

Sala 5  
Gab. -  
Est. 56  
Tab. 19  
N.º 54

Sala 5  
Gab. -  
Est. 56  
Tab. 19  
N.º 54

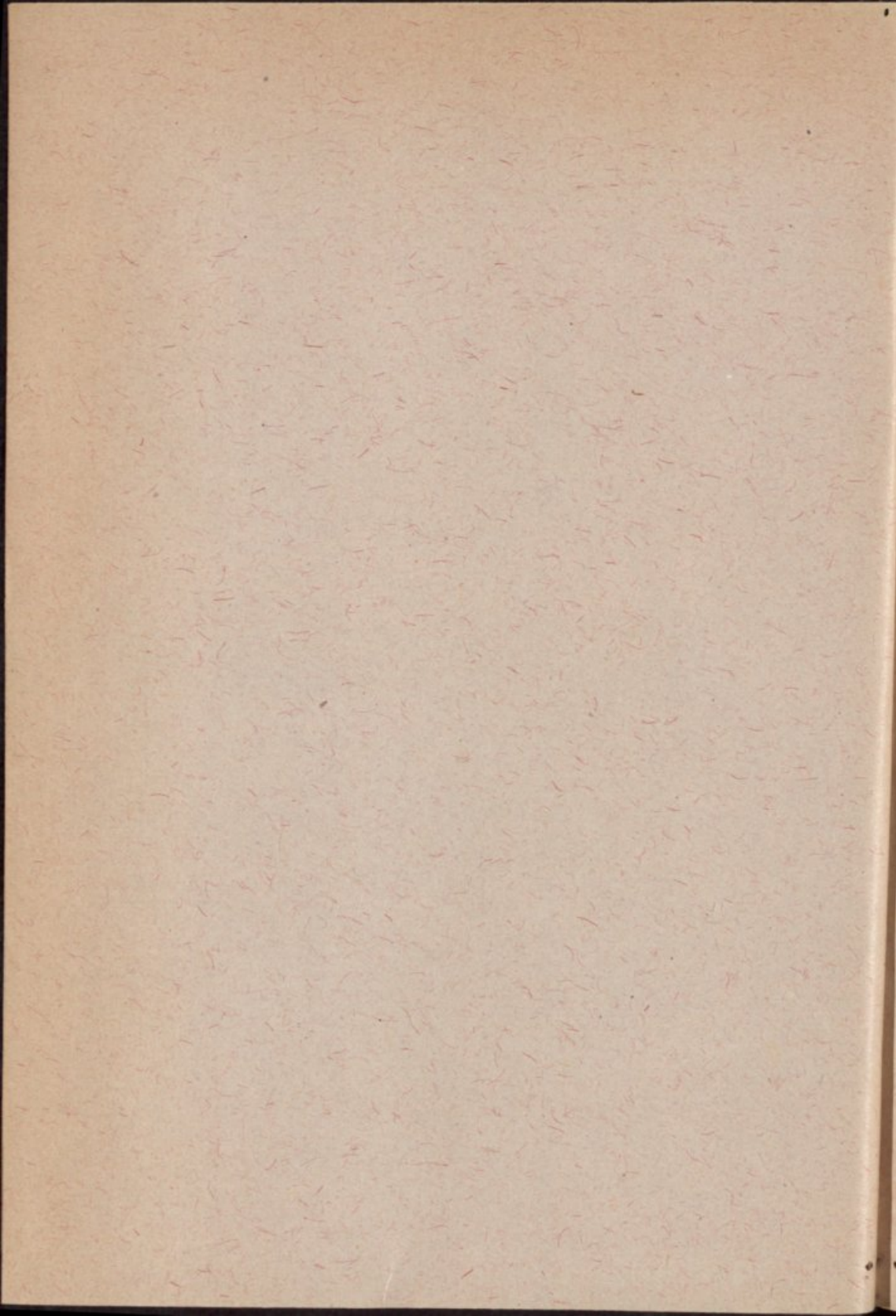


UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
Biblioteca Geral



1301500261

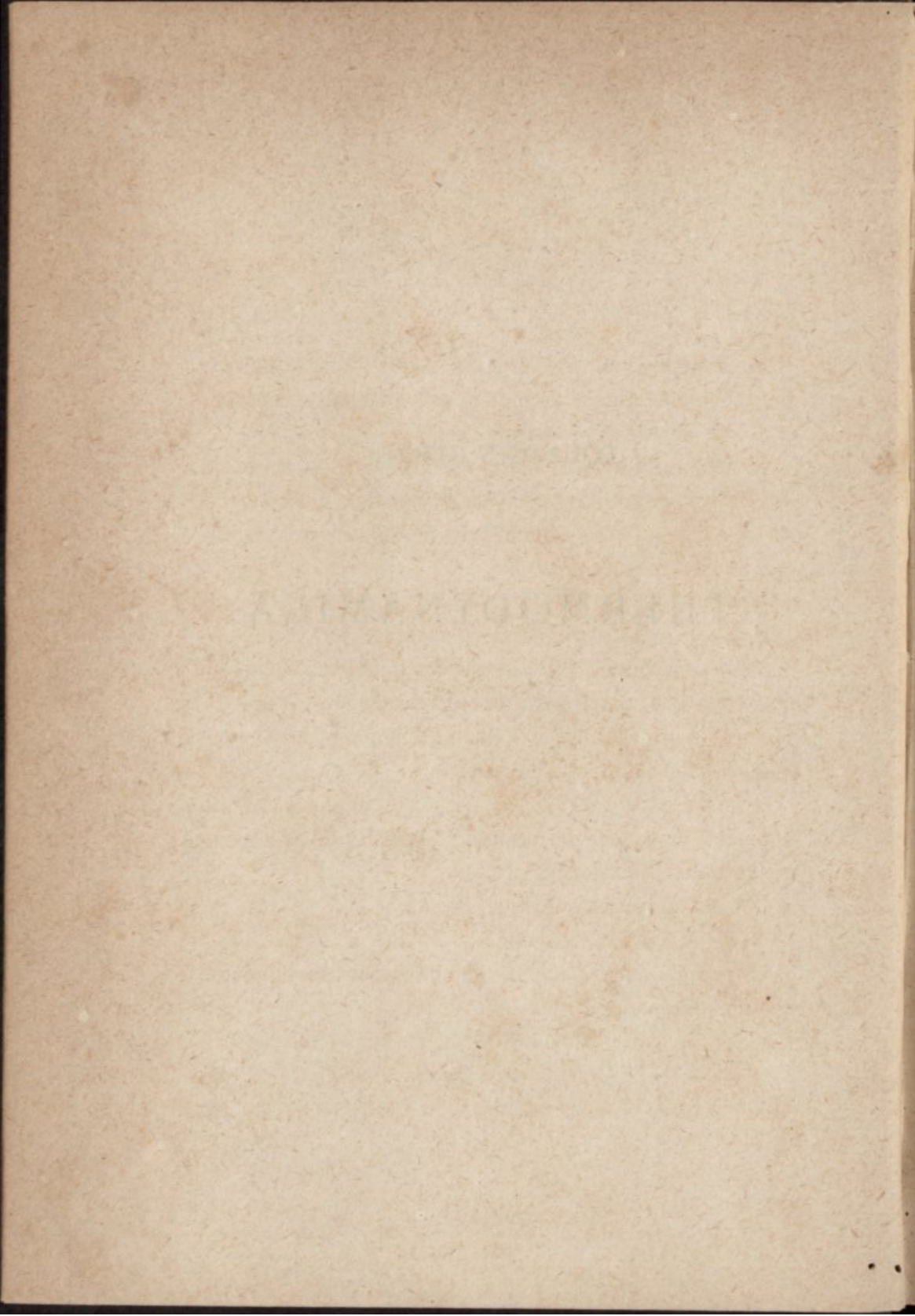
b24489906



EQUAÇÕES GERAES

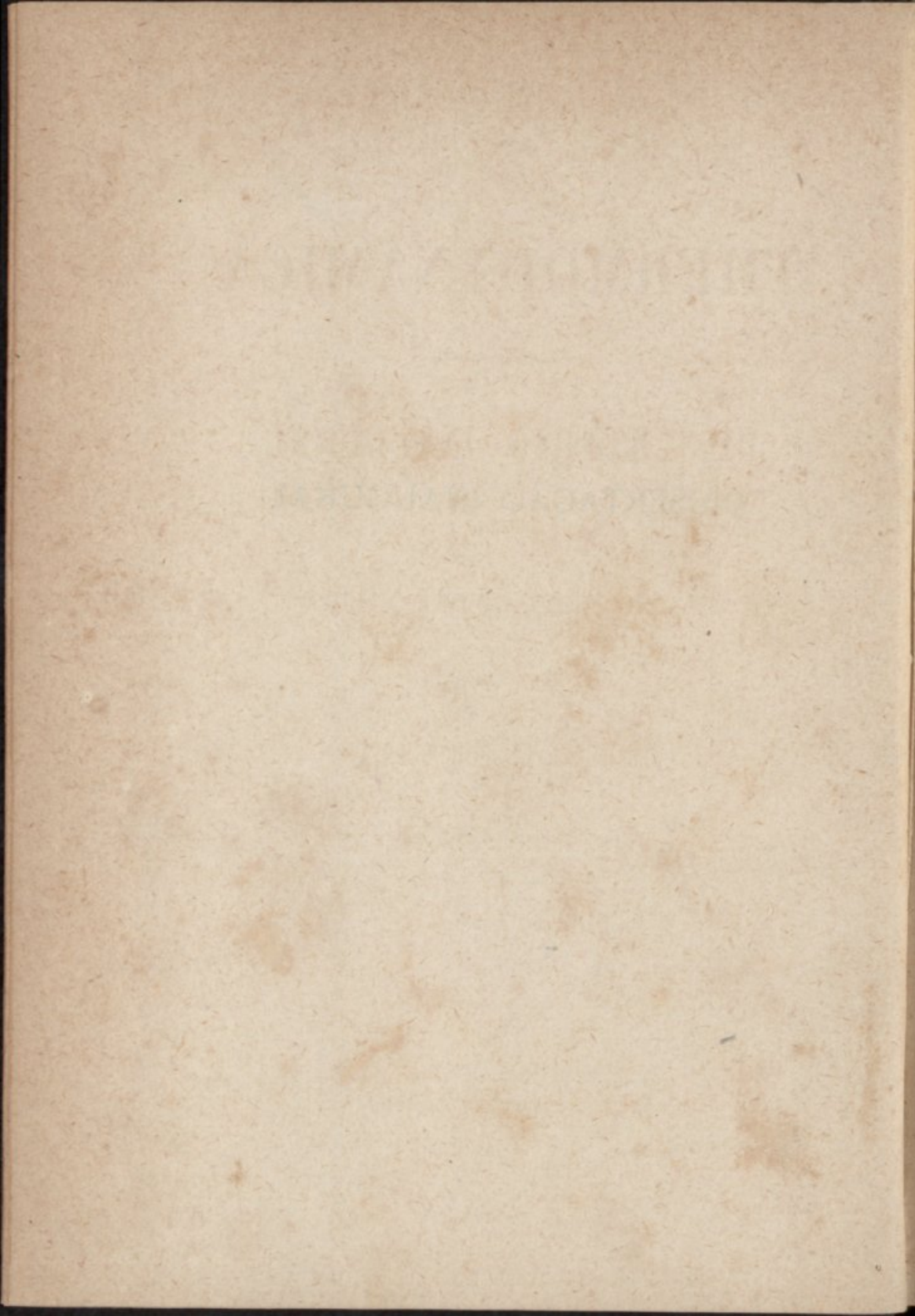
DA

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.*

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

BY

JOHN BURNET

LONDON

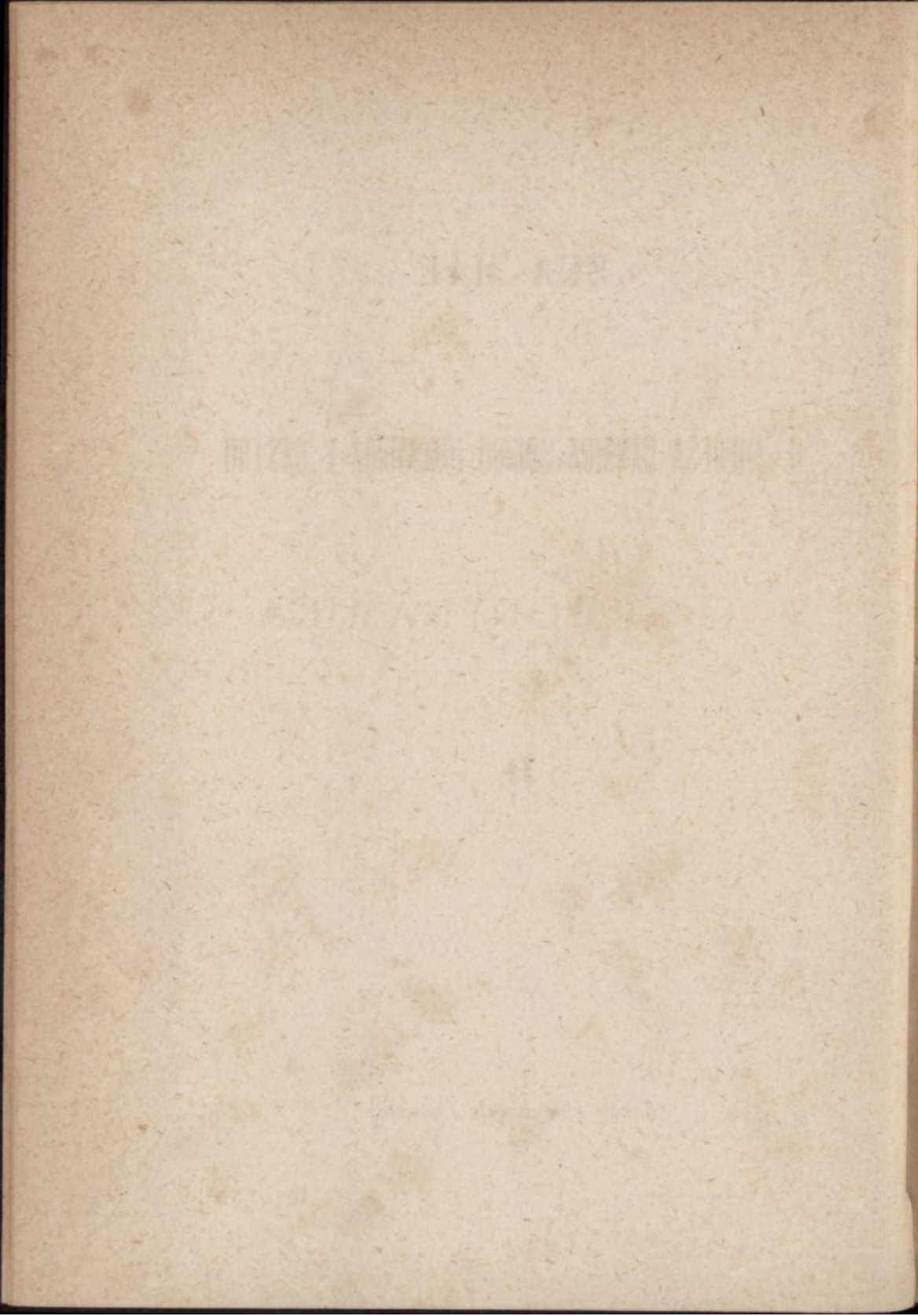
A.

