
CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS SOBRE O SISTEMA BIFÁSICO LÍQUIDO-VAPOR

Tarciso A. Grandi
Depto de Física – UFSC
Florianópolis – SC

I. Introdução

Muito antes do início da civilização, o ser humano já se utilizava, para sua sobrevivência, de fenômenos físicos que milhares de anos mais tarde seriam classificados pela ciência acadêmica como pertencentes ao domínio da Termodinâmica. Inicialmente, foi com o fogo que o homem melhorou suas condições de sobrevivência, utilizando-o para aquecimento e iluminação das suas cavernas e ainda, num passo seguinte, no preparo dos alimentos. Quando as condições de desenvolvimento da raça humana permitiram o surgimento de uma arte cerâmica rudimentar, o vasilhame de ferracota passou a ser utilizado no cozimento da alimentação, diversificando o processo do preparo de alimentos com o uso do fogo, anteriormente restrito ao ato de assar. Provavelmente, os usuários desses utensílios devem ter se dado conta que o processo de cozimento se mostrava mais efetivo quando realizado em recipiente com tampa ao invés de em aberto. Iniciava-se, assim, de uma forma rudimentar e destituída de qualquer sentido investigatório, a produção e o uso do vapor d'água a partir do fornecimento de calor. Muitos séculos transcorreram até que o gênio humano, utilizando-se de conceitos matemáticos e considerações físicas, viesse a descrever o comportamento do vapor, associando-o a grandezas como pressão e temperatura, visualizando suas transformações através da construção dos chamados diagramas de fases e dando margem à sua utilização em engenhos sofisticados, como as máquinas a vapor, que engendraram a revolução industrial em passado recente.

O objetivo deste trabalho, longe de tentar trazer algum conceito novo ao estudo do vapor, antes se propõe a reunir algumas informações possíveis de se encontrar em vários textos de Termodinâmica, tecer alguns comentários acerca do diagrama de fases para o sistema líquido-vapor e discutir alguns processos físicos associados.

II. Equação de estado

Antes de definirmos o que se entende por *equação de estado* de um sistema, precisamos determinar algumas condições preliminares que se fazem necessárias. Precisamos definir o que se entende por *equilíbrio termodinâmico* de um sistema e as coordenadas termodinâmicas associadas, que servem para determinar o estado em que o sistema se encontra.

Dizemos que um sistema está em equilíbrio termodinâmico quando estão satisfeitas as seguintes condições: equilíbrio mecânico, equilíbrio químico e equilíbrio térmico, entendidos do seguinte modo:

a) equilíbrio mecânico - quando não existem forças resultantes, nem torques, no interior do sistema, isto é, todas as forças internas estão equilibradas; conseqüentemente, não existem forças entre o sistema e o meio ambiente;

b) equilíbrio químico - o sistema é estável quimicamente, significa dizer, não tende a sofrer nenhuma espécie de mudança na sua estrutura interna (reação química);

c) equilíbrio térmico - todos os pontos do sistema se encontram a uma mesma temperatura.

Estando o sistema em equilíbrio termodinâmico, esse estado pode ser descrito em função de coordenadas macroscópicas, independentes do tempo, que são chamadas de coordenadas termodinâmicas. Para um sistema simples, essas coordenadas poderiam ser a pressão P , o volume V , e a temperatura T .

Imaginemos que se dispõe de um recipiente cujo volume interno possa ser variado e que seja possível uma medida direta da pressão e temperatura de uma certa quantidade de gás colocada em seu interior. Se o volume for fixado e a temperatura desse gás assumir um valor qualquer, também fixo, verificaremos a impossibilidade de mudarmos a pressão. Estando V e T fixados, P assume, também, um valor fixo no estado de equilíbrio termodinâmico (o mesmo aconteceria com a temperatura se a pressão e o volume fossem fixados).

A verificação experimental mostra que, das três coordenadas termodinâmicas, P , V e T , apenas duas delas são variáveis independentes e a terceira estará perfeitamente determinada pela escolha das duas primeiras. Esse fato implica na existência de uma equação que relaciona as três variáveis que determinam o estado do sistema, quando o mesmo se encontra em equilíbrio termodinâmico. Essa equação é chamada de equação de estado do sistema.

