6. Aplicações técnicas

Lesche

Com os conceitos elaborados nos capítulos 3- 5, podemos discutir algumas aplicações técnicas. Discutiremos primeiramente termômetros.

6.1 Termômetros

A grande maioria dos termômetros usados nos laboratórios, fábricas e casas não fornece internamente valores de temperaturas termodinâmicas, mas temperaturas empíricas. Para poder interpretar estes valores como temperaturas termodinâmicas, é preciso calibrar os termômetros, ou seja, comparar o termômetro empírico com termômetros que medem a temperatura termodinâmica e assim estabelecer uma relação entre valores da escala empírica e valores da escala termodinâmica . Estes últimos são chamados de *termômetros primários* enquanto os termômetros que precisam de uma calibração são chamados de *termômetros secundários*. Quando compramos um termômetro, geralmente esta calibração já foi feita pelo fabricante. Desta forma o usuário já lê temperaturas da escala termodinâmica. Mas o físico deveria saber que o valor indicado envolve uma conversão entre escalas e é baseado numa calibração e ele deveria saber como esta pode ser feita.

Na calibração o termômetro a ser calibrado é posto em contato térmico com um corpo junto com um termômetro primário. O sistema todo é isolado termicamente e tem que atingir um estado de equilíbrio térmico. Em seguida as duas medidas são registradas. É fundamental que se espere que o sistema composto entre em equilíbrio. É um erro frequente fazerem-se estes processos de calibração com pressa. Isto pode provocar erros consideráveis na calibração. É aconselhável fazerem-se cálculos quantitativos para avaliar o tempo necessário de espera para garantir um equilíbrio compatível com a exigência da precisão da calibração. Aprenderemos como se fazem estes cálculos na parte da termodinâmica fora de equilíbrio. Este tipo de registro é repetido para diversos valores de temperatura para estabelecer uma correlação entre valores dos dois termômetros. A figura 6.1 mostra um exemplo de uma correlação de dados de calibração de um termistor NTC. Um termistor é um resistor elétrico cuja resistência depende fortemente da temperatura. No caso dos termistores NTC (Negative Temperature Coefficient) a dependência entre resistência e temperatura é monotonicamente decrescente (então a condutância ($1/R$) pode ser considerada uma escala empírica de temperatura). Os termistores NTC são constituídos de materiais semicondutores e a queda da resistividade com aumento de temperatura é devido a um aumento de portadores (elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência) provocado por excitação térmica. Existem também termistores PTC. Para eles esta dependência é monotonicamente crescente.

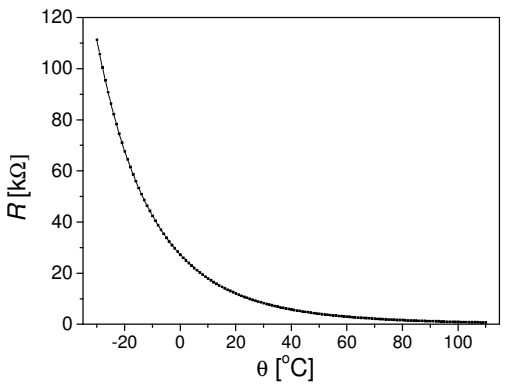


Fig. 6.1 Dados de calibração de um termistor NTC (LTDT103F3435). No caso a temperatura é especificada em °C. O valor absoluto é obtido somando 273,15 K. A correlação pode ser ajustada com a seguinte função:

$$R(T) = A\exp\{B/T\}$$

com:

$$A = 2,21552\times10^{-4}\ \text{k}\Omega \quad \text{e} \quad B = 3195,82\ \text{K}$$

Lesche

O que se nota no gráfico é que o termistor não fornece um meio de medir temperatura para qualquer valor. Para temperaturas acima de 100 °C a variação da resistência com a

temperatura é pequena. Além disso, existe uma temperatura máxima à qual se pode expor este elemento sem danificá-lo. Isto é uma característica geral dos termômetros; cada método de medir temperatura funciona apenas dentro de certo intervalo.

Como podemos ver, o termistor da figura 6.1 possui alta sensibilidade para temperaturas baixas, e nesta faixa ele é um elemento muito útil para medidas com elevada precisão. Mas alta sensibilidade não é o único critério na escolha de um termômetro. A reprodutibilidade também pode ser um fator importante. Os materiais envolvidos num termômetro podem sofrer alterações com o tempo e desta forma alterar as características do termômetro.

Um termômetro que usa resistividade como escala empírica que possui alta reprodutibilidade é um de resistor de platina. Este tem duas outras vantagens: a relação entre mudança de temperatura e mudança de resistência é altamente linear e a faixa de operação é grande. Podemos utilizar termômetros resistivos de platina até 660 ^{o}C. Acima deste valor há perigo de contaminar a platina com difusão de materiais dentro dela. Infelizmente a relação entre resistividade e temperatura da platina depende um pouco do seu grau de pureza. Para a maioria dos sensores de temperatura de platina, valem as seguintes relações:

a) para $273\,\mathrm{K} \le T \le 1123\,\mathrm{K}$:

$$R(T) = R_0 \times \left\{1 + A \times (T - T_0) + B \times (T - T_0)^2\right\} \tag{6.1.1}$$

e b) para $73\,\mathrm{K} \le T \le 273\,\mathrm{K}$

$$R(T) = R_0 \times \left\{1 + A \times (T - T_0) + B \times (T - T_0)^2 + C \times (T - T_0)^3 \times (T - T_1)\right\} \tag{6.1.2}$$

onde

$$A = 3{,}9083 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1} \tag{6.1.3}$$

$$B = -5{,}775 \times 10^{-7}\ \mathrm{K}^{-2} \tag{6.1.4}$$

$$C = -4{,}183 \times 10^{-12}\ \mathrm{K}^{-4} \tag{6.1.5}$$

$$T_0 = 273{,}15\ \mathrm{K} \qquad \text{e} \qquad T_1 = 373{,}15\ \mathrm{K} \tag{6.1.6}$$

Como os coeficientes B e C são bem pequenos, temos um comportamento razoavelmente linear. Para poder avaliar isto intuitivamente, colocamos um gráfico da relação (6.1.1) (expressando T em ^{o}C) para o intervalo de temperaturas 0°C até 330°C. Com muito cuidado pode-se ver uma curvatura.

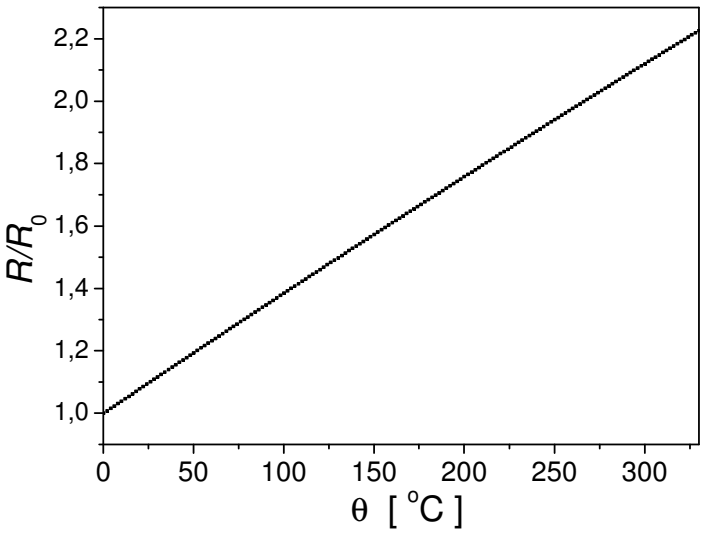


Fig. 6.1 Resistência de Pt em função da temperatura.

Infelizmente o coeficiente A não é grande. Um grau de elevação da temperatura altera o valor do resistor por menos de 1%. Geralmente os termômetros de platina são usados para medidas de alta precisão. Então tipicamente quer-se medir a temperatura com precisão de 0,01K ou até com 0,001K. Uma variação da temperatura tão pequena provocaria uma

variação da resistência de $\delta R / R \approx 3{,}9 \times 10^{-5}$ ou, no caso de $\delta T = 0{,}001\,\mathrm{K}$, teremos $\delta R / R \approx 3{,}9 \times 10^{-6}$. Isto significa que o ohmímetro empregado deve ser de extrema qualidade. Mesmo a resistência dos fios que ligam o resistor de platina ao ohmímetro poderia prejudicar a medida. Existe uma maneira elegante de se livrar da influência destes fios com o método de quatro fios: ligam-se dois fios em cada perna do resistor de platina. Um é usado para injetar uma corrente conhecida e o outro é usado para medir a diferença de potencial no resistor, como indicado na figura 6.3 . Como o voltímetro tem resistência interna alta não há praticamente queda alguma de potencial nos fios que levam ao voltímetro, mesmo com uma pequena resistência dos fios. Há uma queda de potencial nos fios de corrente, mas esta queda de potencial não entra na determinação do valor da resistência da platina.

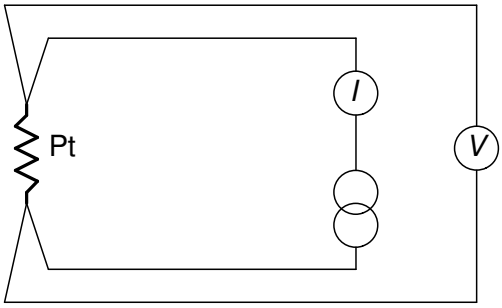
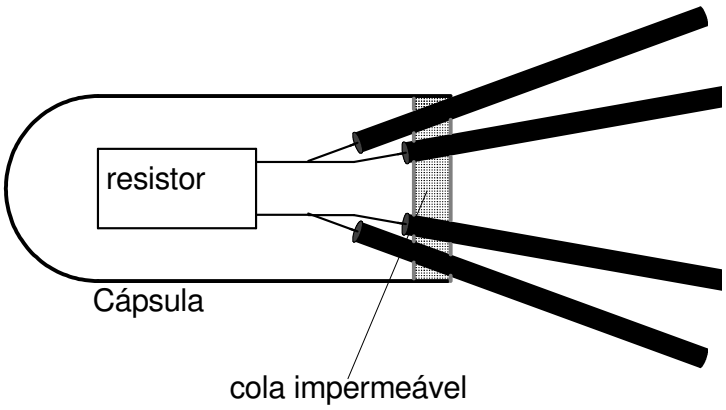


Fig. 6.3 Medida de resistência com o método de 4 fios.

Há ainda uma outra possível fonte de imprecisão. Filmes de umidade podem criar condutividades parasitas em paralelo ao resistor de platina. Para se evitar este erro o resistor de platina deve ser encapsulado num estado seco e os isolamentos dos quatro fios ligados no resistor devem terminar dentro da cápsula como mostrado na figura 6.4.

Fig. 6.4 Uma cápsula evita condutividades parasitas formadas por filmes de água e sujeira na superfície do resistor de platina.



Existe ainda uma outra classe de termômetros elétricos que não usam condutividade: os termopares. A base da medição é o efeito termoelétrico ou efeito Seebeck[1] . Quando se monta um circuito de uma malha feito de dois arames de materiais diferentes e um

[1] Thomas Johann Seebeck (1770 (Reval Estonia) – 1831 (Berlin) descobriu o efeito eletrotérmico em 1821. Ele também descobriu amálgama de potássio, estudou as propriedades magnéticas de cobalto e níquel e descobriu atividade óptica de soluções de açúcar.

voltímetro, aparece uma voltagem no medidor quando as duas junções dos metais tiverem temperaturas diferentes (compare a Figura 6.5). A diferença de potencial é em boa aproximação, proporcional à diferença de temperatura das junções. A constante de proporcionalidade depende da combinação dos metais e pode ser obtida como diferenças de coeficientes características dos dois metais. A tabela 6.1 fornece valores destes coeficientes.

