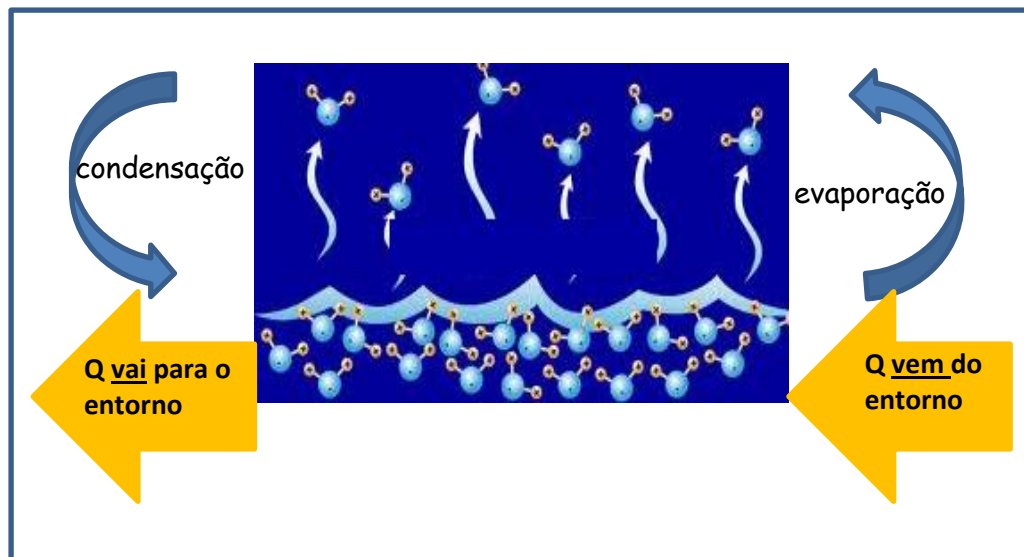


Ciclos termodinâmicos que envolvem transições de fase: máquina a vapor e refrigerador

1. Evaporação e condensação: macro e micro

A evaporação ocorre com grande ganho de energia potencial das moléculas do líquido, que se afastam entre si, aumentando sua energia interna, que é a soma das energias cinética e potencial das moléculas. Assim, a evaporação “rouba” energia de “alguém” do entorno. É por isso que a gaseificação de líquidos é utilizada como processo de refrigeração.

Na condensação, processo inverso, de transformação de gás em líquido, ocorre diminuição da energia potencial das moléculas, que se aproximam, e esta energia é transmitida para o meio do entorno, na forma de calor.



Transformações de energia Matematicamente, podemos descrever a variação de energia interna em qualquer uma das duas transformações da seguinte forma:

i) a variação da energia interna da substância de interesse cresce com calor recebido e diminui se a substância realiza trabalho, o que escrevemos na forma

$$dU = dQ - pdV,$$

onde U é a energia interna $U = \sum_{\text{molec}}(e_{\text{cin}} + e_{\text{pot}})$, constituída da soma das energias potencial e cinética das moléculas que compõem a substância. Na evaporação, que ocorre a uma temperatura constante as moléculas se afastam, ganhando energia potencial, enquanto sua energia cinética (proporcional à temperatura) permanece constante. Parte do calor recebido é utilizado para fornecer energia potencial, outra parte é utilizada para realizar o trabalho de expansão que ocorre na transformação de líquido em gás.

ii) o calor envolvido na condensação ou ebulição de várias substâncias, chamado calor latente, pode ser encontrado em tabelas construídas a partir de experimentos. Por exemplo, o calor latente para fusão do gelo é de 80 cal/grama ou 144 cal/mol.

iii) na transição de fase, que ocorre tanto a temperatura quanto a pressão constante, costuma haver variação de volume. Na ebulição, por exemplo, o volume aumenta muito. Então, podemos reunir as discussões dos itens (i) e (ii) e escrever

$$\Delta U_{\text{vaporização}} = nL_{\text{vaporização}} - p\Delta V_{\text{vaporização}}$$

ou

$$\Delta U_{\text{condensação}} = nL_{\text{condensação}} - p\Delta V_{\text{condensação}}$$

Quais são os sinais das variações de energia interna e volume, nas duas transformações?

