(\pm Q_b + b\pi_0) = B \qquad (II)$$

$$(Q_c + c\pi_0) = C \qquad (III)$$

$$(Q_d + d\pi_0) = D \qquad (IV)$$

onde A, B, C. D, e a, b, c e d são conhecidos. O estudo pratico d'estas equações leva aos seguintes resultados:

1.° Durante a admissão o vapor cede uma quantidade de calor A, que varía segundo a grandeza da machina entre limites muito afastados. As paredes metallicas absorvem quasi todo ou pelo menos uma grande parte d'esse calor; o restante é cedido á massa d'agua π_0 em provisão constante no cylindro. Segundo Hirn e Hallauer o valor de π_0 é sempre muito pequeno.

2.° Durante a expansão o vapor umas vezes cede e outras recebe calor. No primeiro caso a acção das paredes é sempre relativamente grande, no segundo é quasi exclusiva.

3.° No periodo d'expulsão, o cylindro cede ao vapor uma quantidade de calor $(Q_c + c\pi_0)$. As paredes metallicas representam n'esse phenomeno o principal papel. O valor de C póde até certo ponto servir para avaliar o valor industrial d'uma machina.

FIM.

INDICE

CAPITULO I

Movimento calorifico

CAPITULO II

Coefficientes thermicos

CAPITULO III

Temperatura critica

CAPITULO IV

Machina a vapor

Fig. 1.

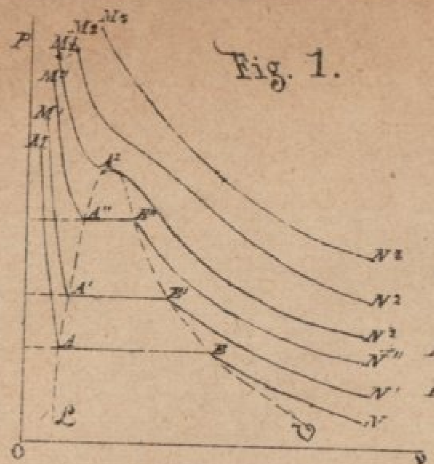


Fig. 2

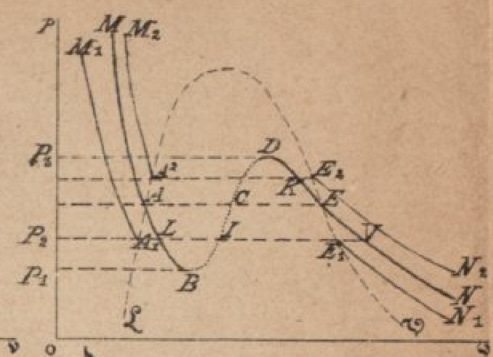


Fig. 3.

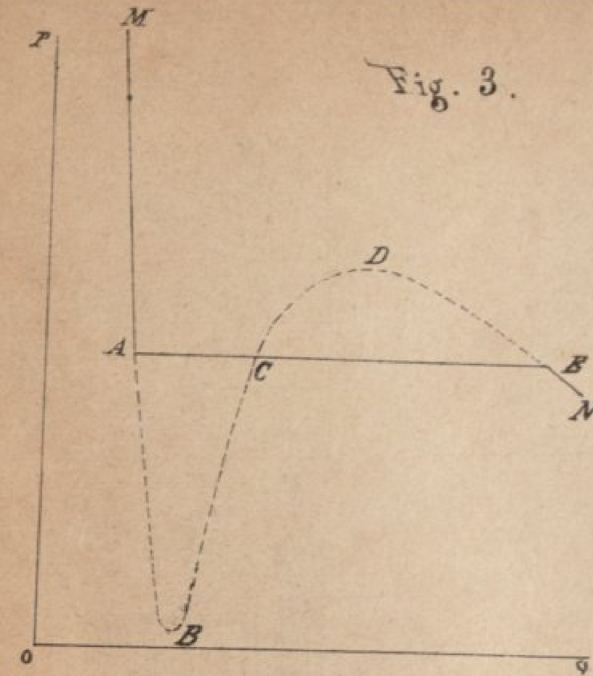


Fig. 6.

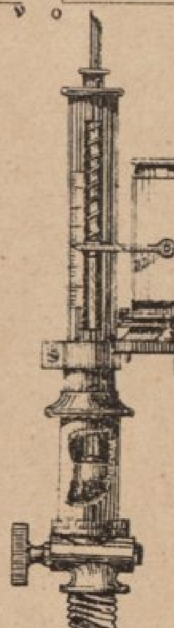


Fig. 7.

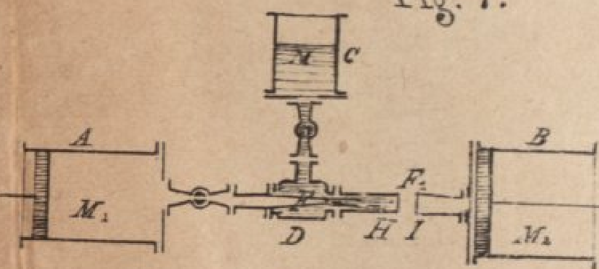


Fig. 4.