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 igual 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;

$A dW$  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:

$$dQ = dU + A dW, \quad (A)$$

$$dQ = T d\mu, \quad (B)$$

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

O primeiro principio permite 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 permite 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).

\* \* \*

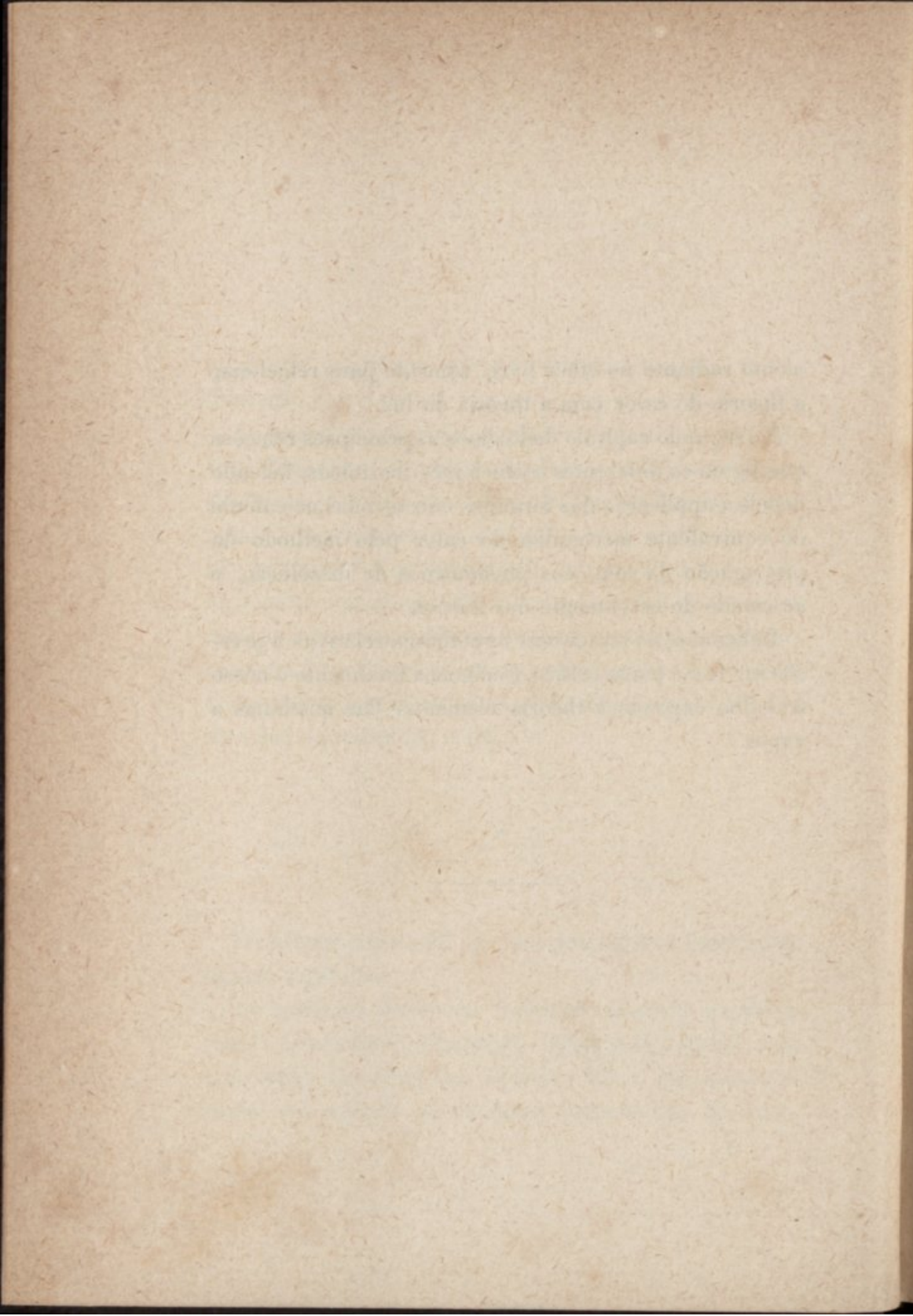
Dividimos a materia, que nos propozemos tractar, em quatro capitulos.