Fig. 6.5 Efeito Seebeck

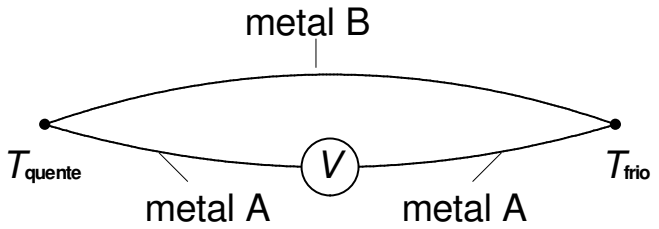


Tabela 6.1 Coeficientes termoelétricos

Material	Coeficiente [mV/100 K]
Constantan	-3,2
Níquel	-1,9
Platino	0,00 (por definição)
Tungstênio	0,7
Cobre	0,7
Ferro	1,9
Níquel-Cromo	2,2
Silício	45

Então se construirmos, por exemplo, um termopar com um arame de cobre e um arame de ferro para cada 100 K de diferença de temperatura apareceria no voltímetro uma voltagem de $1,2\times10^{-3}\,\mathrm{V}=1,9\,\mathrm{mV}-0,7\,\mathrm{mV}$. Como podemos ver, as voltagens são pequenas. Então é difícil medir com boa precisão. Mas estes termopares têm duas vantagens em comparação com os termômetros baseados em resistividades. Eles podem ser usados numa faixa muito ampla de temperatura e estes termômetros possuem uma capacidade térmica muito pequena. Na parte da termodinâmica fora de equilíbrio, veremos que isto significa que estes termômetros possuem um tempo de resposta curto, ou seja, eles medem rapidamente.

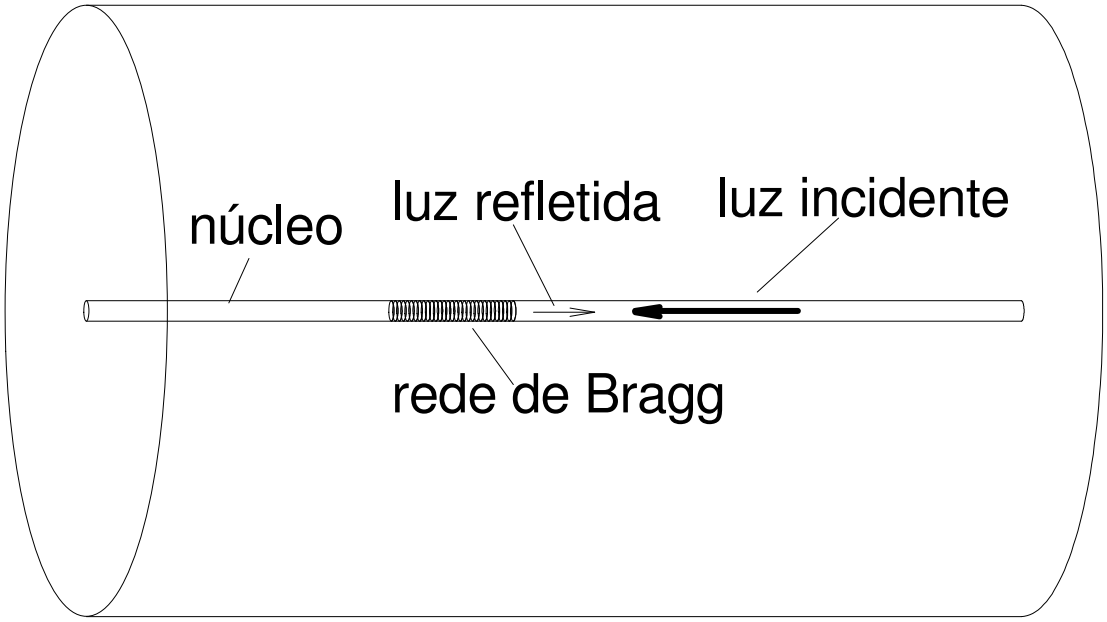
Uma desvantagem dos termopares é a necessidade de uma temperatura de referência. Pois o termopar mede apenas diferenças de temperatura. Muitos multímetros são vendidos com termopar. Eles têm internamente um termistor para medir a temperatura de uma das junções, e com a medida da voltagem do termopar, o aparato calcula a temperatura da ponta de prova, que fica na extremidade de uma vareta flexível. A precisão é geralmente baixa, em torno de 1 K.

A grande vantagem de todos os termômetros elétricos é a facilidade de aquisição de dados de forma automática. Os velhos termômetros de mercúrio, que usam medidas de volume de uma dada quantidade de mercúrio dentro de um recipiente de vidro, atingem boa precisão (tipicamente 0,05K). Mas a aquisição de dados é geralmente feita pelo ser humano e estes termômetros também são muito lentos. Uma boa medida de temperatura com um termômetro de mercúrio pode levar 15 minutos ou mais.

Há certas situações que não permitem o uso de termômetros elétricos. Imagine, por exemplo, que queiramos medir a temperatura de um objeto dentro de um forno de microondas. Naturalmente este objeto não estaria em equilíbrio termodinâmico enquanto o forno estiver ligado. Temos aqui um exemplo de como na prática o conceito de temperatura é estendido para situações fora de equilíbrio. Neste caso deveríamos perguntar pela definição de temperatura!. Bem, uma saída seria definir temperatura nesta situação simplesmente pelos valores que o termômetro indica. Mas isto pode depender do tipo de termômetro. Um termômetro que contém partes metálicas daria dentro de um forno de microonda leituras tão pouco sistemáticas que não parece prudente definir uma temperatura com estes termômetros. Um tipo de termômetro ideal para esta situação seriam termômetros de fibra óptica com redes de Bragg[2].

Uma fibra óptica é um guia de onda para luz. Geralmente é um fio de vidro de sílica (SiO_2) de $120\mu m$ de diâmetro que possui no centro uma região de tipicamente $4\mu m$ de diâmetro com um vidro de índice de refração ligeiramente maior. Luz pode ser guiada por este núcleo. Este tipo de guia de onda é frequentemente usado em sistemas de telecomunicação. Pode-se transformar uma fibra destas num termômetro gravando dentro do núcleo da fibra uma estrutura periódica com ajuda de luz ultravioleta, que altera as propriedades do vidro de forma permanente.

Fig. 6.6 Um pedaço pequeno de uma fibra óptica com rede de Bragg.



A figura 6.6 mostra uma fibra com este tipo de estrutura periódica. O que é mostrado da figura como região escura é na verdade uma região com um índice de refração alterado.

[2] Sir William Lawrence Bragg (* 1890 North Adelaide Austrália, † 1971) Filho de Sir William Henry Bragg (* 1862, † 1942). Em 1915 os dois ganharam juntos o premio Nobel de Física pelos trabalhos sobre espalhamento de raio-X em redes cristalinas. Os raios podem ser refletidos em planos cristalinos equidistantes e paralelos. As redes de Bragg em fibras ópticas foram descobertas muito depois em 1978 por K.O. Hill e são apenas uma analogia na faixa óptica da reflexão de Bragg. Hill, K.O. (1978). "Photosensitivity in optical fiber waveguides: application to reflection fiber fabrication". *Appl. Phys. Lett.* **32**: 647. doi:10.1063/1.89881 Meltz, G.; *et al.* (1989). "Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method". *Opt. Lett.* **14**: 823. doi:10.1364/OL.14.000823

Estas regiões têm um espaçamento regular formando, então, uma rede. Quando uma onda luminosa propaga dentro do núcleo da fibra, cada uma das regiões reflete uma fração minúscula da luz incidente. Esta parcela refletida é tão pequena que seria praticamente imperceptível. Somente quando o comprimento da onda dentro da fibra casa com as distâncias entre estas regiões de tal forma que todas as reflexões se somem construtivamente há uma onda refletida apreciável. Se acoplarmos luz branca na fibra, um só comprimento de onda será refletido. O comprimento de onda refletido depende da temperatura da fibra. Pois o índice de refração, que influencia os comprimentos de onda, depende da temperatura. O espaçamento das estruturas periódicas também muda um pouco com a temperatura. Analisando o comprimento de onda da luz refletida, pode-se determinar a temperatura da fibra. Infelizmente a variação do comprimento de onda com a temperatura é muito pequena:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda\,\delta T} = 6,67\times10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1} \tag{6.1.7}$$

Se pretendermos medir a temperatura com precisão de 0,1 K, teríamos que analisar os comprimentos de onda com uma precisão relativa melhor que 10^{-6}. Isto é possível, mas requer aparelhagem cara. As vantagens que estes termômetros de rede de Bragg têm são: extremamente pequena capacidade térmica, portanto medidas muito rápidas, temperaturas em diferentes pontos espaciais podem ser medidas simultaneamente com uma única fibra e este termômetro pode operar dentro de campos eletromagnéticos como, por exemplo, dentro de um forno de microonda ou em ambientes com ruídos eletromagnéticos.

Fig. 6.7 Sir Chandrasekhara Venkata Raman

Os termômetros apresentados até agora requerem um contato físico com o corpo cuja temperatura deve ser medida. Existem termômetros que permitem medir à distância. O mais comum utiliza a radiação térmica emitida pelos corpos. As características espectrais desta radiação permitem determinar a temperatura do objeto que emite a radiação. Este método é muito elegante e funciona também para temperaturas extremamente altas como, por exemplo, a temperatura do Sol ou a temperatura dentro de um alto forno. O método pode levar a erros por que depende de hipóteses sobre a emissividade do corpo a ser medido. Há ainda outra medida de temperatura à distância usando radiação, mas não a radiação térmica emitida pelo corpo. Trata-se de luz espalhada inelasticamente em moléculas. Este fenômeno do espalhamento inelástico de luz é conhecido como efeito Raman[3]

---

[3] Sir Chandrasekhara Venkata Raman சந்திரசேகர வெங்கடராமன் (* 1888-Tiruchirapalli , Tamil Nadu India, † 1970) Efeito Rama 1928 Premio Nobel em 1930. O espalhamento inelástico de luz foi descoberto independentemente por Leonid Isaakovich Mandelshtam Леанід Ісаакавіч Мандэльштам (* 1879 Belarússia, † 1944) e Grigory Samuilovich Landsberg (Григорий Самуилович Ландсберг (* 1890, † 1957) com quartzo e Kariamanickam Srinivasa Krishnan e C. V. Raman em líquidos. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, "New phenomenon in scattering of light (preliminary report)", *Journal of the Russian Physico-Chemical Society, Physics Section*. 1928. V. **60**. p. 335. G. Landsberg, L.Mandelstam, "Eine neue Erscheinung bei der Lichtzertreuung", *Naturwissenschaften*. 1928. B. **16**. S. 557. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, "Uber die Lichtzerstrenung in Kristallen", *Zeitschrift fur Physik*. 1928. B. **50**. S. 769. Raman C.V., "A new radiation", *Ind. J. Phys*. 1928. V. **2**. P. 387.

Os fótons incidentes são espalhados com uma frequência (energia) diferente da frequência (energia) incidente. A diferença de energia fica com a molécula que espalhou a luz. Esta diferença pode ser positiva ou negativa. Ou seja, a molécula pode ganhar energia ou perder energia. O primeiro caso (linhas Stokes) é muito mais frequente que o segundo (linhas anti-Stokes). Para que um espalhamento de um fóton gere um fóton da linha anti-Stokes é necessário que a molécula esteja num estado excitado quando ocorre o espalhamento. A quantidade de moléculas presentes num estado excitado depende da temperatura. Desta forma a medida das intensidades relativas de uma linha anti-Stokes em relação à linha Stokes correspondente permite a determinação da temperatura de um gás molecular. Esta medida pode ser feita à distância. Como fonte de luz incidente usa-se geralmente um laser potente e muito monocromático.

Este termômetro, que utiliza o efeito Raman, é um termômetro primário. Infelizmente precisamos da mecânica estatística para entender a maioria dos termômetros primários. Muitos deles, inclusive o termômetro Raman, usam o fato de que a probabilidade de encontrar um pequeno sistema num estado i com energia E_i quando o sistema está em contato com um reservatório térmico de temperatura T é dada por

$$p_i = \frac{\exp\left\{-\dfrac{E_i}{k_B T}\right\}}{\sum_n \exp\left\{-\dfrac{E_n}{k_B T}\right\}} \tag{6.1.8}$$

onde $k_B = R \times \text{partícula} = 1{,}38066 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Somente na mecânica estatística, teremos condições de entender este resultado. Por exemplo, no caso do termômetro do efeito Raman, sabemos que a intensidade de uma linha anti-Stokes é proporcional ao número de moléculas no estado excitado que dá origem à linha. Este número é proporcional à probabilidade do estado. Por outro lado a probabilidade de um espalhamento Stokes é proporcional ao número de moléculas no estado fundamental. As duas constantes de proporcionalidade são iguais, tratando-se do mesmo par de níveis energéticos. A figura 6.8 mostra esquematicamente a relação entre transições e linhas espectrais da luz espalhada.