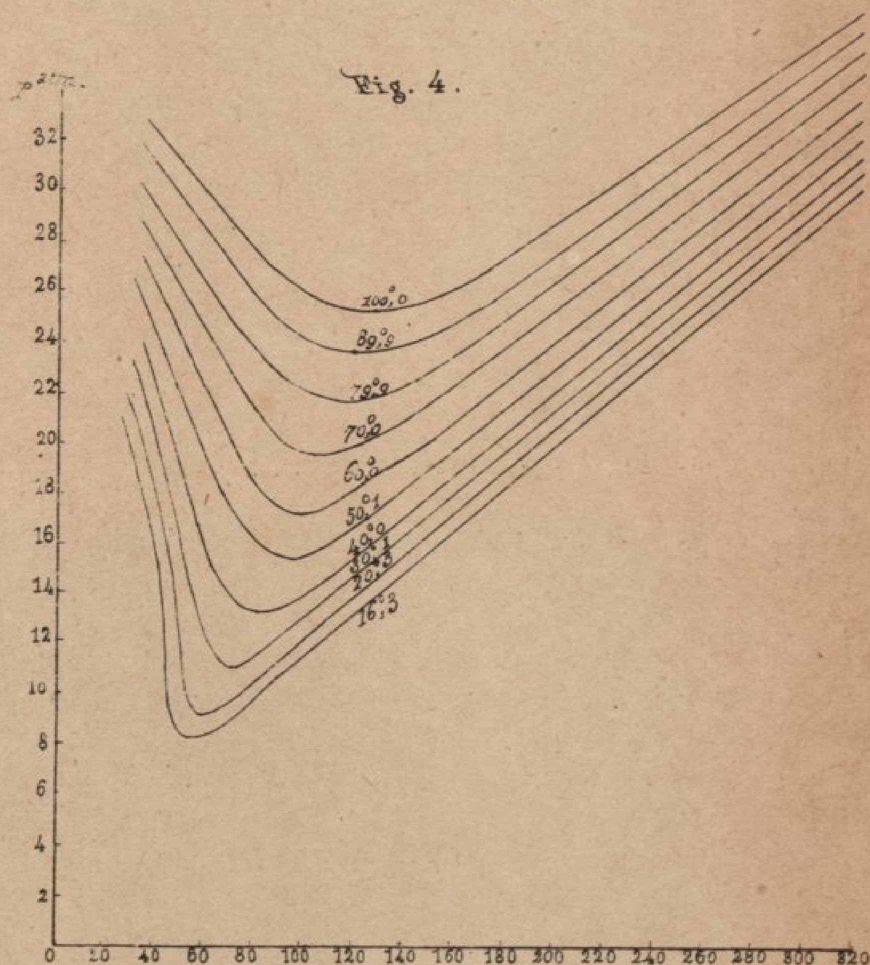
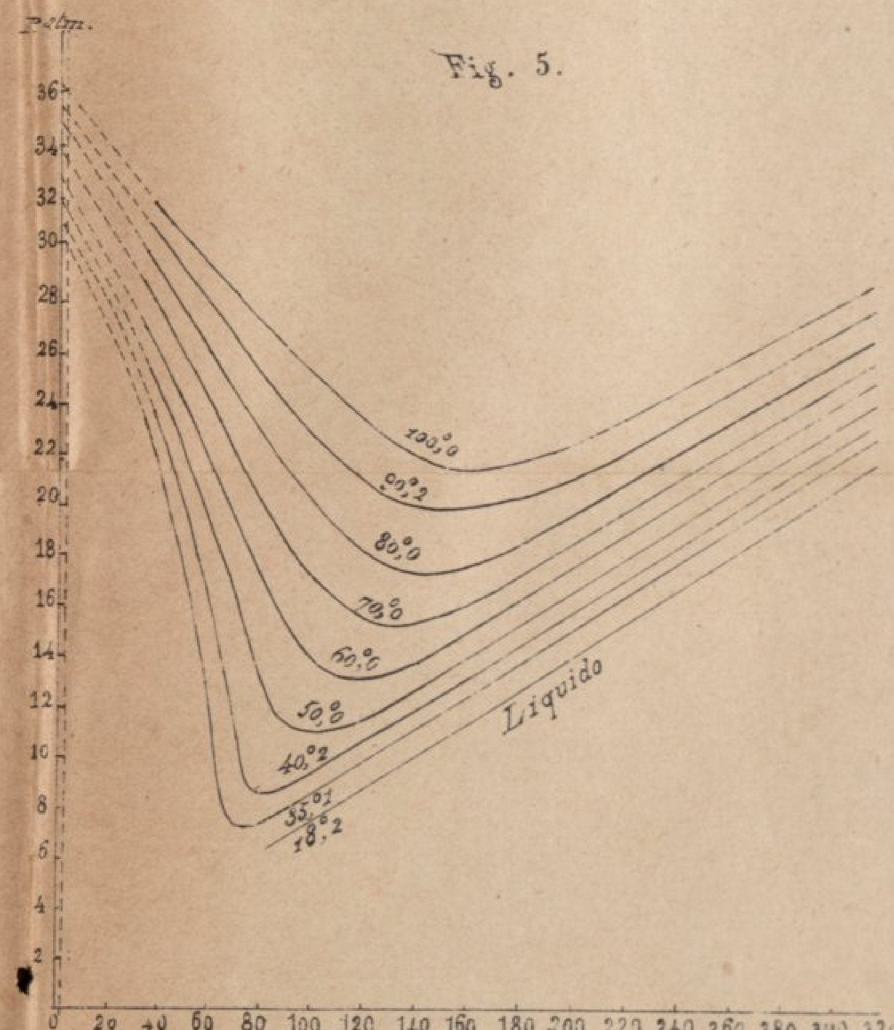


Fig. 5.



Lith. Marco de Pirra 4.

1886

LACERDA - DISSERTAÇÃO INAUGURAL

PHILOSOPHIA