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 movi-

mento 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 coefficients 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.

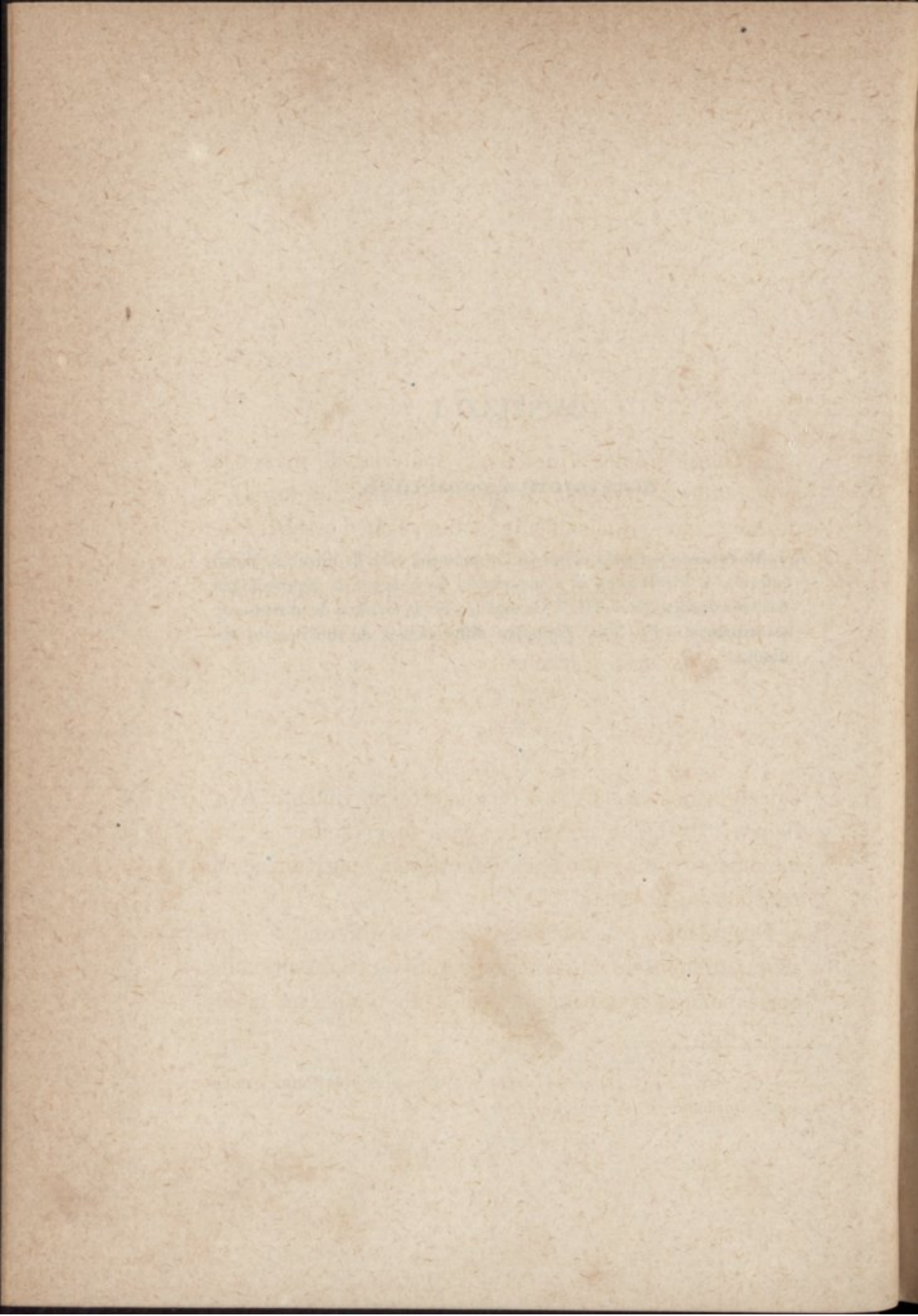




## CAPITULO I

### **Movimento calorífico**

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 trajetoria 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  $\varphi$  pelo nome de phase do movimento. Avaliemos o trabalho necessario para fazer soffrer a este movimento uma alteração infinitesima, permanecendo constante a phase  $\varphi$ .

Designemos pela caracteristica  $\delta$  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 diferenças como variações das quantidades respectivas. A variação do tempo, será

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

e a diferencial

$$dt = i d\varphi.$$

Como  $\varphi$  é constante na variação teremos

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

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

e portanto:

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

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 igual á variação do seu valor medio, teremos

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

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

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

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

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

## 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  $m_1, m_2, \dots m_n$ , as massas;  $x, y, z, \dots x_n, y_n, z_n$ , e as coordenadas rectangulares d'esses pontos;  $t$  o tempo contado a partir d'uma origem arbitraria;  $X, Y, Z, \dots X_n, Y_n, Z_n$ , 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

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

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

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

onde  $v$  é a velocidade do ponto.

Fazendo o sommatorio para todos os pontos do systema, teremos

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

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 função  $\varphi(r)$  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,

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

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:

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

O virial total do systema será n'esta hypothese particular

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



onde suprimimos o traço horizontal característico dos valores medios, porque, pelo grande numero de particulas vibrantes, o valor da somma no fim d'um certo tempo é igual 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

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

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 função  $\varphi(r)$  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  $x_1, y_1, z_1$ :

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

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

onde

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

Se da somma total

$$-\Sigma (Xdx + Ydy + Zdz)$$

tomarmos sómente a parte relativa a estas duas forças, teremos

$$\begin{aligned} & \frac{d\Phi r}{dx} dx + \frac{d\Phi r}{dy} dy + \frac{d\Phi r}{dz} dz + \\ & + \frac{d\Phi r}{dx_1} dx_1 + \frac{d\Phi r}{dy_1} dy_1 + \frac{d\Phi r}{dz_1} dz_1, \end{aligned}$$

e como  $r$  só depende das seis variaveis  $x, y, z, x_1, y_1, z_1$ ,  $\Phi r$  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:

$$\begin{aligned} -\Sigma (Xdx + Ydy + Zdz) &= d\Phi r + d\Phi(r_1) \\ &= d[\Phi(r) + \Phi_1(r_1) + \dots] \\ &= d\Sigma\Phi r. \end{aligned}$$

Fazendo

$$-U = \Sigma\Phi r$$

onde

$$U = f(x, y, z, x_1, y_1, z_1, \dots)$$

teremos, se o systema passar d'um estado caracterizado

pelo indice  $\alpha$  a um outro caracterizado pelo indice  $\beta$ :

$$\begin{aligned}\Sigma \text{Trb. F int.} &= U_{\alpha} - U_{\beta} \\ &= \Sigma \frac{mv_{\beta}^2}{2} - \Sigma \frac{mv_{\alpha}^2}{2}.\end{aligned}$$

D'aqui

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

Suppondo o systema submettido a forças externas, teremos

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

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

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

Portanto a variação da energia total é igual 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  $\delta L$  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):

$$\delta L = \sum \frac{m}{2} \delta (v^2) + \sum m v \delta l_i,$$

onde suprimimos 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 somatorios 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

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = mcT \quad (9)$$

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

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

onde

$$Z = \frac{1}{E} \sum mcl(Ti^2); \quad (11)$$

a quantidade  $Z$  é conhecida sob o nome de trabalho de desagregação.