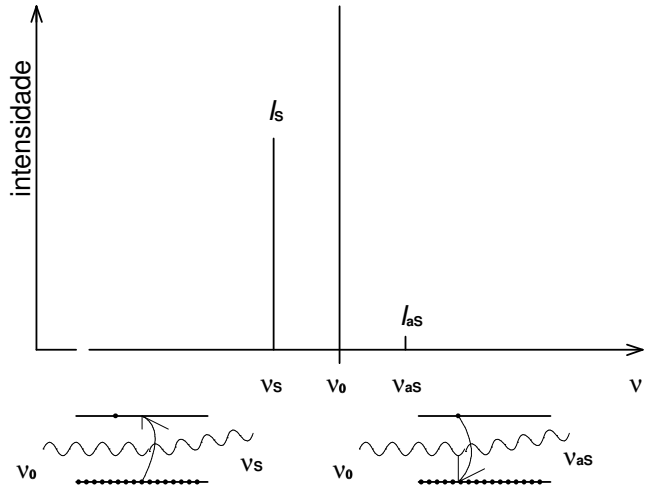


Fig. 6.8 Relação entre probabilidades de estados excitados e intensidades de luz das linhas anti-Stokes e Stokes.

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\}$$

Há outros termômetros primários que usam a fórmula (6.1.8). A faixa de temperatura do termômetro

depende dos valores de energia E_i dos estados i envolvidos. Este tipo de termômetro é apropriado para temperaturas da ordem de $\Delta E / k_B$ onde ΔE é um valor típico de diferenças de energia entre estado vibracional excitado e estado fundamental.

Exercício: O crescimento da capacidade térmica $C_V(T)$ do oxigênio que conhecemos no capítulo 5 (Figuras 5.2 e 5.3 e equação 5.2.10) se deve ao fato de que as vibrações da molécula não participam do armazenamento de energia térmica quando $k_B T$ for muito menor que as quantas de energia da oscilação; e quando $k_B T$ for da mesma ordem de grandeza ou maior, as vibrações da molécula contribuem para a capacidade térmica. Por outro lado, são exatamente os níveis energéticos vibracionais das moléculas que causam o efeito Raman. Use a figura 5.3 ou a fórmula 5.2.10 para estimar a faixa de temperatura que pode ser medida com o efeito Raman.

Podem-se construir termômetros primários que usam a fórmula (6.1.8) e que são apropriados para temperaturas bem perto do zero absoluto, na faixa de mili-Kelvin. Para estes termômetros precisa-se de sistemas com energias na faixa de 10^{-26} J. Energias tão pequenas podem ser estabelecidas com muita precisão colocando núcleos atômicos num campo magnético externo. Os momentos magnéticos dos núcleos podem-se orientar no campo e cada orientação tem um valor de energia associado. Medindo a distribuição de orientações, usando decaimentos radioativos que emitem radiação gama, pode-se inferir a temperatura.

Outro termômetro primário que precisa de teoria sofisticada da mecânica estatística usa ruídos elétricos de um resistor. Nos terminais de um resistor de temperatura T aparecem pequenas voltagens que flutuam de forma irregular. Este fenômeno é conhecido como Ruído de Johnson-Nyquist[4]. A média destas voltagens é zero, mas a média dos quadrados, não. A densidade espectral destas flutuações quadráticas, que é definida como

$$f(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} V(t) V(t+\tau)\, dt \exp\{i 2\pi\nu\tau\}\, d\tau \qquad (6.1.9),$$

é uma função conhecida da temperatura do resistor:

$$f(\nu) = \frac{2Rh\nu}{\exp\{h\nu / k_B T\} - 1} \qquad (6.1.10).$$

Nesta equação R é o valor da resistência, k_B é a constante de Boltzmann e h a constante de Planck. Para baixas frequências esta fórmula descreve um “ruído branco”, isto é, um ruído que é independente da freqüência:

$$f(\nu) = 2Rk_B T \qquad (6.1.11).$$

A medida precisa destas flutuações é difícil e geralmente é feita somente em laboratórios altamente especializadas.

Os únicos termômetros primários que podemos entender com a termodinâmica fenomenológica são as máquinas de Carnot (compare capitulo 4.5) e termômetros que usam gases muito rarefeitos de tal forma que possam ser descritos pela lei dos gases perfeitos. Nestes podemos medir diretamente o produto de pressão e volume, ou podemos usar a velocidade do som no gás para medir a temperatura.

[4] Bert Johnson (* 1887, † 1970), Herry Nyquist (* 1889, † 1976) Ambos americanos oriundos da Suécia.

Imagine gás dentro de um tubo cilíndrico como mostrado da figura 6.9

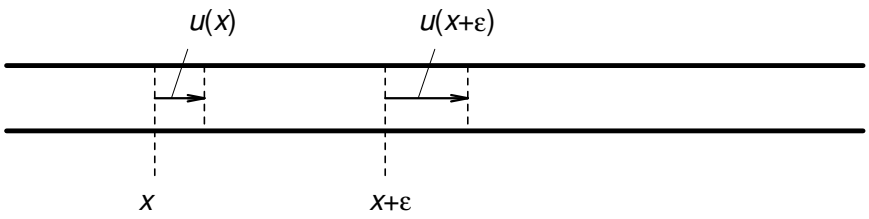


Fig. 6.9 Deslocamentos de gás dentro de um tubo com onda sonora.

Para poder entender a dinâmica de uma onda sonora precisamos da força que atua sobre um volume de gás contido entre as posições x e $x+\varepsilon$. Esta força é obviamente dada por

$$F = A\times\{P(x)-P(x+\varepsilon)\} \qquad (6.1.12),$$

onde A é a área de sessão transversal do tubo. As pressões devem variar pouco em torno da pressão média $\overline{P}$:

$$P(x) = \overline{P} + \delta P(x) \qquad (6.1.13).$$

Podemos relacionar a variação da pressão com a compressibilidade κ e com a variação relativa de volume

$$\delta P = -\frac{1}{\kappa}\frac{\delta V}{V} \qquad (6.1.14).$$

Se definimos deslocamentos $u(x)$ do gás em cada ponto x, obtemos da figura 6.9:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{A\times(u(x+\varepsilon)-u(x))}{A\times\varepsilon} \underset{\varepsilon\,\text{infinitesimal}}{=} \frac{\partial u}{\partial x} \qquad (6.1.15).$$

Inserindo isto na (6.1.12), podemos escrever a segunda lei de Newton para o volume de gás entre x e $x+\varepsilon$:

$$\overline{\rho}\, A\varepsilon\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{A}{\kappa}\varepsilon\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (6.1.16),$$

onde $\overline{\rho}$ é a densidade média do gás. Isto é uma equação de onda

$$\kappa\overline{\rho}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\ , \qquad (6.1.17),$$

com uma velocidade de propagação de

$$c = \frac{1}{\sqrt{\overline{\rho}\kappa}} \qquad (6.1.18).$$

Ingenuamente poder-se-ia usar para κ a compressibilidade isotérmica $\kappa_T = 1/P$. Mas isto leva a um resultado errado[5]. As oscilações sonoras ocorrem tão rapidamente que não há tempo para troca de calor. Uma descrição da onda sonora mais adequada usa para κ a compressibilidade adiabática (compare equação (5.3.31)).

[5] Sir Isaac Newton calculou a velocidade do som com a compressibilidade isotérmica e os resultados coincidiam com os valores experimentais apenas na ordem de grandeza. A discrepância era maior que a imprecisão experimental. Pierre-Simon marquês de Laplace percebeu que a velocidade do som dependia do fator γ.

$$\kappa_S = \frac{\kappa_T}{\gamma} \qquad \text{com} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} \tag{6.1.19}$$

Deduzimos esta relação para processos reversíveis. Para amplitudes de som de $u \approx 1\mu\text{m}$ e freqüência de 1kHz , temos $|\partial u / \partial t| \approx 10^{-3}\,\text{m/s}$. Por outro lado as velocidades das moléculas no gás são da ordem de $10^{+3}\,\text{m/s}$. Com as considerações sobre reversibilidade expostas no capitulo 4.2, podemos concluir que as compressões na onda sonora são bem próximas do caso reversível. Juntando tudo, obtemos para a velocidade de som num gás ideal:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_{mol}}} \tag{6.1.20},$$

onde M_{mol} é a massa molar do gás. Esta fórmula oferece também um método para medir a temperatura termodinâmica. De preferência deve se usar um gás nobre para o qual γ tem um valor conhecido; $\gamma = 5/3$.

O ponto essencial dos termômetros primários é o fato de que existe alguma fórmula teórica que permite relacionar uma grandeza medida com um valor da temperatura termodinâmica. Desta forma o termômetro primário não precisa de outro termômetro de comparação. Mas mesmo assim precisa ainda de uma calibração por causa da escolha da unidade da temperatura. Se usássemos alguma unidade de energia para a escala de temperatura uma fórmula como a (6.1.8) ou (6.1.11) poderia resolver tudo declarando a constante de Boltzmann $k_B = 1$. Mas, infelizmente a norma internacional é outra. A unidade de temperatura K é fixada pela condição de que o ponto triplo da água tem o valor de 273,16 K. Desta forma a constante de Boltzmann tem que ser medida e esta medida é necessariamente relacionada direta ou indiretamente com a realização do ponto triplo da água. Para um físico experimental, é importante ter uma noção como o ponto triplo é realizado no laboratório.

O ponto triplo da água é realizado com uma célula de ponto triplo. Isto é um recipiente totalmente fechado, de preferência de vidro de sílica pura, que contém somente água de altíssima pureza na composição isotópica da água do mar. A água é purificada por muitos processos de destilação e no final é condensada diretamente dentro do recipiente que formará a futura célula. Este recipiente foi, naturalmente, antes lavado inúmeras vezes com água destilada. A figura 6.10 mostra o recipiente na hora de enchê-lo.

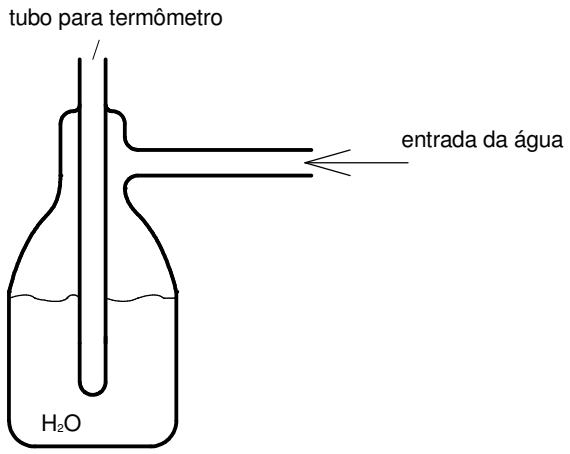


Fig. 6.10 Recipiente que formará uma célula de ponto triplo da água.

Uma vez que o recipiente está cheio de água o tubo, que antes servia para encher, será agora ligado a uma bomba de vácuo. Com a ação da bomba a água entra em ebulição e o vapor que sai pelo tubo arrasta moléculas de outros gases que por ventura possam ainda existir no recipiente. Desta forma, cria-se um espaço que contém somente H_2O. Uma vez feito

isto, derrete-se o vidro do tubo de entrada com um maçarico e a célula fechada é formada como na figura 6.11.

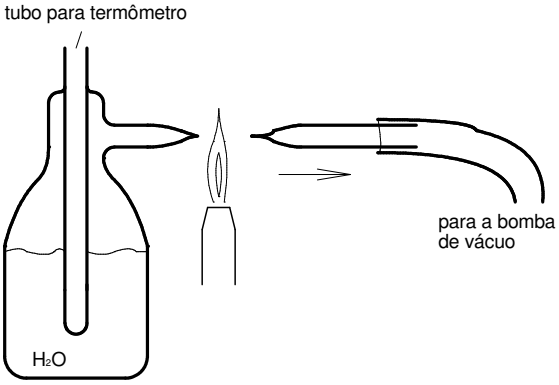


Fig. 6.11 Fechamento da célula.

Como podemos ver nas figuras 6.10 e 6.11, o recipiente é equipado com um tubo que penetra para dentro da célula sem causar uma abertura da mesma, pois este tubo é fechado do lado que fica dentro da célula. Este tubo terá no uso da célula a função de acomodar um termômetro. Mas antes ele terá ainda outra funções. Este tubo é enchido várias vezes com nitrogênio líquido (temperatura 77 K ou -196°C) até formar dentro da água uma grossa calota de gelo em torno do tubo. Depois o tubo é enxaguado com uma mistura de álcool e água, que fornece uma mistura morna, até derreter um pouco da calota de tal forma que ela não grude mais no tubo, mas possa girar livremente. Em seguida os restos de água e álcool são eliminados do tubo e um termômetro é colocado nele. Agora todo o sistema é acomodado num recipiente com paredes de pouca condutividade térmica e o recipiente é mantido num ambiente cuja temperatura fique o mais próximo possível da temperatura do ponto triplo. Desta forma fluxos de calor entre célula e ambiente são minimizados e o sistema pode chegar a um equilíbrio. Este estado de equilíbrio tem uma temperatura bem determinada. A marcação do termômetro é então registrada e este termômetro pode futuramente ser usado para se compararem calibrações. A figura 6.12 mostra a célula em uso.