Assim, um sistema termodinâmico simples possui, no estado de equilíbrio, uma equação de estado que será escrita como:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1)$$

A forma explícita da equação (1) traduzirá, matematicamente, as relações entre as grandezas P, V e T para um sistema individual, embora, na maioria das vezes, seja muito difícil representar essa equação de forma simples. Por isso, uma equação de estado não é uma dedução teórica da Termodinâmica, antes se lhe constitui num acréscimo experimental, estando sua validade restrita às condições impostas pela precisão das medidas.

A equação de estado mais simples é a do gás ideal, definido como um sistema de partículas pontuais, não interagentes e com baixa densidade volumétrica. Ela é obtida a partir do comportamento de gases reais (como o Oxigênio ou Argônio), analisando-se a relação entre P, V e T, para diversos valores dessas variáveis, e extrapolando o resultado para o caso de pressão tendendo a zero. Verifica-se, dessa maneira, que estando todos os gases a uma mesma temperatura, o quociente PV/T tem o mesmo valor extrapolado para pressão nula, independente do tipo de gás utilizado.

Assim, a equação de estado do gás ideal se expressa, para um mol de gás, como:

$$\frac{PV}{T} = cte = R \quad (2),$$

onde R é a *constante universal dos gases* e vale 0,08206 atm.Litro/mol.Grau Kelvin.

Essa equação pode ser aplicada, com boa aproximação, a todos os gases submetidos a pressões não muito altas e, especialmente, à pressão atmosférica.

Outra equação de estado muito utilizada é a de Vander Waals, escrita como:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT, \quad (3)$$

onde a e b são parâmetros associados ao tamanho finito das moléculas e às interações entre elas e n é o número de moles. Essa equação, obtida teoricamente a partir de considerações associadas ao comportamento molecular, se ajusta aos dados experimentais na região do líquido e na região do vapor.

Devido à impossibilidade de se expressar, por meio de uma única forma da equação de estado, o comportamento de um sistema sobre todo o intervalo de valores medidos de P, V e T, muitas dessas equações foram propostas para ajustar somente as regiões de líquido, de vapor e na interface líquido-vapor de um diagrama de fases, representativo das transformações verificadas experimentalmente num sistema termodinâmico. Analisaremos, a seguir, a representação e o signifi-

cado de um diagrama de fases de forma genérica e, em particular, na região da interface líquido-vapor.

III. Diagrama de fases

Um diagrama de fases é uma representação gráfica que permite visualizar a relação existente entre as coordenadas termodinâmicas P , V e T , associadas aos estados de equilíbrio de um sistema, e as diferentes fases pelas quais se processa a evolução do sistema quando da variação dessas coordenadas. Essa construção dá origem à chamada superfície P - V - T , apresentada na Fig. 1 para o caso do gás ideal. O mais comum é representar o diagrama segundo a projeção plana, escolhendo-se, para isso, o plano P - V (ou P - T). A fig. 2 apresenta a projeção da superfície P - V - T , segundo o plano P - V , para o gás ideal.