Se o corpo dado absorver uma quantidade infinitesima  $\delta Q$  de energia calorifica, teremos evidentemente

$$\begin{aligned} E\delta Q &= \delta \sum mcT + \delta L \\ &= \sum 2mc\delta T + T \sum 2mc\delta l_i \\ &= T \sum 2mc\delta l(Ti) \\ &= T \delta \sum 2mcl(Ti) \\ &= ET \delta \mu; \end{aligned}$$

a quantidade  $\mu$  é conhecida sob o nome do entropia. Teremos pois

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

Como  $\mu$  só depende do estado actual do systema, o integral

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

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 susceptível a theoria exposta.

Consideremos um systema de  $n$  pontos materiaes, designemos por  $m$ , a massa de cada um d'estes pontos, e por  $x_\gamma, y_\gamma, z_\gamma$  as suas coordenadas em relação a tres eixos rectangulares,  $\gamma$  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

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

a expressão da força viva, será

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

---

\* CLAUDIUS, *Journal de Liouville*.

Se quizermos passar para um novo systema de coordenadas  $q_1, q_2, q_r \dots$ , 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  $q_1, q_2, q_r \dots$  e das suas derivadas  $\frac{dq_1}{dt} = q'_1, \frac{dq_2}{dt} = q'_2 \dots$  será, pois, homogenea e do segundo grau relativamente a  $q'_1, q'_2, q'_r \dots$ . Portanto, podemos escrever:

$$2T = \Sigma \frac{dT}{dq'} q'. \quad (14).$$

Por ser

$$\begin{aligned} -\frac{dU}{dq_r} &= \Sigma m_\gamma \left( \frac{dx_\gamma}{dq_r} \frac{d^2x_\gamma}{dt^2} + \frac{dy_\gamma}{dq_r} \frac{d^2y_\gamma}{dt^2} + \frac{dz_\gamma}{dq_r} \frac{d^2z_\gamma}{dt^2} \right) \\ &= \frac{d}{dt} \Sigma m_\gamma \left( x'_\gamma \frac{dx_\gamma}{dq_r} + y'_\gamma \frac{dy_\gamma}{dq_r} + z'_\gamma \frac{dz_\gamma}{dq_r} \right) \\ &= \Sigma m_\gamma \left( x'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dx_\gamma}{dq_r} + y'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dy_\gamma}{dq_r} + z'_\gamma \frac{d}{dt} \frac{dz_\gamma}{dq_r} \right) \\ &= \frac{d}{dt} \cdot \frac{dT}{dq'_r} - \frac{dT}{dq_r}, \end{aligned}$$

fazendo

$$p_r = \frac{dT}{dq'_r}$$

vem

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

Supponhamos que o movimento que anima o systema sofre uma alteração infinitesima. Designemos pela característica  $\delta t$  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

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (p\delta_t q) &= p\delta_t q' + \frac{dp}{dt} \delta_t q \\ &= \frac{dT}{dq} \delta_t q' + \frac{dT}{dq} \delta_t q - \frac{dU}{dq} \delta_t q. \end{aligned}$$

Como uma equação analogá 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  $c_1, c_2, \dots$  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

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

Multiplicando por  $dt$ , integrando de zero a  $t$ , e transpondo o signal  $\delta$ , o que é permitido, por ser  $t$  constante na variação:

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

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

Designemos agora pela característica  $\delta_\varphi$  as differenças entre as quantidades do movimento primitivo e as quantidades correspondentes ao mesmo valor de  $\varphi$  no movimento modificado, sendo  $\varphi$  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 susceptíveis em intervallos de tempo  $i_1, i_2, i_r \dots$ , particulares a cada uma, e façamos

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

$\varphi$  é a quantidade que queremos definir e que supomos constante nas variações  $\delta_{\varphi_1} q_1, \delta_{\varphi_2} q_2 \dots$

Sejam  $t$  e  $t_x$  dois tempos correspondentes ao mesmo valor de  $\varphi$ , um do movimento primitivo, outro do movi-

mento modificado, teremos

$$\begin{aligned} \text{Pondo} \quad t_2 &= t + \delta\varphi t. \\ e \quad q_r &= f(t) \\ \delta_t q_r &= \varepsilon f_1(t) \end{aligned}$$

onde  $\varepsilon$  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 ( $\alpha$ ), e designando os valores medios pela notação já indicada, teremos

$$\begin{aligned} \delta_t \left[ \frac{1}{t} \int_0^t (U - T) dt \right] &= \Sigma p q' \frac{\delta\varphi t}{t} \\ &- \Sigma \frac{p \delta\varphi q - h \delta k}{t} + \Sigma \frac{\overline{dU}}{dc} \delta c \\ &= \Sigma p q' \delta l i - \Sigma \frac{p \delta\varphi q - h \delta k}{t} + \Sigma \frac{\overline{dU}}{dc} dc. \end{aligned}$$

Se as quantidades  $q_1, q_2 \dots$  variarem periodicamente ainda mesmo que as durações dos periodos sejam diferentes 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

$$\delta t \left[ \frac{1}{t} \int_0^t (U - T) dt \right] = \Sigma p q' \delta l i + \Sigma \frac{dU}{dc} \delta c \quad (\beta);$$

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

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

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

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

approximar-se-ha do valor medio, sensivelmente constante

$$\bar{U} - \bar{T}.$$

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

$$\delta(\bar{U} - \bar{T}) = \Sigma \bar{p} q' \delta l i + \Sigma \frac{dU}{dc} \delta c \quad (15),$$

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 atmospherá

condensada ou rarefeita, que suppremos 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 suppremos 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

$$\left. \begin{aligned} \Sigma m F(r) \Delta x + \Sigma_1 m_1 F_1(r_1)(x_1 - x) &= 0 \\ \Sigma m F(r) \Delta y + \Sigma_1 m_1 F_1(r_1)(y_1 - y) &= 0 \\ \Sigma m F(r) \Delta z + \Sigma_1 m_1 F_1(r_1)(z_1 - z) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (16).$$

O signal  $\Sigma$  extendendo-se a todo o meio ethereo, e  $\Sigma_1$  a todo o meio ponderal.

Fazendo nullas as sommas  $\Sigma_1$  teremos as equações de equilibrio da molecula  $m$  no ether livre:

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

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 molecula  $m$  durante o movimento. As coordenadas variaveis de  $m'$  serão

$$x + \alpha + \Delta x + \Delta \alpha, \dots,$$

e se  $\rho$  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 simbolicamente

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

comtanto que no desenvolvimento se substituiam 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

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 D_i^2 \alpha &= \sum m F(r + \rho) (\Delta x + \Delta \alpha) \\
 &= \sum m F(r) \Delta \alpha \\
 &\quad + \sum m \frac{F'(r)}{r} \Delta x (\Delta x \Delta \alpha + \Delta y \Delta \beta + \Delta z \Delta \gamma)
 \end{aligned} \right\} \\
 \alpha & \left. \begin{aligned}
 D_i^2 \beta &= \sum m F(r + \rho) (\Delta y + \Delta \beta) \\
 &= \sum m F(r) \Delta \beta + \sum m \frac{F'(r)}{r} \Delta y (\Delta x \Delta \alpha + \Delta y \Delta \beta + \Delta z \Delta \gamma)
 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned}
 D_i^2 \gamma &= \sum m F(r + \rho) (\Delta z + \Delta \gamma) \\
 &= \sum m F(r) \Delta \gamma + \sum m \frac{F'(r)}{r} \Delta z (\Delta x \Delta \alpha + \Delta y \Delta \beta + \Delta z \Delta \gamma)
 \end{aligned} \right\}
 \end{aligned}$$

podemos escrever simbolicamente

$$\left. \begin{aligned}
 (D_i^2 - L) \alpha - R\beta - Q\gamma &= 0 \\
 (D_i^2 - M) \beta - P\gamma - R\alpha &= 0 \\
 (D_i^2 - N) \gamma - Q\alpha - P\beta &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (18).$$

CAUCHY notou que as expressões L, P, Q... podem



deduzir-se de duas outras, a saber

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

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

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

de modo que será

$$L = G + D_u^2 H$$

$$P = D_{vw}^2 H$$

.....