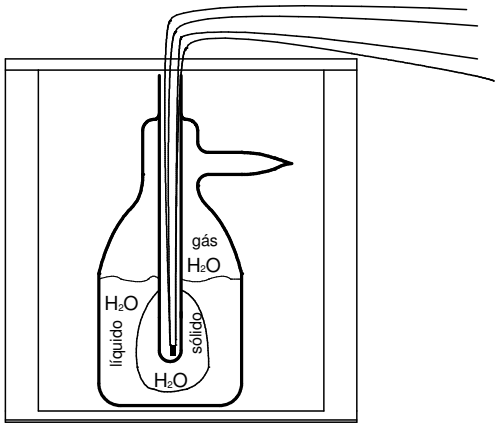


Fig. 6.12 Célula de ponto triplo pronta.

O uso dos termômetros primários é em geral muito complicado. Por esta razão criaram-se certos pontos de referência que foram medidos com muito cuidado e que podem servir para calibrações de termômetros secundários sem a necessidade de presença de um termômetro primário. A tabela 6.2 fornece uma lista destes pontos de referência.

Tabela 6.2 de pontos de referência

Ponto fixo	Temperatura em K
Ponto triplo de Hidrogênio	13,8033
Ponto triplo de Neônio	24,5561
Ponto triplo de Oxigênio	54,3584
Ponto triplo de Argônio	83,8058
Ponto triplo de Mercúrio	234,3156
Ponto triplo de Água	273,16
Ponto de fusão de Gálio	302,9146
Ponto de congelamento de Índio	429,7485
Ponto de congelamento de Estanho	505,078
Ponto de congelamento de Zinco	692,677
Ponto de congelamento de Alumínio	933,473
Ponto de congelamento de Prata	1234,93
Ponto de congelamento de Ouro	1337,33
Ponto de congelamento de Cobre	1357,77

Para terminar esta sessão, vamos estudar uma calibração de um termômetro que usa um pouco as fórmulas que desenvolvemos no último capítulo. Trata-se de um método usado para baixas temperaturas (entre 0,005K e 1 K) atingíveis com desmagnetização de substâncias paramagnéticas como, por exemplo, Nitrato de Cério - Magnésio.

Vamos supor que acima de uma temperatura limite T_l , a escala absoluta é conhecida. Abaixo de T_l , temos alguma escala empírica τ, por exemplo, uma escala definida com a resistência elétrica de um arame. Queremos estender a temperatura absoluta para valores menores que T_l , ou seja, queremos determinar a função $T = T(\tau)$ na região $T < T_l$. Usaremos como substância de trabalho um material paramagnético. Precisaremos da derivada da entropia do material com o campo magnético externo a temperatura constante. Novamente, o teorema de Clairaut e Schwarz junto com a segunda lei permite relacionar esta derivada de difícil acesso experimental com uma derivada experimentalmente acessível. Temos

$$dU = T\,dS + B_0\,d\mathsf{M} \qquad (6.1.21).$$

Para determinar a derivada $\left(\partial S / \partial B_0\right)_T$ usaremos agora uma técnica que será mais explorada no capítulo seguinte: ao invés de usar a diferencial dU ou a diferencial dS para aplicar o teorema de Clairaut e Schwarz, formamos primeiramente uma outra função de estado:

$$G = U - TS - B_0\mathsf{M} \qquad (6.1.22).$$

Com (6.1.21) e com a regra de produto obtemos para a diferencial dG

$$dG = -S\,dT - \mathsf{M}\,dB_0 \qquad (6.1.23).$$

Agora obtemos a informação sobre a derivada $\left(\partial S / \partial B_0\right)_T$ diretamente com o teorema de Clairaut e Schwarz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_0}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial T}\right)_{B_0} \qquad (6.1.24).$$

Conhecendo as temperaturas absolutas para $T \geq T_l$ podemos medir $\left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial T}\right)_{B_0}$ para estados na linha limite L dada pela equação $T = T_l$ (compare figura 6.13)

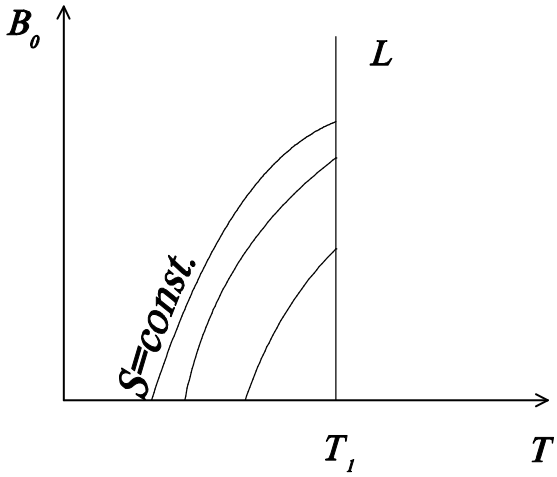


Fig. 6.13 Ao lado direito da linha L a escala de temperatura absoluta é conhecida. As curvas são adiabatas indicando o caminho de desmagnetizações adiabáticas e reversíveis. As curvas permitem relacionar as entropias da linha L com as no eixo T.

Com a equação (6.1.24), obtemos então $\left(\frac{\partial S}{\partial B_0}\right)_T$ para pontos na linha L (isto é para $T = T_l$). Para pontos nesta linha, podemos então calcular a entropia:

$$S\left(T_l, B_0\right) = \int_0^{B_0} \left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial T}\right)_{\tilde{B}_0} d\tilde{B}_0 \; + \; S_0 \qquad (6.1.25)$$

Começando em pontos da linha L (com entropia conhecida), podemos agora desmagnetizar a amostra reversivelmente e adiabaticamente até $B_0 = 0$ encontrando assim na linha $B_0 = 0$ pontos com a mesma entropia do estado inicial na linha L. Os pontos atingidos nestes processos estarão sempre ao lado esquerdo do ponto $\left(T_l, B_0 = 0\right)$, isto é, com temperaturas mais baixas. Depois destas experiências de desmagnetização reversível e adiabática conhecemos a entropia para estados com $B_0 = 0$ e para temperaturas abaixo de T_l. Mas S estaria ainda dada como função da temperatura empírica $S(\tau, 0)$.

Aumentando a temperatura τ infinitesimalmente por um ε para estados com $B_0 = 0$ podemos medir a capacidade térmica com $B_0 = const.$ na escala empírica:

$$C_{B_0}^{emp}\left(\tau, 0\right) = \bar{Q}\left[\frac{1}{\varepsilon} \; \overrightarrow{\delta\tau = \varepsilon \setminus B_0 = 0}\right] \qquad (6.1.26).$$

Com as equações 4.6.11 e 2.4.10, temos

$$C_{B_0}^{emp}\left(\tau, 0\right) = T \; dS\left[\frac{1}{\varepsilon} \; \overrightarrow{\delta\tau = \varepsilon \setminus B_0 = 0}\right] = T\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{B_0 = 0} \qquad (6.1.27).$$

Podemos finalmente calcular a temperatura absoluta:

$$T = \frac{C_{B_0}^{emp}\left(\tau, 0\right)}{\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{B_0 = 0}} \qquad (6.1.28)$$

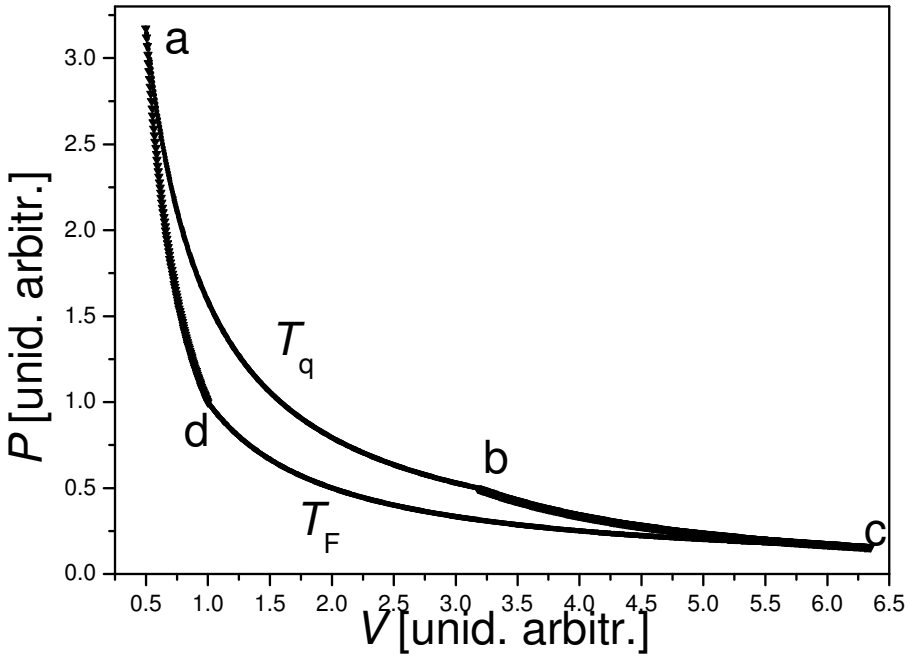
6.2 Máquinas térmicas

No capítulo 4, estudamos os conceitos gerais das máquinas térmicas sem entrar em detalhes técnicos. A ênfase era entender o melhor rendimento teoricamente possível. Vimos que o caso limite da máquina com melhor rendimento corresponde ao caso reversível. Portanto, uma máquina que se aproxima deste caso ideal trabalha necessariamente de forma lenta. Mas nas aplicações, lentidão, isto é, baixo fluxo de energia pode ser uma desvantagem inaceitável.

Na presente sessão, veremos um pouco mais do lado prático das máquinas térmicas e consideremos também o aspecto do fluxo de energia. Tomamos como ponto de partida a máquina de Carnot. Lembramos que qualquer máquina térmica reversível que usa somente dois reservatórios térmicos fora da máquina é uma máquina de Carnot independente da estrutura ou das substâncias que ela use internamente.

Consideremos primeiramente uma máquina de Carnot que usa apenas um fluido como substancia de trabalho, um êmbolo para transferência de trabalho e paredes adiabáticas e diatérmicas com capacidades térmicas desprezíveis e alguns artifícios para trocar estas paredes na hora certa. Como as transferências de calor com os reservatórios térmicos têm que ser idealmente sem diferença de temperatura, o ciclo deve ter duas isotermas com as temperaturas T_q e T_f dos reservatórios térmicos. Nestes processos isotérmicos, temos que conectar o fluido aos reservatórios com paredes isotérmicas. Como não há outros processos de troca de calor previstos e como todo ciclo deve ser reversível, temos que conectar estas isotermas com processos adiabáticos reversíveis. Desta forma as características do ciclo são determinadas como indicado na figura 6.14.

Fig. 6.14 Ciclo de Carnot com uma máquina mínima usando um fluido de trabalho.