E a entropia? Podemos também efetuar uma descrição matemática:

i) Na transição para a fase gasosa, o número de arranjos espaciais aumenta muito, já que o volume sofre grande variação. Por isso, esperamos $\Delta S_{\text{vaporização}} > 0$ e $\Delta S_{\text{condensação}} < 0$.

ii) A análise microscópica (que leva em conta as moléculas) está de acordo com a análise macroscópica, pois $dS = dQ/T$. Como na transição de fase a temperatura permanece constante, então

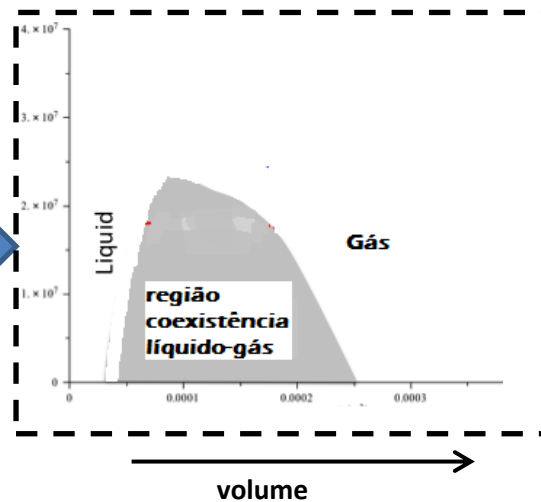
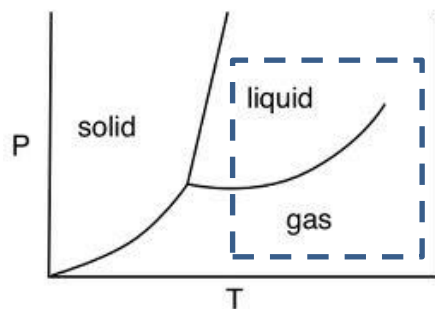
$$\Delta S_{\text{vaporização}} = nL_{\text{vaporização}}/T_{\text{vaporização}} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{condensação}} = -nL_{\text{vaporização}}/T_{\text{vaporização}}$$

Questão. Qual a variação de energia interna de 100g de água na ebulição, se o calor latente desse processo é e as densidades da água líquida e do gás sãoXXXX. Qual a variação da entropia dessa transformação? Compare com a variação da entropia de 100g de água na transição gelo-água. Faça um esboço da entropia da água em função da temperatura entre -20 e 120 C.

2. Evaporação e condensação: representação no plano p - V

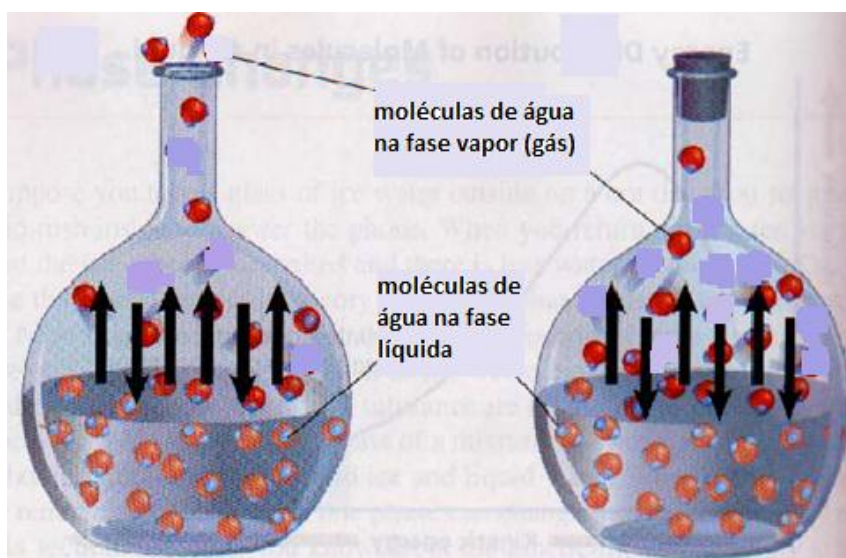
O estado termodinâmico **de equilíbrio** de uma substância pura, em qualquer fase, gás, líquido ou sólido, é definido por sua pressão, temperatura e volume. Para uma quantidade definida de substância (determinado número de mols), seu estado pode ser representado no espaço pressão-volume, ou pressão-temperatura, ou volume-temperatura. Até agora, utilizamos o espaço pressão-volume para representar **transformações de uma substância na fase gasosa**, como expansões ou compressões, aquecimentos ou resfriamentos. Quando estamos interessados **nas fases possíveis** para esta substância, utilizamos o espaço p-T e p-V de outras formas. Uma delas é indicando linhas ou planos que dividem as regiões correspondentes às diferentes fases.