As equações ( $\alpha$ ) tomam a fórma

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

9. Em um meio ponderal \* que não absorvesse uma quantidade sensível 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)

$$\begin{aligned}
 & (D_t^2 - L) \alpha - R\beta - Q\gamma \\
 & + \alpha \sum_1 m_1 \left[ F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1} (x_1 - x)^2 \right] \\
 & + \beta \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (x_1 - x) (y_1 - y) \\
 & + \gamma \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (x_1 - x) (z_1 - z) = 0 \\
 & (D_t^2 - M) \beta - P\gamma - R\gamma \\
 & + \beta \sum_1 m_1 \left[ F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1} (y_1 - y)^2 \right] \\
 & + \gamma \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (y_1 - y) (z_1 - z) \\
 & + \alpha \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (y_1 - y) (x_1 - x) = 0 \\
 & (D_t^2 - N) \gamma - Q\alpha - P\beta \\
 & + \gamma \sum_1 m_1 \left[ F_1(r_1) + \frac{F'(r_1)}{r_1} (z_1 - z)^2 \right] \\
 & + \alpha \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (x_1 - x) (z_1 - z) \\
 & + \beta \sum_1 m_1 \frac{F'(r_1)}{r_1} (y_1 - y) (z_1 - z) = 0
 \end{aligned} \tag{20}$$

Os coeficientes d'estas equações não são constantes;

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

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

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

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

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

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

Façamos

$$u = U + ui;$$

$$v = V + vi;$$

$$w = W + wi;$$

$$s = S + si.$$

Todas as moleculas situadas á mesma distancia do plano

$$ux + vy + wz = 0$$

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 fôrma mais conveniente. No ether livre, as moléculas 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  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ , são identicamente nullos. Se admittirmos que a esphera de acção sensível das moléculas d'ether é muito pequena, podemos escrever:

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

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

ou

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

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

Fazendo

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

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

as expressões symbolicas G e H tomam a fórmula:

$$G = g(u^2 + v^2 + w^2)$$

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

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

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

12. Supponhamos nullas as constantes arbitrarías

U, V, W, S. Designemos por  $a, b, c$ , os cosenos directores da normal ao plano d'onda. Expressando os coefficients 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

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

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

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

equação que póde ser satisfeita por duas fórmulas:

1.<sup>a</sup>

$$aA + bB + cC = 0$$

d'onde

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

o que nos dá uma vibração transversal não polarizada.

2.<sup>a</sup>

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

d'onde

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

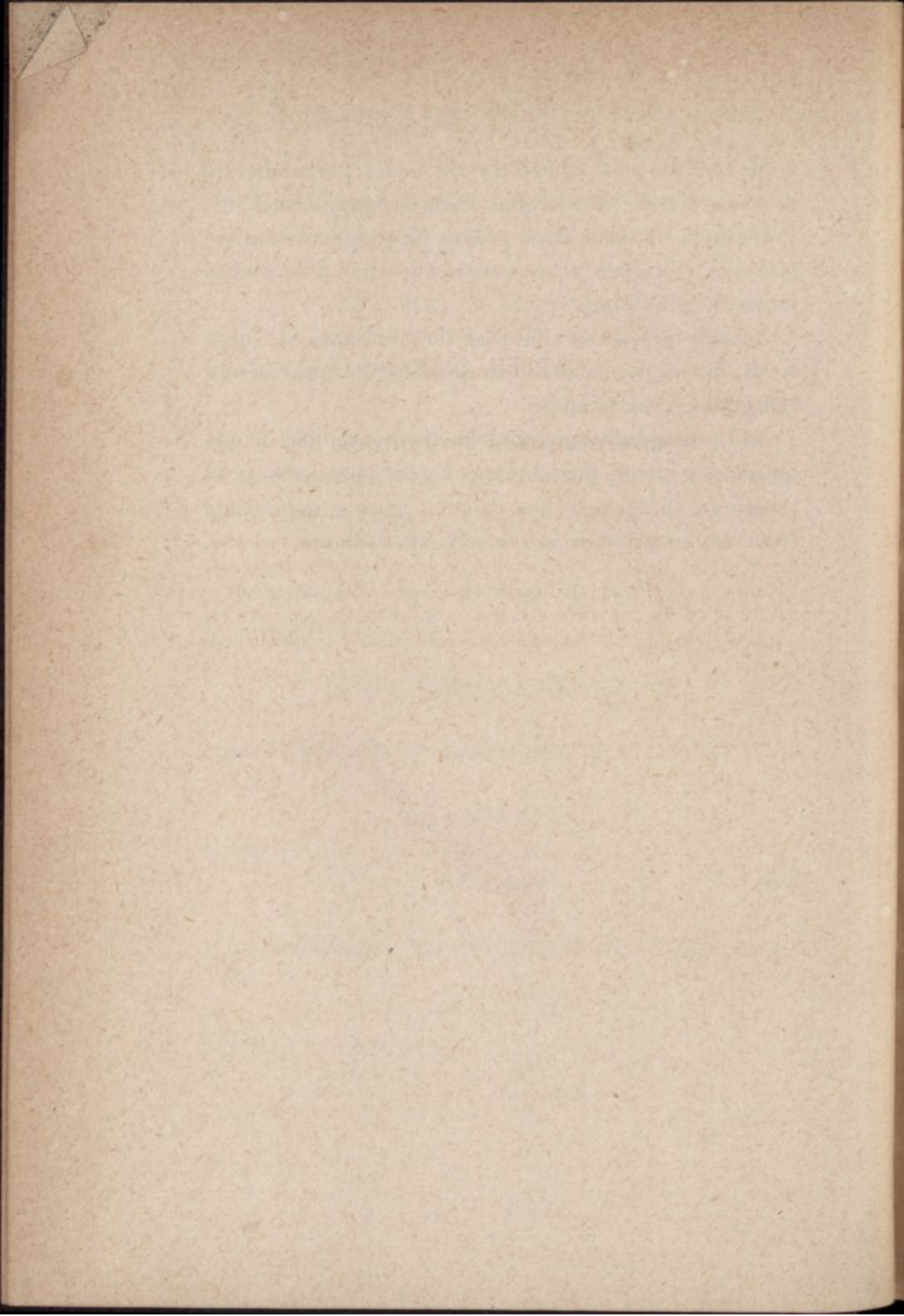
o que nos dá uma vibração rectilínea e perpendicular ao plano d'onda, isto é, uma vibração longitudinal.

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

Admitte-se que as vibrações longitudinaes são invisíveis, 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 infinitesimal;  $dW$  o trabalho realizado 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 desagregação.

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

$$dQ = dU + A dW \quad (27)$$

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):

$$\frac{dQ}{T} = d\mu \quad (28)$$

onde  $\mu$  é a função, 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:

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

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 caracterizado 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

---

\* CLAUDIUS, *Memorias*, I, IV, VI e LX (Traducção Folie).

determinadas para cada grupo de valores que attribuímos a  $x$  e  $y$ . Os coefficients 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

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

De (32) tira-se

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

porque é

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

Combinando (33) e (34), vem

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

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 arbitrários que attribuirmos a  $x$  e  $y$ ; portanto, teremos

$$\left. \begin{aligned} T \frac{d\mu}{dx} &= \frac{dU}{dx} + AS \\ T \frac{d\mu}{dy} &= \frac{dU}{dy} + AZ \end{aligned} \right\} \quad (36).$$

Diferenciando a primeira d'estas equações em ordem a  $y$  e a segunda em ordem a  $x$ , e notando que  $T$  é também uma função de  $x$  e  $y$ , vem

$$\frac{dT}{dy} \frac{d\mu}{dx} + T \frac{d^2\mu}{dx dy} = \frac{d^2U}{dx dy} + A \frac{dS}{dy}$$

$$\frac{dT}{dx} \frac{d\mu}{dy} + T \frac{d^2\mu}{dy dx} = \frac{d^2U}{dy dx} + A \frac{dZ}{dx}$$

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

$$\frac{dT}{dy} \frac{d\mu}{dx} - \frac{dT}{dx} \frac{d\mu}{dy} = A \left( \frac{dS}{dy} - \frac{dZ}{dx} \right) \quad (37).$$

Obtivemos esta equação pela eliminação de  $U$ ; se quizermos eliminar  $\mu$ , pondo as equações (36) sob a fórmula

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dx} + \frac{1}{T} AS$$

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

que diferenciadas, a primeira em ordem a  $y$ , e a segunda em ordem a  $x$

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

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

e subtraindo estas equações uma da outra, vem

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

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

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

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

será

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left( \frac{dW}{dz} \right) &= \frac{dS}{dx} \frac{dx}{dz} \frac{dx}{dr} + \frac{dS}{dy} \frac{dx}{dz} \frac{dy}{dr} + S \frac{d^2x}{dz dr} \\ &+ \frac{dz}{dx} \frac{dy}{dz} \frac{dx}{dr} + \frac{dz}{dy} \frac{dy}{dz} \frac{dy}{dr} + Z \frac{d^2y}{dz dr}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left( \frac{dW}{dr} \right) &= \frac{dS}{dx} \frac{dx}{dr} \frac{dx}{dz} + \frac{dS}{dy} \frac{dx}{dr} \frac{dy}{dz} + S \frac{d^2x}{dz dr} \\ &+ \frac{dz}{dx} \frac{dx}{dz} \frac{dy}{dr} + \frac{dz}{dy} \frac{dy}{dr} \frac{dy}{dz} + Z \frac{d^2y}{dz dr}; \end{aligned}$$



Subtraindo estas equações uma da outra, vem

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

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

Assim, fazendo  $y = T$  nas equações (37) e (38), vem

$$\frac{d\mu}{dx} = A \left( \frac{dS}{dT} - \frac{dZ}{dx} \right)$$

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

Multiplicando por  $dx$  e integrando em relação a  $x$ , vem

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

onde  $\varphi(T)$  e  $\psi(T)$  são duas funções arbitrárias de T. Para determinarmos estas funções convem de novo partir das equações fundamentaes. Neste 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,

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

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

e teremos, ao mesmo tempo:

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

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

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 realizado para o augmento de volume  $dv$  será

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

N'esta hypothese será

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

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

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

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

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

## II

18. Consideremos um corpo homogêneo tendo todos os seus pontos á mesma temperatura, submettido a uma pressão uniforme sobre toda a sua superficie. Seja  $v$  o volume específico,  $p$  a pressão específica e  $T$  a temperatura que attribuímos ao corpo considerado.