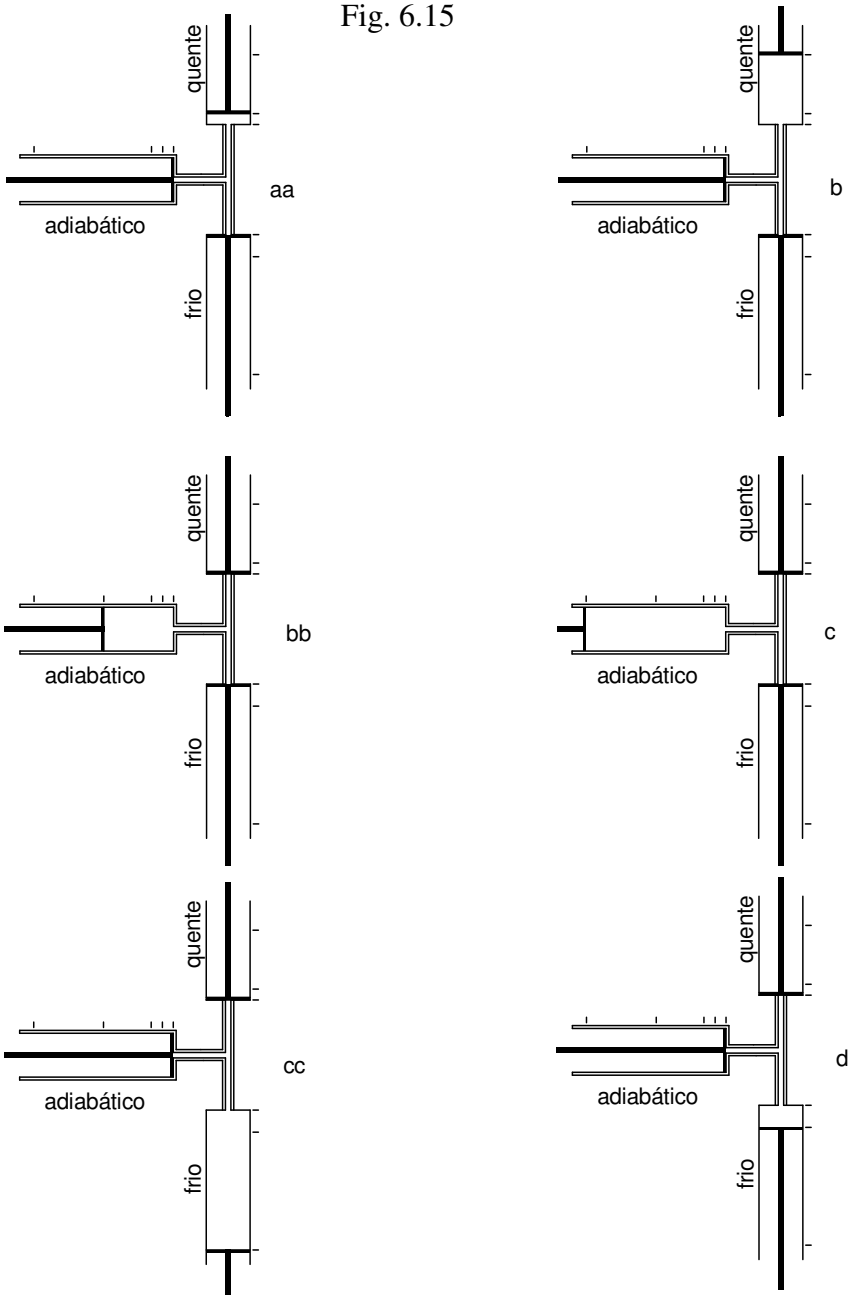


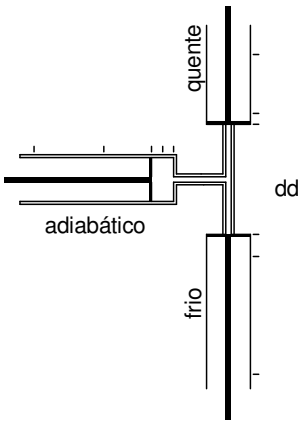
Percorrendo este ciclo no sentido horário, a máquina funcionaria como máquina térmica e no sentido anti-horário como bomba térmica.

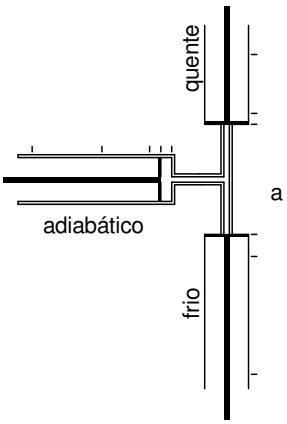
Na prática seria difícil construir uma máquina que se aproximasse do ciclo da figura 6.14. As figuras 6.15aa – 6.15a mostram estados de uma máquina que poderia em princípio chegar perto do ideal. Ao invés de encostar ora o reservatório quente ora o

reservatório frio no cilindro do fluido, na proposta das figuras 6.15, o fluido é transferido de um cilindro para outro. Temos três cilindros: um permanentemente em contato com o reservatório quente, um sempre em contato com o frio e um cilindro com paredes adiabáticas. As letras “a” – ”d” correspondem aos quatro estados de encontro de isoterma com adiabática da figura 6.14. Entre uma configuração de uma letra e a configuração da mesma letra duplicada, o fluido não mudou de estado, mas foi simplesmente transferido para outro cilindro.

Fig. 6.15







Embora o esquema das figuras resolva o problema da troca repentina de uma parede diatérmica por uma adiabática, uma realização prática seria ainda complicada. Para começar, paredes de um cilindro com êmbolo geralmente não têm condutividade térmica desprezivelmente pequena. Para tornar os processos de mudanças de temperatura adiabáticos, seria necessário executar estes processos relativamente rapidamente. Mas a grande dificuldade do esquema da figura 6.15 reside no fato de que temos oito processos com dependências entre força e movimento bastante diversas. As velocidades dos êmbolos são parâmetros importantes que determinam até que ponto o ciclo se aproxima do caso ideal de Carnot e com que rapidez as energias fluem nesta máquina. As velocidades dos êmbolos são determinadas pelas integrais temporais das acelerações. Então é preciso controlar as acelerações. Estas são determinadas pelas somas das forças que atuam sobre os êmbolos. Há (fora de forças de atrito) duas forças: as forças exercidas pelo fluido e as forças da mecânica que recebe e fornece trabalho. Desta forma fica claro que uma variabilidade grande das relações entre força e deslocamento causa problemas para a construção da mecânica. Por exemplo, a compressão adiabática d → a traz uma variação enorme da força de pressão com um deslocamento de êmbolo muito pequeno. Por outro lado, a expansão adiabática b → c envolve uma força de pressão pequena com um deslocamento enorme do êmbolo.

Esta dificuldade mecânica é menor com uma outra realização da máquina de Carnot. É uma máquina térmica conhecida como motor de Stirling[6] . Este motor não envolve apenas um fluido, no caso um gás ideal, mas uma grande coleção de reservatórios térmicos também faz parte da máquina. No caso limite de Carnot, esta coleção seria infinita. O princípio da máquina de Stirling é simples: os dois processos adiabáticos do ciclo da figura 6.14 são substituídos por dois processos reversíveis de troca de calor com o banco de reservatórios térmicos. Estes recebem calor na hora de esfriar o fluido e devolveriam tudo para o fluido na hora do aquecimento (supondo um gás ideal). A figura 6.16 mostra o ciclo e a figura 6.17, uma possível realização do motor.

---

[6] Robert Stirling (1790 Methven Escócia – 1878 Galston Escócia) Curiosamente Stirling não era engenheiro, mas Padre da Igreja da Escócia.

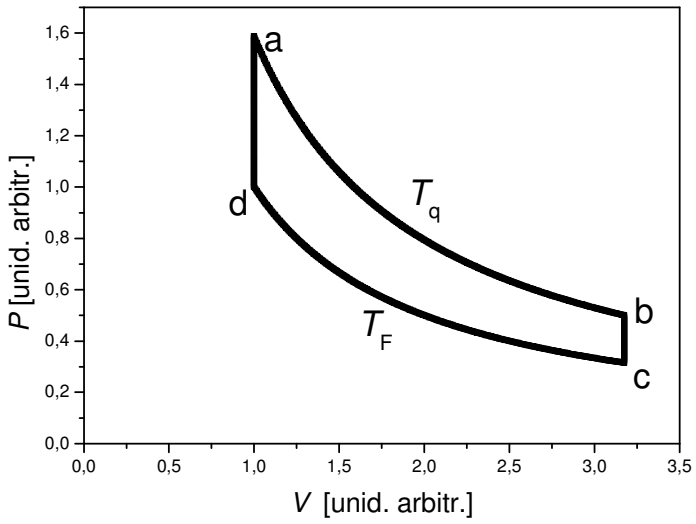
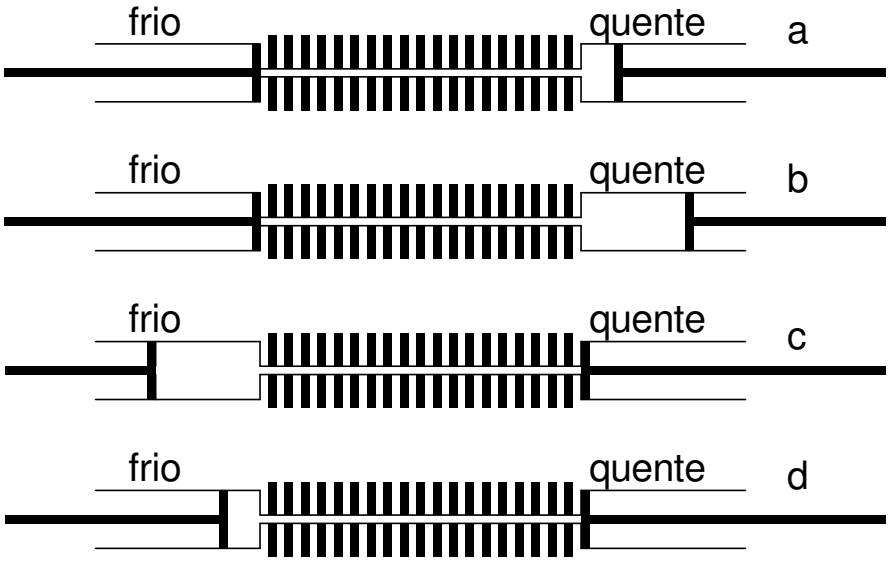


Fig. 6.16 Ciclo de Stirling

Fig. 6.17 Realização de uma máquina de Stirling



Nos trechos (c → c) e (d → a), o fluido é transferido de um cilindro para outro e neste movimento passa por discos de cobre que exercem a função dos reservatórios térmicos na troca quase reversível de calor conforme discutido do capítulo 4.2 (compare com a figura 4.3). Idealmente os reservatórios voltariam ao estado original depois de duas passagens do fluido. Se não houver outros processos irreversíveis envolvidos, o ciclo seria uma realização do ciclo de Carnot, desde que os discos de cobre sejam considerados parte da máquina. Este motor foi desenvolvido pelos laboratórios da Philips e alcança bons rendimentos. Mas sua mais importante aplicação não é como motor, mas como bomba térmica. A companhia Philips produziu uma máquina de liquefazer ar usando o processo Stirling com He ou H_2 como gás de trabalho.

Naturalmente qualquer máquina de Sterling real possui processos irreversíveis e não alcança exatamente o rendimento ideal. Temos os seguintes processos irreversíveis num motor de Stirling real:

1) Passagem direta de calor da fonte quente para a fria.
2) Atritos dos êmbolos.
3) Atrito viscoso do fluido.
4) Passagem de calor entre os discos de cobre.
5) Para garantir uma taxa de fluxo de energia razoável, as trocas de calor não podem ser entre corpos de temperaturas exatamente iguais.

O item 5) é diretamente ligado à rapidez do ciclo. O engenheiro que planeja a construção vai ter que encontrar um meio-termo entre a meta de obter um bom rendimento e uma taxa aceitável de passagem de energia. Vejamos o exemplo do fluxo de calor da fonte quente para dentro do cilindro quente. A todo rigor, o fluido não estaria num estado de equilíbrio durante o funcionamento da máquina e não teria, portanto, uma temperatura bem definida. Mas podemos associar ao fluido um valor de temperatura aproximado $T_{Fluido\ quente}$. Em primeira aproximação a taxa de passagem de calor será proporcional à diferença da temperatura do reservatório térmico e da temperatura do fluido:

$$\dot{Q} = const. \times \left[T_q - T_{Fluido\ quente} \right] \tag{6.2.1}$$

onde denotamos a taxa de fluxo de calor com um ponto, como se fosse uma derivada temporal. Uma fórmula análoga vale para o lado frio. Para termos uma taxa $\dot{Q}$ tecnicamente aceitável, precisamos trabalhar com uma diferença suficientemente grande das temperaturas;

$$T_q > T_{Fluido\ quente} \tag{6.2.2}$$

Analogamente precisamos temperaturas do lado frio com.

$$T_F < T_{Fluido\ frio} \tag{6.2.3}$$

Então as verdadeiras temperaturas do ciclo não serão as temperaturas dos reservatórios externos, mas as temperaturas do fluido. Das desigualdades (6.2.2) e (6.2.3) segue

$$\frac{T_{Fluido\ quente} - T_{Fluido\ frio}}{T_{Fluido\ quente}} < \frac{T_q - T_F}{T_q} \tag{6.2.4}$$

e com a desigualdade de Carnot concluímos que o rendimento da máquina é reduzido pelo aparecimentos das diferenças de temperatura $T_q - T_{Fluido\ quente}$ e $T_{Fluido\ frio} - T_F$. Se quisermos alto rendimento temos que manter estas diferenças pequenas e isto implica em baixo fluxo de calor como consequência da equação (6.2.1). Ou se exigirmos alto fluxo de energia, temos que abrir mão do alto rendimento.