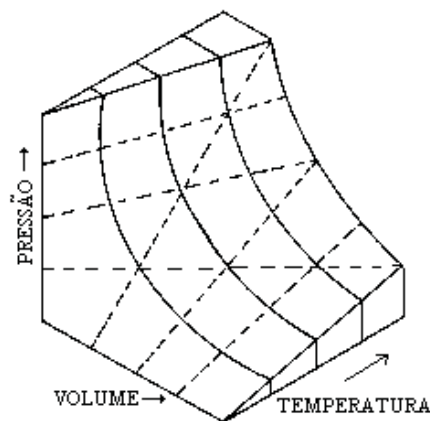


Fig 1- Superfície P - V - T para o gás ideal

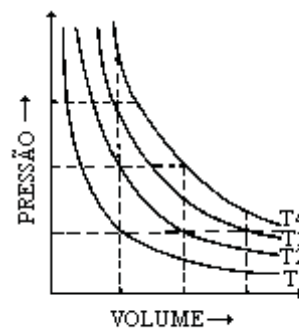
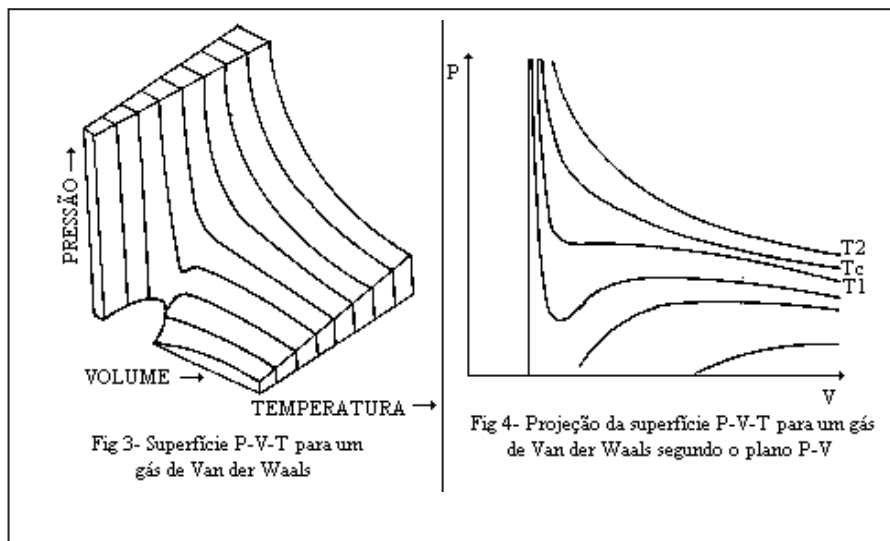


Fig 2- Projeção da superfície P - V para o gás ideal segundo o plano P - V

Para o caso de um sistema que se comporta segundo a equação de Van der Waals, a Fig. 3 apresenta um diagrama parcial da superfície P - V - T . A Fig. 4 mostra a projeção dessa superfície segundo o plano P - V , com as curvas representando isothermas. A equação (3) é cúbica em V , o que significa que, para valores dados de P e T , possuem três raízes, e somente uma deve ser necessariamente real. Para baixas temperaturas, existem três raízes reais positivas para um certo intervalo de valores de P . Para valores de P , fora desse intervalo, duas raízes são imaginárias e uma é real. Existe um valor da temperatura, chamado *temperatura crítica*, T_c , para o qual as três raízes são reais e têm o mesmo valor. A isoterma associada a essa

temperatura chama-se *isoterma crítica*. Se um gás se encontra a uma temperatura acima de T_c , ele não poderá ser liquefeito isotermicamente, não importando qual seja o valor da pressão.

A região onde a equação de Van der Waals tem três raízes reais pode ser associada com o intervalo de valores de P , V e T , para os quais podemos condensar gases reais na fase líquida.



Vamos analisar, agora, um diagrama de fases de uma substância pura (água, por exemplo) na região da transição líquido-vapor. A Fig. 5 apresenta o diagrama P-V para o caso da água.

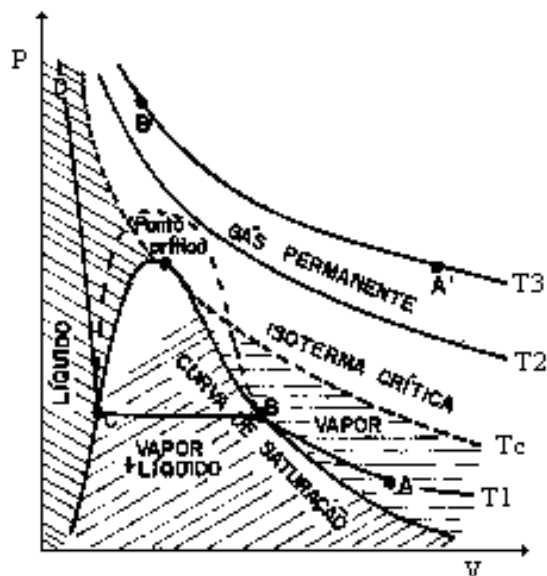


Fig 5- Diagrama P-V para a água.