O calor específico sob pressão constante, e o calor específico 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

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

O coeficiente diferencial  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  representa a dilatação do corpo devida a uma elevação de temperatura. É, em geral, conhecido. O coeficiente  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$  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

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

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 coefficients de elasticidade.

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

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

19. Das equações (35) e (45) deduz-se

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

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

teremos, pois

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

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

As condições de integrabilidade immediata para estas equações, seriam

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 & -AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \left( \frac{dp}{dv} \right)_T dv \\
 & = \left[ \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \left( \frac{dp}{dT} \right)_v \right] dT + AT \left( \frac{dp}{dT} \right)_v dv \quad (59)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dQ & = \left[ \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \left( \frac{dT}{dp} \right)_v - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \right] dp + \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv \\
 & = \left( \frac{dT}{dp} \right)_v \left[ \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \left( \frac{dp}{dT} \right)_v \right] dp \\
 & + \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp + \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv \quad (60).
 \end{aligned}$$

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:

$$\frac{dU}{dT} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (61).$$

Sejam:  $\alpha$  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 específico do mesmo gaz á temperatura absoluta  $T$  e sob a pressão  $p$ . Como temos

$$pv = \alpha p_0 v_0 T$$

será também

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

De (61) e (62) deduz-se

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

Esta equação póde enunciar-se:

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

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

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

onde  $C_v$  é uma constante que designa o calor específico

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

22. Considerando  $p$  e  $T$  como variáveis independentes, a equação (46) applicada aos gases dá

$$\begin{aligned} d\mu &= C_v \frac{dT}{T} + A \left( \frac{dp}{dT} \right)_v dv \\ &= C_v \frac{dT}{T} + \alpha p_0 v_0 \frac{dv}{v}. \end{aligned}$$

Integrando, vem

$$\mu = \mu_0 + 1 \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{C_v} + \left( \frac{v}{v_0} \right)^{\alpha p_0 v_0} \right] \quad (65).$$

Obtinhamos da mesma fórmula:

$$\mu = \mu_0 + 1 \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{C_p} \left( \frac{p}{p_0} \right)^{C_v - C_p} \right] \quad (66);$$

$$\mu = \mu_0 + 1 \left[ \left( \frac{v}{v_0} \right)^{C_p} \left( \frac{p}{p_0} \right)^{C_v} \right] \quad (67);$$

onde  $C_p$  designa o calor específico 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

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

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

Da equação (35) resulta

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

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

Obtem-se tambem facilmente:

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

Em uma transformação isentropica, será

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

Esta ultima expressão mostra que, em geral, o allongamento das barras deve ser acompanhado d'um abaixamento de temperatura. Com effeito designando por  $\alpha$  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

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

O signal de  $dT$  é contrario ao signal de  $\alpha$ . 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  $p'_1$ ,  $\alpha$  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

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

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

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

25. Consideremos a unidade de peso d'uma mistura d'um liquido com o seu vapor. Sejam  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $v$  os volumes especificos do liquido, do vapor e da mistura;  $\pi$  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  $(T, \pi)$ , ao estado  $(T + dT, \pi + d\pi)$ , a quantidade de calor absorvida na transformação será empregada: 1.º em aquecer o peso  $(1 - \pi)$  de liquido; 2.º em aquecer um peso  $\pi$  de vapor; 3.º em vaporisar um peso  $d\pi$  de liquido. Teremos, pois

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

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

Sendo a força elastica do vapor saturado unicamente função 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

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

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

será

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dT} &= (1 - \pi)h' + \pi h \\ &= \pi(h - h') + h' \end{aligned} \quad (80).$$

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

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

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

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

**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

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

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

O coefficiente  $n$  póde sem erro sensível ser considerado nullo pois que a compressibilidade dos liquidos é insignificante.  $C$  é o calor especifico do liquido sob pressão constante. A equação permite 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 cloro-

formio,  $h$  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

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

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 atmospheria.

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

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

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

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

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

A variação da entropia entre dois pontos caracterizados pelos índices 1 e 0 será pois

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

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

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

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

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

que podemos escrever

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

A variação da energia interna da mistura entre dois estados caracterizados pelos indices 1 e 0, obter-se-ha sem difficuldade:

$$U_1 - U_0 = L_1 \pi_1 - L_0 \pi_0 - A(p_1 v_1 - p_0 v_0) + \int_{T_0}^{T_1} \left( h' + A\beta \frac{dp}{dT} \right) dT \quad (91).$$

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

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

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

onde  $\beta'_2$  e  $\beta_2$  designam os volumes específicos do liquido e do vapor á temperatura  $T_2$ .

Supponhamos que depois de vaporizado todo o liquido, rarefaziamos o vapor formado até que este adquirisse as propriedades d'um gaz perfeito, mantendo durante a transformação a temperatura igual a  $T_2$  e a pressão constantemente igual 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

$$E (U''' - U'') = T_2^2 \int_{\beta'_2}^{\beta_2} dV \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT} \quad (93)$$

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

$$U'''' - U' = AT_2^2 \left[ \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT} \right] (\beta'_2 - \beta^2) + AT_2^2 \int_{\beta'_2}^V dV \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT} + C_v(T_1 - T_2) \quad (94)$$

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 exhalção 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 adiabática:

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

considerando o peso da mistura igual á unidade.

O volume específico da mistura é, designando por  $\beta_1$  e  $\beta'_1$  os volumes específicos 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  $\pi_0$  e a precedente por  $\pi_1$  vem

$$\begin{aligned} \pi_1 (\beta' - \beta) \frac{dp}{dT} - \pi_0 (\beta'_0 - \beta_0) \left( \frac{dp}{dT} \right)_0 &= E \left( \frac{L_1 \pi_1}{T_1} - \frac{L_0 \pi_0}{T_0} \right) \\ &= -E \int_{T_0}^{T_1} \frac{h'}{T} dT. \end{aligned}$$

Determinando  $\pi_1 (\beta'_1 - \beta_1)$  por meio d'esta equação e



junctando-lhe  $\beta$ , 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 realizado é egual á variação da energia interna tomada com o signal contrario, e portanto teremos pela formula (91)

$$\int_T^{T_1} p dv = E(L_0 \pi_0 - L_1 \pi_1) + (p_1 v_1 - p_0 v_0) + \int_{T_0}^{T_1} \left( E h' + \beta \frac{dp}{dT} \right) dT \quad (\gamma).$$

Estas formulas permitem 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  $\pi_0$  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 ( $\alpha$ ) dar-nos-ha o peso de vapor contido na unidade de mistura em qualquer phase da operação. Em seguida deduzimos de  $\beta$  o volume e de  $\gamma$  o trabalho externo realizado.

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  $C_p \ln \frac{T_1}{T_0}$ .

## 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*.

cífico 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 equal á derivada em relação ao tempo das projecções das quantidades de movimento: portanto

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

onde  $\rho$  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

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

equação que admite o integral geral

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

onde  $\varphi$  e  $\psi$  são funções arbitrárias que serão determinadas se conhecermos o deslocamento inicial  $s$  para  $t=0$  de cada camada a partir da sua posição de equilíbrio, e a sua velocidade inicial.

Suppondo, para  $t=0$

$$\frac{ds}{dx} = F(x) \frac{ds}{dt} = F_1(x),$$

vem

$$\varphi'(x) = \frac{1}{2} \left[ F(x) + \frac{1}{a} F_1(x) \right]$$

$$\psi'(x) = \frac{1}{2} \left[ F(x) - \frac{1}{a} F_1(x) \right].$$

Se supozermos 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  $(\beta)$  annullam-se para os valores de  $x$ :

$$x < at$$

$$x > at + n.$$

As equações  $(\gamma)$  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 igual a  $a$ . Cada uma das moléculas que constituem o fluido volta ao repouso depois de um tempo de movimento igual a  $\frac{n}{a}$ .

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

Da equação conhecida, característica do estado gázoso

$$pv = \alpha p_0 v_0 T$$

deduz-se considerando  $T$  constante:

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

e portanto a equação (50) dá

$$v \left( \frac{dp}{dv} \right)_\mu = \frac{C_p}{C_v} p$$

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

Teremos pois

$$a^2 = g \alpha p_0 v_0 T \frac{C_p}{C_v}.$$

Combinando esta formula com a equação (63) teremos

o valor do calor específico sob pressão constante expresso em kilogrammetros

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

e dividindo este valor pelo numero  $c$  que exprime em calorias o mesmo calor específico, 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 igual a quatro unidades.