Da tentativa de escapar deste conflito, nasceu um outro conceito de máquina térmica: Até agora "alimentamos" as máquinas térmicas com uma diferença de temperatura entre dois reservatórios térmicos. As energias que saem da fonte quente são simplesmente tiradas de um estoque muito grande. Numa analogia elétrica esta situação significaria que alimentássemos um radio com um grande capacitor carregado. No caso do rádio, sabemos que esta não é uma boa forma de fornecer energia para um circuito. Pois é difícil armazenar grandes quantidades de energia num capacitor. Na maioria das aplicações térmicas, a situação não é muito diferente. Geralmente vamos repor o calor

retirado do reservatório quente com ajuda da queima de algum combustível. Se a passagem de calor do reservatório quente para o interior do cilindro apresenta um problema, (como tínhamos visto na discussão do ponto 5), então seria muito melhor fazermos a queima do combustível diretamente dentro do cilindro. Naturalmente isto implica em que o fluido tem que ser renovado depois de cada ciclo. Vários conceitos básicos das máquinas térmicas que discutimos até agora não se aplicam mais neste caso das *máquinas com combustão interna*. Não somente a troca do fluido de trabalho é uma alteração nos conceitos, mas também o calor do lado quente é eliminado do processo. O combustível faz parte do sistema e, a todo rigor, não há mais calor envolvido no lado quente do ciclo. Na verdade esta máquina não é mais alimentada por uma diferença de temperatura. Percebemos que a diferença de temperatura é apenas uma possível fonte para a realização de trabalho. O que toda máquina térmica realmente precisa para poder produzir trabalho é algum desequilíbrio termodinâmico. Quando prepararmos uma mistura de gasolina ou álcool com ar, temos um sistema fora do equilíbrio químico. Na situação de equilíbrio, teríamos CO_2 e H_2O e N_2. Apesar desta mudança conceitual, é costume discutir as máquinas com combustão interna como se fossem máquinas térmicas comuns. A energia liberada na combustão é contada como se fosse calor transferido de um reservatório externo para dentro do cilindro. Também a renovação do fluido de trabalho é tratada como se fosse uma volta ao ponto inicial de um único fluido de trabalho. Embora esta prática não seja conceitualmente correta, ela ajuda na determinação das características de uma máquina. Veremos aqui o motor de Barsanti-Matteucci-Otto[7] como exemplo de uma máquina de combustão interna. A figura 6.18 mostra os passos de funcionamento deste motor.

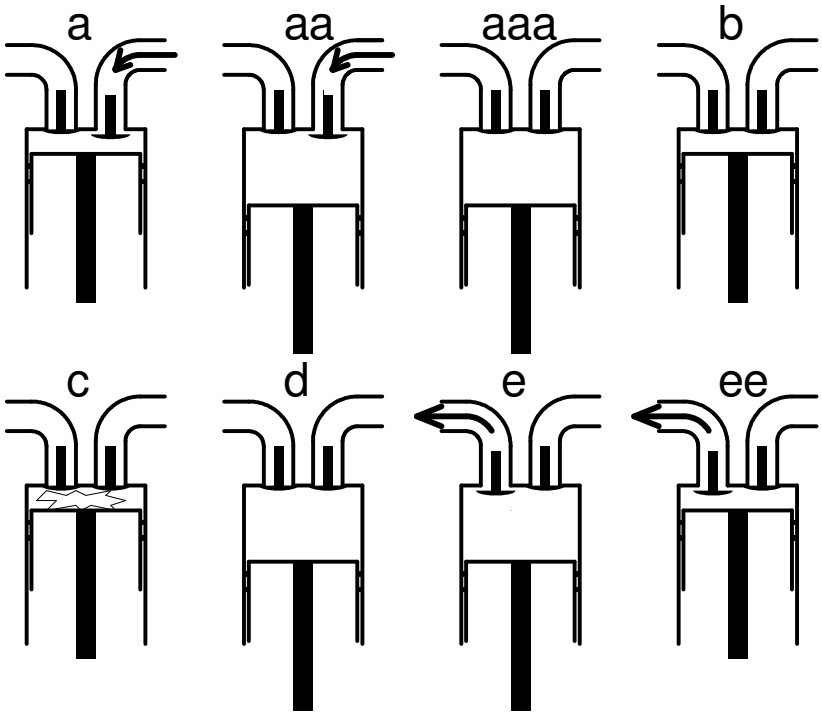
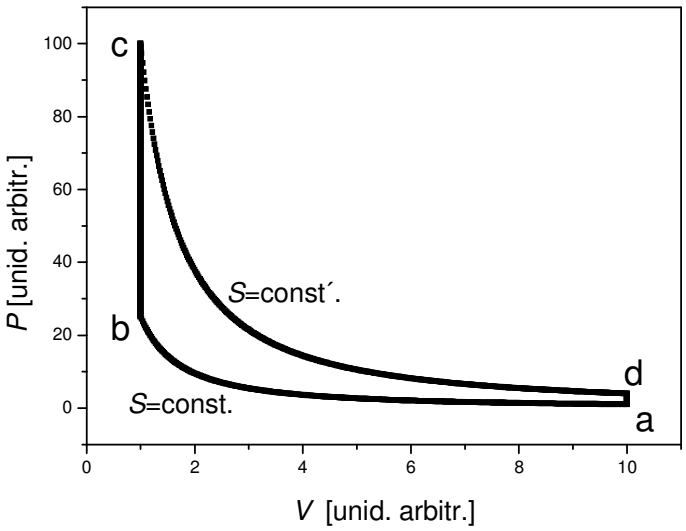


Fig. 6.18 Etapas do ciclo de Barsanti-Matteucci-Otto

[7] Nicolaus Otto (* 1832 Holtzhausen an der Haide Alemanha, † 1891 Köln Alemanha) Inventou o motor Otto. De fato os engenheiros Italianos Eugenio Barsanti (* 1821, † 1864) e Felice Matteucci (* 1808, † 1887) inventaram uma máquina muito semelhante antes de Otto.

Fig. 6.19 Diagrama *V-P* do ciclo de Barsanti-Matteucci-Otto



No intervalo de a até aa uma mistura de ar e combustível é aspirada para dentro do cilindro através de uma válvula aberta durante este intervalo. No fim do intervalo a válvula é fechada (imagem aaa). Nestes processos a mistura de ar com combustível sofre apenas um deslocamento e um confinamento. Essencialmente não há ainda uma mudança do estado termodinâmico. Por esta razão todas as etapas a até aaa são representadas por um único ponto a no diagrama *V-P* da figura 6.19. A partir do confinamento aaa, começa um processo de compressão adiabática que leva ao estado b. Neste momento a mistura de combustível e ar é incendiada com ajuda de uma faísca elétrica. Em motores mais modernos, usa-se um pulso de luz-laser guiado para dentro do cilindro por via de uma fibra óptica para dar início à combustão da mistura. A queima da mistura eleva a temperatura do gás e uma subsequente expansão adiabática (c → d) fornece mais trabalho do que aquele que se gastou na compressão (aaa → b). Finalmente uma válvula de escape é aberta (ponto e) e o gás é expulso na etapa (e → ee).

Nesta sequência de processos o fluido de trabalho não faz um ciclo e o conceito de calor não é aplicável. Mas, para a análise do rendimento, podemos substituir a troca da mistura queimada por uma mistura nova por uma volta que leva o fluido de trabalho do estado d para o estado inicial a. Podemos substituir a energia liberada na queima por uma entrada de calor Q_q a partir de algum reservatório quente cuja temperatura não interessa. O valor desta quantidade de calor seria determinado pelas temperaturas dos estados b e c (antes e depois da queima) e pela capacidade térmica a volume constante do gás queimado:

$$Q_q = \int_{T_b}^{T_c} C_V(T)\,dT \qquad (6.2.5).$$

De forma semelhante, podemos associar à substituição da mistura queimada pela mistura nova uma quantidade de calor Q_f dada por

$$Q_f = \int_{T_a}^{T_d} C_V(T)\,dT \qquad (6.2.6).$$

Para fins de uma análise não muito rigorosa, vamos supor um valor constante para a capacidade térmica:

$$Q_q = (T_c - T_b)C_V \qquad (6.2.7)$$

$$Q_f = (T_d - T_a)C_V \qquad (6.2.8)$$

Com isto, obtemos para o rendimento da máquina:

$$\eta = \frac{Q_q - Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{T_\mathrm{d} - T_a}{T_\mathrm{c} - T_\mathrm{b}} \tag{6.2.9}$$

Se assumirmos que os processos adiabáticos a → b e c → d são aproximadamente reversíveis, temos $S = const.$ e supondo que podemos tratar o gás aproximadamente como gás ideal e $C_V \approx const.$, temos

$$\begin{aligned} const = S(T,V) &= S_0 + \int_{T_r}^{T} \frac{C_V(T')}{T'} dT' + NR \ln \frac{V}{V_r} \approx C_V \ln \frac{T}{T_r} + NR \ln \frac{V}{V_r} = \\ &= C_V \left(\ln \frac{T}{T_r} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \ln \frac{V}{V_r} \right) = C_V \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_r V_r^{\gamma-1}} \end{aligned} \tag{6.2.10}$$

com $\gamma = C_P / C_V$. Então podemos relacionar as temperaturas com os volumes:

$$V_\mathrm{a}^{\gamma-1} T_\mathrm{a} = V_\mathrm{b}^{\gamma-1} T_\mathrm{b} \tag{6.2.11},$$

$$V_\mathrm{a}^{\gamma-1} T_\mathrm{d} = V_\mathrm{b}^{\gamma-1} T_\mathrm{c} \tag{6.2.12}.$$

Onde usamos que $V_\mathrm{a} = V_\mathrm{d}$ e $V_\mathrm{b} = V_\mathrm{c}$. Subtraindo a (6.2.11) da (6.2.12), obtemos

$$V_\mathrm{a}^{\gamma-1} (T_\mathrm{d} - T_\mathrm{a}) = V_\mathrm{b}^{\gamma-1} (T_\mathrm{c} - T_\mathrm{b}) \tag{6.2.13}.$$

Com este resultado, podemos expressar o rendimento (6.2.9) pelo quociente dos volumes:

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_\mathrm{b}}{V_\mathrm{a}} \right)^{\gamma-1} \tag{6.2.14}$$

Como $\gamma > 1$, percebemos que o rendimento é uma função monotonicamente crescente de $V_\mathrm{a} / V_\mathrm{b}$. Então o construtor vai escolher uma razão de volumes grande. Mas existe uma limitação técnica nesta escolha que depende do tipo de combustível usado no motor. Quando $V_\mathrm{a} / V_\mathrm{b}$ for muito grande, a temperatura da mistura se eleva na compressão adiabática tanto que a queima começa espontaneamente antes de alcançar o estado b. A correspondente elevação da pressão na posição inadequada do êmbolo pode danificar as partes mecânicas do motor. A máxima razão $V_\mathrm{a} / V_\mathrm{b}$ tecnicamente possível é aproximadamente 10. Com um $\gamma \approx 1{,}4$, obtemos $\eta \approx 0{,}6$, ou seja, 60%. Naturalmente existem muitas perdas que não consideramos. Por exemplo, a expansão não é realmente adiabática e o êmbolo se move com atrito. Na prática os motores deste tipo alcançam rendimentos em torno de 30%, o que não é nada mal.

Fig. 6.20 Rudolf Diesel (Wikipedia)

O engenheiro Rudolf Diesel[8] percebeu que a limitação do quociente $V_\mathrm{a} / V_\mathrm{b}$ podia ser evitada introduzindo o combustível somente no fim da fase de compressão por meio de uma bomba de injeção. No motor de Diesel a temperatura no fim da compressão é tão alta que não há

[8] Rudolf Christian Karl Diesel (1858 Paris – 1913 Mar do Norte. Diesel morreu afogado numa viagem de Antuérpia para Londres. Não se sabe se era um acidente, suicídio ou assassinado.)

necessidade de uma faísca para ignição. Diesel, além de ser um excelente engenheiro, tinha muito interesse em questões sociais e ambientais. A invenção do seu motor era motivada pela intenção de providenciar energia mecânica para pequenos empresários que não tinham meios de adquirir as grandes máquinas a vapor usadas na época para mover as máquinas nas fábricas.