Um diagrama P-V é o que melhor informa acerca da relação entre as fases líquida e de vapor de um sistema, entendendo-se como fase a porção do sistema que é uniforme e possui um limite definido. As propriedades termodinâmicas do sistema permitem que se obtenha a curva da pressão em função do volume, mantida constante a temperatura - essa curva se denomina *isoterma*. Comprimindo-se um gás ao longo de uma isoterma, por exemplo, a isoterma T_1 da Fig. 5, o sistema que se encontra inicialmente em A, evoluirá até o ponto B, situado sobre a chamada *curva de saturação*, verificando-se no mesmo um aumento na pressão. A partir do ponto B, continuando a diminuir o volume disponível, não se consegue aumentar a pressão. Aparece, então, uma névoa no gás, com o surgimento de uma superfície líquida que parte do gás e se liquefaz. No ponto C, no outro lado da curva de saturação, o sistema se encontra todo na fase líquida. Como mostra a porção C-D da isoterma, só se conseguirá, agora, uma diminuição do volume mediante um aumento muito grande da pressão - essa é uma das características dos sistemas líquidos (baixa compressibilidade a pressões não muitas elevadas). No ponto crítico, a densidade do líquido e do é igual. A temperatura crítica correspondente, T_c , é a temperatura mais elevada que torna possível a liquefação de um gás por via isotérmica. Acima da isoterma crítica, o sistema encontra-se em fase única. Nesse

regime, recebe o nome de gás permanente, isto é, por maior que seja a pressão o sistema evoluirá (de A' para B', sobre a isoterma T_3 por exemplo) diminuindo o volume mas apresentando-se sempre na fase gasosa. (Essa situação foi comentada na análise da equação (3), para os casos em que a temperatura está acima de T_c .) Quando o gás se encontra inicialmente a temperatura abaixo de T_c , ele recebe a denominação de vapor. Nessa condição, pode ser liquefeito por um processo isotérmico como, por exemplo, mostra a análise da evolução do sistema seguindo a isoterma T_1 . A tabela 1 apresenta valores da temperatura crítica para alguns gases.

	T_c (K)		T_c (K)
He	5,2	N ₂	126,0
Ne	44,4	O ₂	154,3
Ar	151	H ₂ O	647,1
H ₂	33,2	CO ₂	304,2

Tabela 1- Temperatura crítica para alguns gases

No ponto crítico, não há diferença entre as densidades do líquido e do gás. Se fizermos um sistema evoluir desde o ponto B até C, por fora da curva de saturação e acima do ponto crítico (curva tracejada), não se produz nenhuma descontinuidade nem se formam superfícies livres, quando o sistema passa de vapor para líquido. Obviamente esse processo é não isotérmico. Nesse particular podemos dizer que não há diferença entre um líquido e um gás, a não ser na região de coexistência de fases. Do ponto de vista prático é de grande importância o estudo da região bifásica, uma vez que é nessa região do diagrama que se encontram os processos naturais que ocorrem na superfície terrestre (como a evaporação da água, por exemplo).

Vamos agora comentar alguns processos que ocorrem na natureza e que envolvem o sistema bifásico líquido-vapor.

IV. Processos físicos envolvendo o sistema bifásico líquido-vapor

IV.1 Evaporação

Se entende por evaporação o processo de formação de vapor que acontece na superfície livre de um líquido. A evaporação se dá em qualquer temperatura e se produz mais intensamente quando a temperatura se eleva. A evaporação acontece na superfície livre do líquido porque as moléculas que aí se encontram apresentam uma maior energia cinética que as das regiões internas do líquido. Por estarem mais fracamente ligadas às demais moléculas, a energia térmica a elas fornecida é suficiente para permitir que se desprendam dessa superfície; por consequência verifica-se a diminuição da temperatura do líquido. A taxa de formação de vapor, μ , depende da pressão externa e da cinética da fase gasosa existente sobre a superfície do líquido, e pode ser expressa como:

$$\mu = \frac{CS}{p_0} (p_s - p) \quad (4)$$

onde C é uma constante característica da substância, S é a área da superfície livre do líquido, p_s é a pressão do vapor saturado, p é a pressão do vapor não saturado (menor que p_s), e p_0 é a pressão barométrica externa. Quando a pressão do vapor atinge o valor p_s (valor que depende da temperatura e aumenta quando a temperatura aumenta), então a taxa líquida da formação de vapor se anula, isto é, a quantidade de moléculas que escapam da superfície livre do líquido é igual, em média, ao número de moléculas que retornam para a fase líquida. (A título de informação: à temperatura de 20°C a pressão de vapor saturado da água é de 17,535 mm de mercúrio.)