## VI

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

1.º 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.º 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 igual a  $\pi$ , 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 realizado. Teremos immediatamente

$$\begin{aligned} -Q &= (U_2 - U_1) + AW \\ &= (U_2 - U_1) + A\pi\alpha p_0 v_0 T \end{aligned} \quad (97)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente 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  $\pi$  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  $\pi$  de gaz que esteja á mesma pressão que o vapor rarefeito, em um recipiente cujo volume seja igual 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 igual 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 ( $U' - U_1$ )

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

onde  $\beta$  designa o volume específico do liquido á temperatura  $T$ ,  $\beta'$  o volume específico 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 correspondenté 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 correspondenté ao resto da operação. A formula (47) dá

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

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

$$EdU = T^2 \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT} dv \quad (98).$$

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

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

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;  $\gamma$  o coefficiente d'absorção;  $f$  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

$$\begin{aligned} v &= \beta' - (\beta' - \beta)y \\ &= \beta' \frac{\beta z + (\pi - z)\gamma\alpha p_0 v_0 T}{z\beta' + (\pi - z)\gamma\alpha p_0 v_0 T} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} E(U''' - U'') &= T^2 \int_{\beta'}^{\beta_1} \frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} dv \\ &+ T^2 \int_{\beta'}^{\beta_1} dv \frac{d}{dT} \left( \pi\alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v)\gamma\alpha p_0 v_0 T} \right) \end{aligned}$$

onde  $\beta_1$  designa o volume depois da liquefacção completa e da absorpção total do gaz. Notando que o coeficiente de compressibilidade dos liquidos é muito pequeno, e que o augmento de volume que acompanha

a dissolução é sensivelmente nullo, podemos escrever approximadamente

$$E(U_2 - U'') = (\beta - \beta') T^2 \frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} \\ + T^2 \int_{\beta'}^{\beta} dv \frac{d}{dT} \left( \pi \alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v) \gamma \alpha p_0 v_0 T} \right).$$

Como temos

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

será, formula (97):

$$U_2 - U_1 = \\ = T^2 \int_{\beta'}^{\beta} dv \frac{d}{dT} \left( \pi \alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v) \gamma \alpha p_0 v_0 T} \right);$$

e portanto

$$U_2 - U_1 = AT^2 \left[ \frac{d}{dT} \int_{\beta'}^{\beta} dv \pi \alpha p_0 v_0 \frac{\beta' - \beta}{\beta'(v - \beta) + (\beta' - v) \gamma \alpha p_0 v_0 T} \right. \\ \left. + \frac{\pi \alpha p_0 v_0}{\beta'} \frac{d\beta'}{dT} - \frac{\pi}{\gamma T} \frac{d\beta}{dT} \right].$$

E notando que é

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

$$= \frac{\beta' - \beta}{\beta' - \gamma \alpha p_0 v_0 T} \left| \frac{\gamma \alpha p_0 v_0 T}{\beta'} \right|,$$

será

$$- Q - \alpha p_0 v_0 T$$

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

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

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 volátil, 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

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

Supponhamos actualmente que a dissolução é realisada por uma fôrma 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 vaporisa-

ção do liquido e rarefação do vapor é, pela formula (94)

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

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

Durante a dissolução da substancia a pressão permanece igual a  $\gamma$ . 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

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

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 dis-



solvida a força elástica  $l$  do vapor torna-se dependente do grau de concentração, e portanto será também função 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

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

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

Como temos

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

será, formula (100):

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

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

\*

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

$$\beta' f = \alpha p_0 v_0 T$$

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

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

O valor de  $(U' - U_1)$  será, despresando  $\beta$ :

$$E(U' - U_1) = M \alpha p_0 v_0 T^2 \frac{d\left(\frac{f}{T}\right)}{dT},$$

visto ser, na hypothese considerada

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

Da mesma fôrma teremos approximadamente para  $(U'' - U)$ :

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

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 depressando as variações de  $s$ , teremos

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

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

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

vem

$$\begin{aligned}
 \text{EQ} &= -(M - x_1) \alpha p_0 v_0 T^2 \frac{dl\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} \\
 &+ \alpha p_0 v_0 T^2 \int_{x_1}^M dx \frac{dl\left(\frac{l}{T}\right)}{dT} + x_1 \alpha p_0 v_0 T^2 \frac{dl\left(\frac{f}{T}\right)}{dT} \\
 &+ x_1 \alpha p_0 v_0 T^2 \frac{dl\left(\frac{l}{T}\right)}{dT} \\
 &= RT^2 \int_0^{x_1} dx \frac{dl\left(\frac{l}{f}\right)}{dT} + \int_{x_1}^M dx \frac{dl\left(\frac{l}{f}\right)}{dT} \\
 &= RT^2 \int_0^M dx \frac{dl\left(\frac{l}{f}\right)}{dT} \tag{103}.
 \end{aligned}$$

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

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

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  $\gamma$  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  $\gamma$ . 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:

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

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. Supponhamos constantes as pressões especificas no reservatorio e no tubo d'escoamento. Admittimos que o movimento é continuo, sem attritos, 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:

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

se não houver absorpção nem transmissão de calor.

Escrevendo que a variação da energia interna é igual ao trabalho realizado pelas forças externas, menos a variação da força viva do movimento visível, teremos

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

onde  $\omega_1$  e  $\omega_0$  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

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

suppondo nulla a velocidade no reservatorio.

**38.** Os problemas a que vamos applicar a equação (105) differem bastante do caso theorico que imaginá-



mos \*. 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 sensível, 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 visível 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. Differentiando a equação (105) e suppondo que a relação entre a secção do reservatório e a secção do orifício d'escoamento é tal que a velocidade no reservatório póde considerar-se nulla, teremos

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

Applicando esta equação ao escoamento dos gazes perfeitos, vem

$$d\left(\frac{\omega_1^2}{2g}\right) = -EC_p dT$$

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

Integrando, vem

$$A \frac{\omega_1^2}{2g} = (C_p T_0 - T_1) \quad (108)$$

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

$$\omega = \sqrt{2g \left( \frac{dQ}{dv} \right)_p E T_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]},$$

onde  $T_1$  designa a temperatura no reservatorio, e  $\gamma$  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  $\omega$  transforma-se em calor; portanto o gaz volta ao repouso absorvendo sob pressão constante uma quantidade de energia igual a  $A \frac{\omega^2}{2g}$ . Teremos pois

$$A \frac{\omega^2}{2g} = \left( \frac{dQ}{dv} \right)_p (T_1 - T_0),$$

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

$$T_1 = T_0$$

o que mostra que a temperatura depois da expansão é igual 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  $\omega_e$  é, pois, menor do que a velocidade que calculámos. Façamos

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

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

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

Como ás 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  $\pi$  que durante a unidade de tempo

passa no orifício é dada pela formula

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

onde  $s$  é a secção do orifício e  $\alpha$  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 orifício de communicação. Seja  $V_1$  o volume de A,  $V_2$  o volume de B. Sejam  $p_0, v_0, \pi_0, T_0$ , a força elastica, o volume especifico, o peso e a temperatura de gaz que existe em A no principio da operação;  $p_1, v_1, \pi_1, T_1$  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  $\pi$  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 orifício de communicação no momento em que A tiver perdido o peso  $\pi$  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 adiabática. Teremos, equação (65)

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

onde  $\gamma$  é a relação entre o calor específico do gaz sob pressão constante, e o calor específico sob volume constante.

De (112) e (66) deduz-se

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

O valor de  $v_x$  obtem-se imediatamente

$$v_x = \frac{\pi_0 v_0}{\pi_1 - \pi} \quad (114).$$

O trabalho  $L_0$  consumido em A durante o escoamento do peso  $\pi$ , será

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

Determinemos os valores de  $p_y$ ,  $v_y$ ,  $T_y$ .

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

$$\begin{aligned} & U(\pi_0 + \pi_1) + EC_v(\pi_0 T_0 + \pi_1 T_1) \\ &= U(\pi_x + \pi_y) + EC_v(\pi_x T_x + \pi_y T_y). \end{aligned}$$

D'aqui deduz-se

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

ou

$$\begin{aligned} \pi_0 v_0 p_0 + \pi_1 v_1 p_1 &= \pi_x v_x p_x + \pi_y v_y p_y \\ &= \pi_0 v_0 p_0 \frac{p_x}{p_0} + \pi_1 v_1 p_1 \frac{p_y}{p_1}. \end{aligned}$$

Portanto, será

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

O valor de  $T_y$  obtem-se com facilidade

$$\begin{aligned} T_y &= \frac{\pi_1 v_1 p_y}{\alpha p' v' (\pi_1 + \pi)} \\ &= \frac{\pi_1 T_1}{\pi_1 + \pi} \frac{p_y}{p_1} = \frac{\pi_1 T_1}{\pi_1 + \pi} + \frac{\pi_0 T_1}{\pi_1 + \pi} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\pi}{\pi_0} \right)^\gamma \right] \quad (117) \end{aligned}$$

onde  $v'$  designa o volume específico do gaz a zero, sob a pressão  $p' = 760$ , e  $\alpha$  o seu coeficiente 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  $\pi$ , 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 igual a  $p_y$  não póde haver mais passagem de fluido. Designando por  $\pi_2$  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  $\pi_2$ , 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 função do peso do fluido perdido pelo reservatorio A, as equações (112), (116) e (121) dão

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{2g} = E \left( \frac{dQ}{dv} \right)_p & \left[ \left( 1 - \frac{\pi}{\pi_0} \right)^{\gamma-1} - \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \left\{ 1 + \right. \\ & \left. + \frac{\pi_0 T_0}{\pi_1 T_1} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\pi}{\pi_0} \right)^{\gamma} \right] \right\}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{aligned} \quad (122).$$

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 vazio no principio da experiencia as formulas (112), (113) e (117) davam

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

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

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

Portanto na experiencia conhecida de JOULE relativa á energia interna dos gazes, a temperatura final no recipiente onde o gaz sofre a compressão é inferior á temperatura  $T_0$ . A temperatura final no recipiente primitivamente vazio 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 submetido a uma pressão  $p_1$ . Façamos communicar esse reservatorio com a atmosphaera, durante um pequenissimo espaço de tempo. Determinemos o estado do ar dentro do recipiente depois de fechado o tubo de comunicação, admittindo que a transformação foi isentropica.