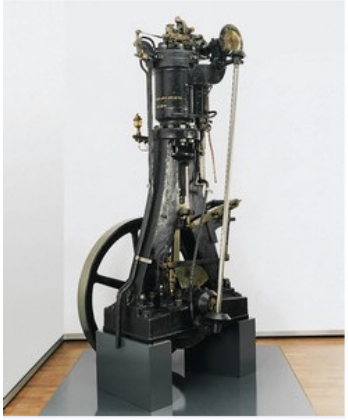


Fig. 6.21 Primeiro motor Diesel (Wikipedia)

Enquanto os quocientes V_a / V_b em motores do tipo Barsanti-Matteucci-Otto são menores que 10, em máquinas Diesel este quociente fica na faixa de 18 a 25. O rendimento dos motores Diesel fica tipicamente na ordem de 45%. A alta compressão no motor Diesel traz também problemas. A mistura de gás, que contém N_2 e O_2, chega a temperaturas tão altas que ocorre uma reação química entre estas espécies formando NO_2. Este gás forma ácido nítrico no sistema respiratório das pessoas e provoca sérios problemas respiratórios.

Outro ciclo importante de máquinas de combustão interna é o ciclo de Brayton[9] que na verdade dever-se-ia chamar ciclo de Barber[10], pois foi inventado e patenteado por John Barber antes de Brayton ter nascido. Este ciclo difere do ciclo do motor de Barsanti-Matteucci-Otto pela substituição dos dois trechos isocóricos por dois isobáricos como mostra a figura 6.22.

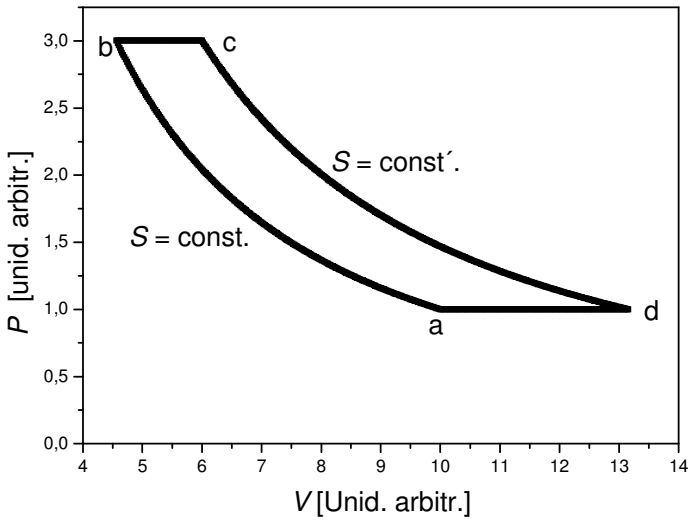


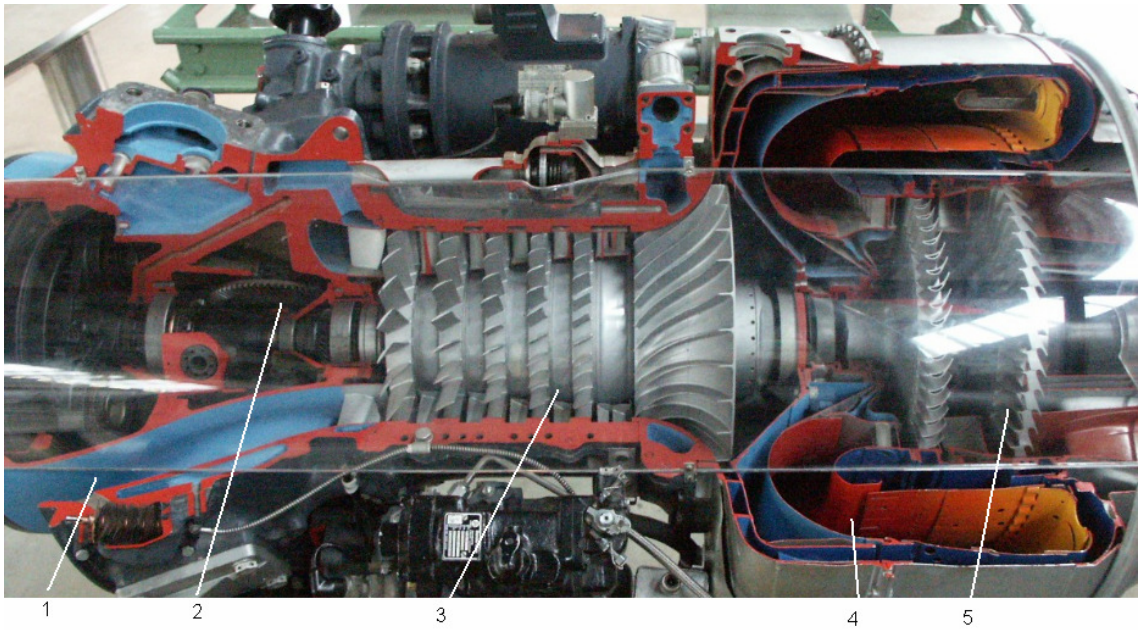
Fig. 6.22 Ciclo de Barber

Este ciclo é usado para modelar o funcionamento de turbinas a gás. A figura 6.23 mostra uma fotografia de uma turbina aberta (modelo didático de um museu de tecnologia). Ar é aspirado num canal de entrada (1) e jogado por fileiras de palhetas girantes contra palhetas fixas. Neste processo o ar é comprimido de forma aproximadamente isentrópica. Na fotografia o conjunto de palhetas que formam o compressor é indicado com o número (3). O processo de compressão corresponde ao trecho (a→b) no diagrama *V-P*. Nesta compressão a temperatura do ar se eleva tipicamente a valores entre 300°C a 450°C. Na câmera de combustão (4) a queima do combustível injetado eleva a temperatura do gás acima de 1200°C, isto corresponde ao trecho (b→c). Finalmente o gás expande adiabaticamente na turbina (5) e move o eixo comum. Repare que as duas rodas de

[9] George Brayton (* 1830, † 1892)
[10] John Barber (* 1734, † 1801)

turbina (5) giram em sentidos contrários. O eixo é duplo (coaxial) e as duas rotações são acopladas na caixa de engrenagem (2). Aproximadamente a metade do trabalho que o gás entrega aos eixos coaxiais é utilizada na compressão e o restante é retirado numa engrenagem (2) para aproveitamento útil. Geralmente o gás na saída tem ainda uma temperatura elevada, em torno de 600°C. Em turbinas dedicadas à geração de energia elétrica, esta energia térmica é ainda aproveitada para gerar jatos de vapor que movem outra turbina. Este sistema conjunto chega a eficiências energéticas de 60%.

Fig. 6.23 Turbina a gás aberta (Wikipedia)



As turbinas de vapor envolvem também conceitos interessantes de termodinâmica e de mecânica de fluidos. A ideia básica é transformar energia térmica em energia cinética de um jato de vapor e depois transferir esta energia cinética para uma roda. O primeiro passo da conversão de energia térmica em energia cinética de um jato parece simples: temos um recipiente com um gás (vapor superaquecido) com altíssima pressão e um furo ou bocal por onde sai um jato de gás. Mas os detalhes da dinâmica do gás dentro do bocal não são simples e a forma do bocal é crucial para um funcionamento adequado.

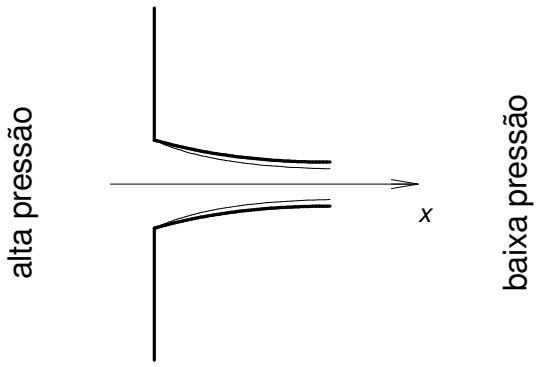


Fig. 6.24 Bocal para formação de um jato de gás. A camada limite é indicada com linhas finas.

A figura 6.24 mostra um bocal com uma definição de coordenada x. Sabe-se na dinâmica de fluidos que o escoamento em torno de um obstáculo pode ser dividido aproximadamente em duas regiões: uma, chamada de *camada limite*, perto do obstáculo onde a viscosidade do fluido é importante e onde o rotacional do campo de velocidades é apreciável; e outra, longe do obstáculo, onde o rotacional do campo de velocidade e a viscosidade do fluido podem ser desprezados. Na entrada do bocal a camada limite é fina e, se o bocal for suficientemente curto, ela ocupa somente uma pequena região superficial nas paredes do bocal como indicado na figura com duas linhas finas. Para a

análise do escoamento, podemos nos restringir à região que exclui a camada limite, tratando a superfície da camada limite como parede do bocal e considerar dentro desta parede todo escoamento sem viscosidade. Com isto a equação de Navier-Stokes (segunda lei de Newton para fluidos) se reduz à equação de Euler:

$$\rho \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right\} \vec{v} = -grad\ P \tag{6.2.15}$$

Vamos considerar um escoamento estacionário, de tal forma que a derivada temporal não contribui, e escrever somente a componente grande (componente x) da equação (com $v \equiv v_x$ e tratando P como função somente de x):

$$\rho\, v \frac{dv}{dx} = -\frac{dP}{dx} \tag{6.2.16}$$

Não podemos tratar o gás como incompressível, pois nesta aplicação existem grandes diferenças de pressão. Se a densidade não é constante, temos aqui um exemplo da situação descrita na introdução (capítulo 1.1) de uma descrição incompleta da dinâmica macroscópica. A equação (6.2.16) tem um número excessivo de variáveis. É a termodinâmica que pode completar a equação com uma relação entre densidade e pressão. Uma análise de balanço de energia fornece esta relação: a passagem do gás de uma região de dada temperatura até outra com temperatura diferente é tão rápida que podemos desprezar a condução de calor. Isto significa que um pequeno volume de gás ao longo de sua trajetória sofre um processo adiabático. Agora precisamos ainda de uma avaliação se este processo é razoavelmente reversível. Como a viscosidade de cisalhamento é desprezível fora da camada limite, não há transformação apreciável de energia cinética macroscópica em energia térmica por forças de cisalhamento. Resta investigar se compressões ou expansões poderiam transferir energia irreversivelmente. As velocidades de expansão ou compressão de um pequeno volume V de gás são, supondo expansões ou compressões isotrópicas,

$$\dot{\ell} \approx \frac{d}{dt} V^{1/3} \tag{6.2.17}$$

O tamanho do volume é determinado pela escala de heterogeneidades nas condições físicas. Seja L um comprimento característico do problema, por exemplo, o comprimento do bocal. As dimensões lineares do volume da equação (6.2.17) devem ser alguma fração pequena do comprimento L para garantir homogeneidade dentro do volume V:

$$\ell = V^{1/3} = \frac{L}{G} \qquad \text{com} \qquad G >> 1 \tag{6.2.18}$$

O gás atravessa a distância L num tempo característico $\tau \approx \dfrac{L}{v_{típico}}$ onde $v_{típico}$ é um valor típico da velocidade de escoamento do gás. Então podemos estimar que os valores típicos de expansão sejam da ordem

$$\dot{\ell} \approx \frac{d}{dt} V^{1/3} \approx \frac{\ell}{\tau} \approx \frac{v_{típico}}{G} \tag{6.2.19}$$

Como veremos logo, as velocidades que conseguiremos nos jatos de gás podem ultrapassar a velocidade do som por um fator 1,5 ou 2 . Mas com o fator G^{-1} as velocidades típicas de expansão são então ainda pequenas comparadas com a velocidade do som e consequentemente também pequenas comparadas com as velocidades microscópicas das moléculas. Consequentemente podemos ainda desprezar os efeitos dissipativos oriundos da viscosidade volumétrica. Resumindo, podemos supor que o gás

ao longo da trajetória sofre processos adiabáticos reversíveis. Isto determina a relação entre densidade e pressão.

$$P\,\rho^{-\gamma} \quad = \quad const. \tag{6.2.20}$$

As variações destas grandezas devem obedecer às mesmas relações como no caso das ondas sonoras que discutimos anteriormente. Para a discussão dos jatos, será conveniente aproveitar esta relação com o som. Com a equação (6.1.18) temos

$$c^2 = \rho\kappa_S = -\frac{\rho}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\rho^2\left(\frac{\partial\left(1/\rho\right)}{\partial P}\right)_S = +\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \tag{6.2.21}$$

onde c é a velocidade do som no gás (que depende da temperatura).