IV.2 Ebulição

Quando o processo de evaporação de um líquido se dá de forma muito intensa, de forma que tem lugar não apenas na superfície livre, mas também no seu interior, com a formação de bolhas de vapor que ocasionam turbilhonamento, ele recebe o nome de ebulição. A pressão do vapor aprisionado dentro de uma bolha que se forma no interior da massa de líquido é dada pela equação:

$$p = p_0 + p_h + p_\sigma \quad (5)$$

onde p_0 é a pressão exterior, $p_h = \rho gh$ é a pressão hidrostática da porção de líquido acima da bolha (ρ = densidade do líquido; g = aceleração da gravidade; h = distância do centro da bolha até a superfície do líquido); $p_\sigma = 2\sigma/r$ é a pressão devida à tensão superficial do líquido (r é o raio da bolha e σ a tensão superficial do líquido)

O líquido entra em ebulição quando a temperatura do mesmo atinge um valor tal que a pressão do vapor saturado que existe no interior da bolha, p_s é igual ou maior que o valor da pressão p , calculado a partir da equação (5). Assim, na ebulição:

$$p_s \geq p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}$$

Da equação acima vemos que $p_s \propto 1/r$, o que significa dizer que quando as bolhas são pequenas o líquido ferve a temperaturas relativamente altas (pois, como foi dito alhures a pressão do vapor saturado aumenta com a temperatura). Quando no líquido existem corpos estranhos como, por exemplo, partículas de pó ou gases dissolvidos, eles atuam como centros de vaporização, pois, em geral nesses casos, p_σ é muito menor que a pressão exterior p_0 , baixando desse modo a temperatura de ebulição. Se, ao mesmo tempo, a pressão hidrostática, p_h for muito menor que a pressão exterior, p_0 , então a condição para se ter ebulição fica, de modo aproximado,

$$p_s \approx p_0 \quad (6)$$

A temperatura do líquido na qual a condição (6) é satisfeita chama-se temperatura de ebulição.

Caso a pressão externa, p_0 , permaneça constante, então, durante a ebulição, a temperatura do líquido também não varia, e a quantidade de calor transferida ao líquido é utilizada apenas para transformá-lo em vapor. O calor necessário para a vaporização de uma unidade de massa de líquido à temperatura de ebulição se denomina calor de vaporização. (O calor de vaporização da água a 1 atmosfera é de 539 calorias por grama.)

V. Conclusão

O presente trabalho teve por finalidade analisar o comportamento do sistema bifásico líquido-vapor, sem contudo esgotar o que poderia ser dito sobre o mesmo. Considerações como a dependência da pressão de vapor com a temperatura, através da aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, não foram desenvolvidas. Por outro lado, o enfoque dado à região do diagrama de fases envolvendo apenas o sistema líquido-vapor excluiu a análise do mesmo em temperaturas mais baixas, onde verificaríamos a existência do sistema sólido-vapor, até porque a região líquido-vapor é de interesse prático superior àquela.

Alguns autores tratam de formas diversas a questão de definição da região onde existe vapor não saturado (à direita da curva de saturação do diagrama

de fases), preferindo chamá-lo de gás, e deixando a denominação vapor para a região bifásica. Respeitamos essas opiniões, mas preferimos ficar com a apresentada neste trabalho por nos parecer mais fundamental, visto que está associada diretamente a existência de uma isoterma crítica.

VI. Referências Bibliográficas

KITTEL, C. Física térmica. Barcelona, Reverté S.A., 1973.

SEARS, F.W. An introduction to: thermodynamics, the kinetic theory of gases and statistical mechanics. Addison-Wesley Publishing Company, 1953. 2.ed.

ZEMANSKY, M.W. Calor e termodinâmica. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. 5.ed.

WEINREICH, G. Fundamental thermodynamics. Addison-Wesley Publ. Company, 1968.

LUÍS, A.C.S. Termodinâmica macroscópica. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1980.

FRANKE, H. Diccionario de física. Barcelona, Labor, 1967.

YAVORSKY, B.M. & DETLAF, A.A. Manual de física. Moscou, Ed. Mir.

PENSE E RESPONDA!

Considere uma torre de altura h sobre o equador terrestre e um objeto fixo em seu topo como na figura abaixo. Soltando este objeto, desprezando o atrito com o ar e a influência de ventos ele cairá sobre o ponto S, a oeste ou a leste deste ponto?