O problema fica resolvido fazendo nas formulas ante-

cedentes  $V_0 = \infty$ ,  $\pi_0 = \infty$ . 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 fórmula indeterminada quando supponmos  $\pi_0 = \infty$ . O verdadeiro valor d'esta expressão encontra-se facilmente se desenvolvermos em serie o termo

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

antes de introduzirmos o valor actual de  $\pi_0$ .

Teremos, assim:

$$\begin{aligned} & \pi_0 T_0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\pi}{\pi_0} \right)^\gamma \right] \\ &= \pi_0 T_0 \left\{ 1 - \left[ 1 - \gamma \frac{\pi}{\pi_0} + \frac{\gamma(\gamma-1)}{1 \cdot 2} \left( \frac{\pi}{\pi_0} \right)^2 \dots \right] \right\} \\ &= \gamma \pi T_0 - \frac{\gamma(\gamma-1)}{1 \cdot 2} \frac{\pi^2}{\pi_0} T_0 + \dots \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

Tomando o integral entre os limites 0 e  $\pi$ , dá

$$L_1 = \frac{V_1 p_1}{\gamma - 1} \left\{ \frac{\gamma \pi v_0}{V_1} - \frac{1}{2\gamma - 1} \left[ \left( \frac{p_1}{p_0} + \frac{\gamma \pi v_0}{V_1} \right)^{\frac{2\gamma-1}{\gamma}} - \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{2\gamma-1}{\gamma}} \right] \right\} \quad (129).$$

A formula (122) transforma-se em:

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

## 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

$$\frac{\omega_1^2}{2g} - \frac{\omega_0^2}{2g} = EL_1\pi_1 - EL_0\pi_0 + \int_{T_0}^{T_1} Eh' + (\beta' - \beta) \frac{dp}{dT} dT \quad (131).$$

Como a transformação é adiabatica, teremos tambem

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{h'}{T} dT + \frac{L_1\pi_1}{T_1} - \frac{L_0\pi_0}{T_0} = 0 \quad (132).$$

Se for dado o estado do fluido em uma das extremidades do tubo, isto é,  $x_0$ ,  $T_0$ , a velocidade  $\omega_0$  e a pressão  $p_0$ ; a formula (132) permite calcular  $x_1$  e em seguida a formula (131) permite calcular a velocidade de sahida.

Substituindo  $h'$  por  $C$ , notando que o volume específico do liquido é quasi constante e suppondo o reservatorio sufficientemente grande para podermos considerar nulla a velocidade  $\omega_1$ , teremos as formulas approximadas

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

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

Seja  $\pi$  o peso de fluido que atravessa por segundo uma secção  $s$  qualquer do tubo de escoamento,  $v_1$  o volume específico da mistura no tubo;  $\beta_1$  e  $\beta'_1$  os volumes específicos do liquido e do vapor correspondentes a  $v_1$ ; teremos

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

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

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

Houve pois uma condensação parcial. O vapor que primitivamente estava saturado e secco, escoá-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 igual a  $5^{\text{cent}}, 102$  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 calori-

fica 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 igual 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.

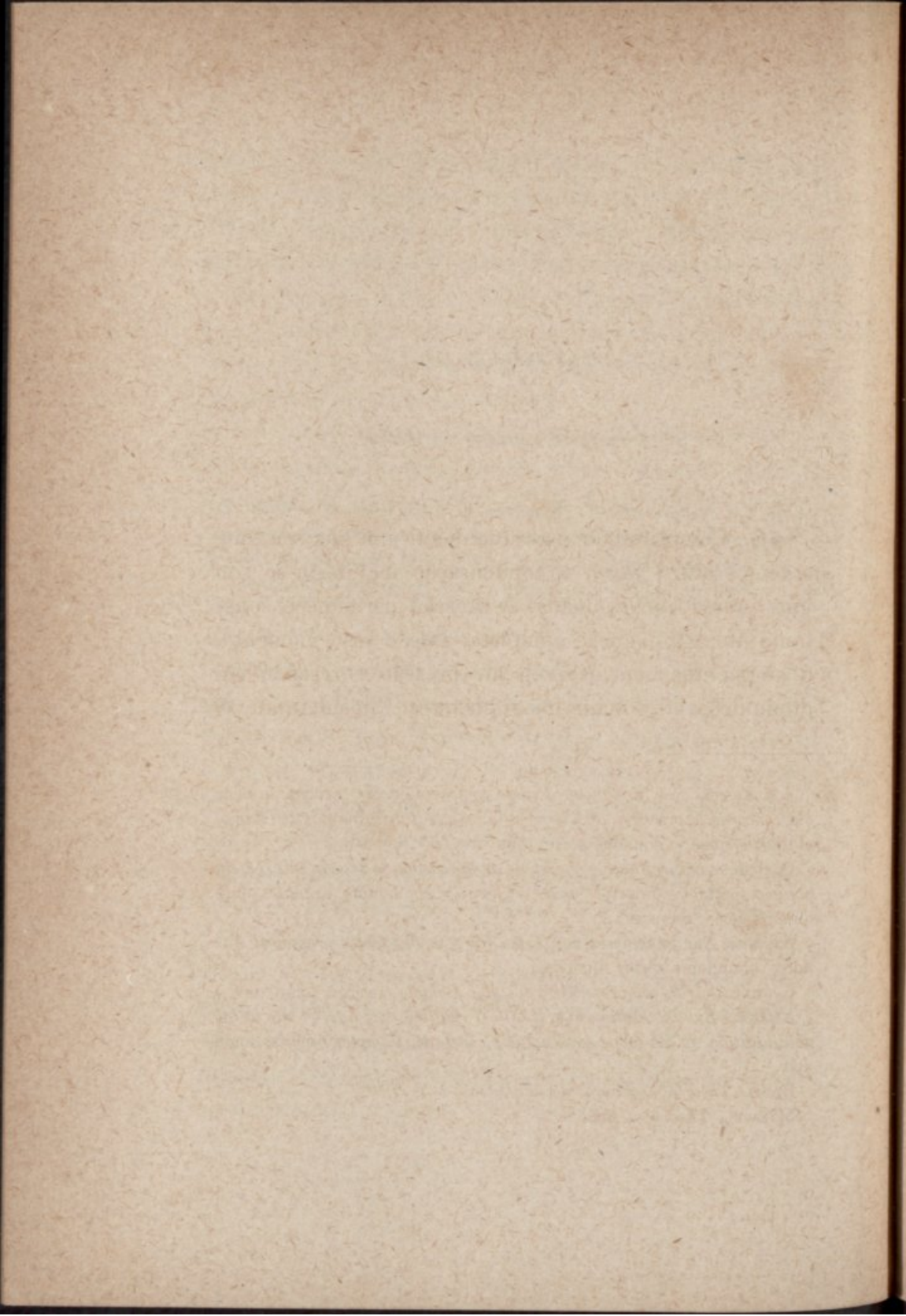
A agua que sahe por um orificio praticado em um ponto da caldeira coberto de liquido vem sempre misturada com vapor formado durante o trajecto para o orificio. O peso do vapor é tanto maior quanto a pressão na caldeira é mais elevada. O peso total  $\pi$  de fluido que se escoo pelo orificio é quasi constante para as diferentes pressões até  $14^{\text{atm}}$ ; sob a pressão de  $2^{\text{atm}}$ ,  $\pi$  é egual a 1094,6 s; sob a pressão de  $14^{\text{atm}}$ ,  $\pi$  é egual a 1129,6 s. Resolvendo o problema pelas formulas ordinarias da hydraulica, encontravamos que se a pressão interna variasse de  $4^{\text{atm}}$  a  $12^{\text{atm}}$  a quantidade  $\pi$  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.



46. Comprimindo \* gradualmente um gaz sem que a temperatura variê, 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

---

\* CLAUDIUS. *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.*

CLAUDIUS. *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 aproxima-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 atmosferas quando o volume d'ar é reduzido á centesima parte do volume occupado á mesma temperatura quando a pressão é d'uma atmosphaera. 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.