Queremos entender até que ponto podemos transformar energia térmica em energia cinética do jato com uma expansão adiabática reversível. Além das equações (6.2.16) e (6.2.20), temos ainda a conservação de massa. Numa situação estacionária o fluxo de massa tem que ser o mesmo em todos os pontos x ao longo do bocal. Se $A(x)$ é a área de secção transversal no ponto x, deve valer $\rho(x)v(x)A(x) = const.$ (independente de x). Isto escrito em forma diferencial significa:

$$\frac{d\rho}{dx}vA + \rho\frac{dv}{dx}A + \rho v\frac{dA}{dx} \quad = \quad 0 \tag{6.2.22}$$

No primeiro termo, vamos usar a (6.2.21):

$$\frac{d\rho}{dx} \quad = \quad \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S\frac{dP}{dx} \quad = \quad \frac{1}{c^2}\frac{dP}{dx} \tag{6.2.23}$$

No segundo termo da (6.2.22), vamos utilizar a equação de Euler (6.2.16):

$$\frac{1}{c^2}\frac{dP}{dx}vA - \frac{1}{v}\frac{dP}{dx}A + \rho v\frac{dA}{dx} \quad = \quad 0 \tag{6.2.24}$$

Multiplicando tudo por v/A e isolando dP/dx, obtemos:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\rho v^2}{A\left(1-\left(v/c\right)^2\right)}\frac{dA}{dx} \tag{6.2.25}$$

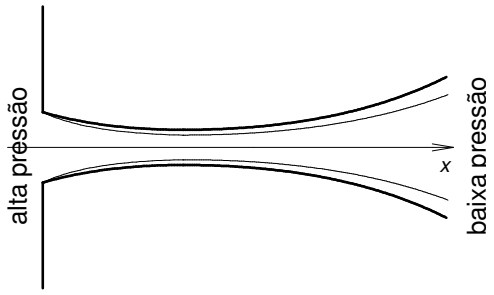


Fig. 6.25 Bocal com alargamento para produzir jatos supersônicos.

Esta equação é a chave para a análise dos jatos em bocais. A transformação da energia térmica em energia cinética do jato tem sua origem na expansão do gás. Então queremos que dP/dx seja negativo. Enquanto a velocidade do jato estiver menor que a velocidade do som, conseguimos isto com $dA/dx < 0$, ou seja, com um estreitamento do canal. Mas se quiséssemos atingir velocidades supersônicas? Com $v = c$ o denominador na equação (6.2.25) seria zero! Será que isto significa que um jato nunca poderá alcançar a velocidade do som? Não! Existe esta possibilidade. Mas, $v = c$ pode ocorrer somente no ponto onde

$dA/dx = 0$, ou seja, no ponto de diâmetro mínimo. Uma vez que ultrapassamos este ponto, o fator na frente do dA/dx na equação (6.2.25) se torna negativo e uma expansão adicional do gás só é possível com um aumento do diâmetro do bocal. O engenheiro Sueco, Karl Gustaf Patrik de Laval (1845 -1913), percebeu isto e construiu bocais que se alargam depois de um estreitamento (compare a figura 6.25). Com estes bocais Laval conseguiu jatos supersônicos. Este tipo de bocal, chamado bocal de Laval, é usado não apenas em turbinas, mas também em foguetes (compare figura 6.26)

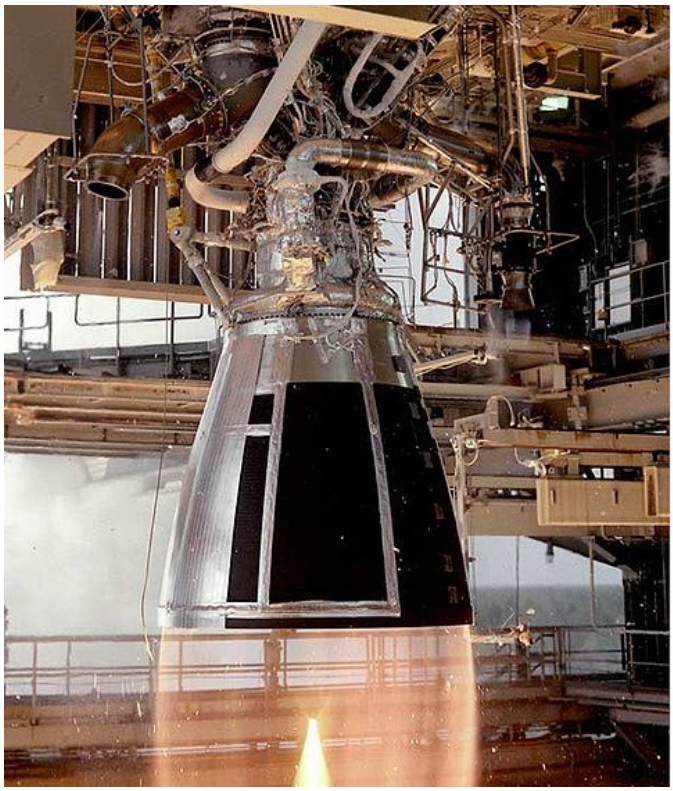


Fig. 6.26 Bocal de Laval num foguete da NASA.

(Wikipedia)

Uma vez gerado um jato, temos, no caso da turbina, a tarefa de transferir a energia cinética do jato para uma roda. Laval resolveu esta tarefa com rodas equipadas com palhetas que desviam o jato por aproximadamente 90° e que recebem momento linear do jato como mostra a figura 6.27. Este tipo de turbina alcança velocidades angulares extremamente altas e isto implica numa série de problemas técnicos, como, por exemplo, a lubrificação e necessidades de engrenagens para altas rotações. Laval resolveu estes problemas e as soluções estimularam outras invenções[11] . Existe outra solução, inventada por Charles Gordon Curtis[12], que evita as altas velocidades de rotação usando duas ou mais rodas que recebem o momento linear do jato em parcelas como mostra a figura 6.28. Porém as peças adicionais como as palhetas de desvio entre as rodas provocam perdas e diminuem a eficiência.

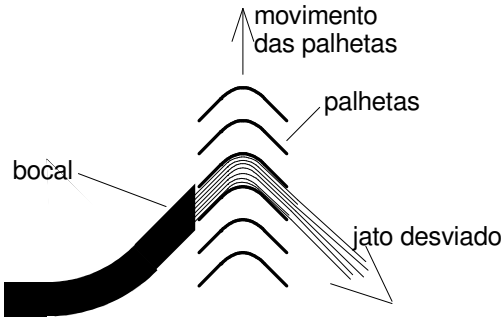


Fig. 6.27 Desvio de um jato de gás nas palhetas de uma turbina de momento linear.

[11] Laval foi levado a construir centrifugas para separar água oriunda do vapor da turbina do óleo lubrificante. Esta invenção levou à centrífugas para separar nata do leite e pensando em leite Laval inventou a primeira máquina de ordenha e fundou uma fabrica de laticínios.

[12] * 1860 - † 1953

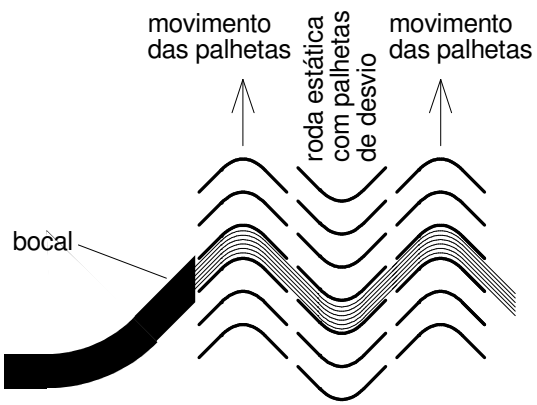


Fig. 6.28 Turbina de momento linear com transferência de momento do jato para duas rodas. (Turbina de Curtis)

Nas máquinas discutidas até agora o trabalho era sempre trabalho mecânico. Existem também processos que usam trabalho elétrico. O efeito Seebeck, que conhecemos na sessão sobre termômetros, é um exemplo. Em princípio podemos usar este efeito para gerar energia elétrica a partir de uma diferença de temperatura.

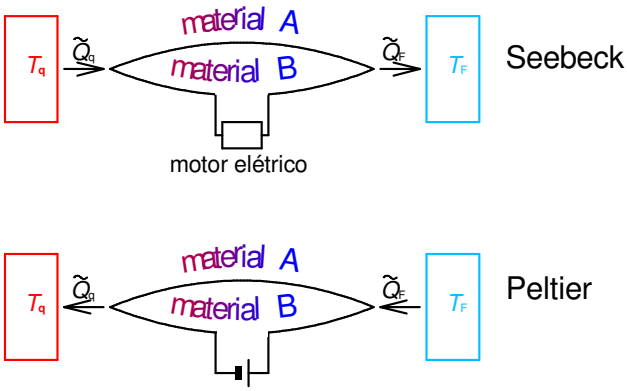


Fig. 6.29 Efeito Seekeck e efeito Peltier

O efeito pode ser invertido também. Neste caso ele é conhecido como efeito Peltier[13]. Infelizmente o efeito Peltier-Seebeck não é muito eficiente. Existem dois fenômenos que estragam a eficiência destes processos. Um é a geração irreversível de energia térmica pelo efeito Joule e o outro é a passagem de calor da fonte quente para a fonte fira pelos fios elétricos. Seria bom se pudéssemos usar materiais de ótima condutividade elétrica e péssima condutividade térmica. Mas infelizmente há uma relação entre estas grandezas. A lei de Wiedemann e Franz diz que o quociente destas condutividades é aproximadamente igual para todos os metais:

$$\frac{\sigma_{\text{Térmico}}}{\sigma_{\text{Elétrico}}} \approx aT \tag{6.2.26}$$

com

$$a = 3\frac{k_B^{\ 2}}{q_e^{\ 2}} \tag{6.2.27}$$

onde $\sigma_{\text{Térmico}}$ e $\sigma_{\text{Elétrica}}$ são as condutividades térmica e elétrica, k_B é a constante de Boltzmann, q_e a carga elétrica elementar, e T a temperatura absoluta. Mas existem exceções da lei de Wiedemann-Franz. Esta lei não se aplica a semicondutores. De fato existem semicondutores de boa condutividade elétrica e de moderada condutividade

[13] Jean Charles Athanase Peltier (1785 Ham França – 1845 Paris)

térmica. Usando estes para a formação de termopares, pode-se obter um rendimento que é tecnicamente interessante. Usados como máquina térmica, consegue se um rendimento em torno de 3% ate 8%. O uso como bomba de calor é mais comum. Resfriamento de circuitos integrados, de instrumentos de medidas como fotomultiplicadoras e até o resfriamento de latas de cerveja já são feitos comercialmente usando o efeito Peltier.

Existem também máquinas térmicas usando trabalho magnético. A forma de trabalho reversível de um sal paramagnético é inteiramente análogo à forma diferencial do trabalho reversível de um fluido:

$$\bar{W}_{Mag.} = B_0 \cdot d\mathsf{M} \qquad \bar{W}_{Fluido} = -P \cdot dV \tag{6.2.28}$$

Podemos fazer a analogia

$$\mathsf{M} \leftrightarrow V \qquad \text{e} \qquad B_0 \leftrightarrow -P \tag{6.2.29}$$

Já tínhamos visto na discussão da calibração de um termômetro para baixas temperaturas que uma desmagnetização adiabática diminui a temperatura de uma amostra. Com a analogia (6.2.29) pode-se fazer todo o ciclo de Carnot do fluido da figura 6.14 magneticamente. Durante décadas esta técnica foi usada nos laboratórios de baixas temperaturas para bombear calor. Usando spins de elétrons, podem-se gerar desta forma temperaturas em torno de Milikelvin e com spins de núcleos pode-se gerar $\mu\mathrm{K}$. Recentemente foram descobertas certas ligas de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_x$ e $MnFeP_{1-x}As_x$ que permitem bombear calor em temperatura ambiente com eficiência suficiente para poder construir geladeiras domésticas com este principio. O uso para gerar trabalho a partir de uma diferença de temperatura também já foi considerado com estas substâncias magnéticas.