pressão



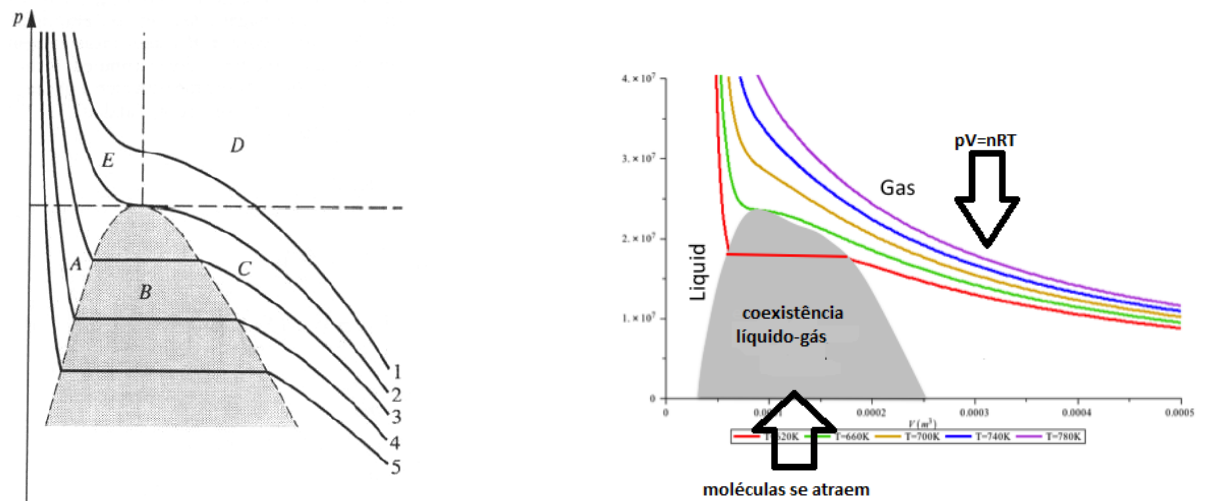
No diagrama pressão-temperatura, as fases são separadas por **linhas de coexistência**. Sobre a linha coexistem gás e líquido – como numa garrafinha de água fechada, ou sólido e líquido – como num copo de água com gelo. No diagrama pressão-volume as fases são separadas por **regiões de coexistência**. Na figura acima, temos a fase líquida, a fase gasosa, e a região onde as duas fases coexistem. Porque essa diferença geométrica entre os dois tipos de diagrama, em relação à coexistência? No caso da coexistência gelo-água, por exemplo, ambos coexistem na mesma temperatura e pressão (um ponto da linha de coexistência), ao passo que o volume do sistema composto pode assumir vários valores diferentes: à medida que o gelo derrete, o volume do sistema diminui, uma vez que o volume da água é menor do que o volume do gelo, a 0 C. Então a coexistência de 1kg de água, em 1 atm e 0C, é representada por vários pontos $(p,V)=(1atm,V)$ dentro da região de coexistência.

O conceito de **equilíbrio** é importante, aqui. O que define um estado de equilíbrio termodinâmico? No caso da mecânica, define-se o equilíbrio na ausência de forças. No caso dos sistemas termodinâmicos, utiliza-se o termo “forças termodinâmicas” para o gradiente de temperatura e de pressão. Se há diferentes pressões ou temperaturas no sistema (um gradiente), haverá fluxo de matéria ou de calor no interior do mesmo. Portanto, podemos definir o equilíbrio termodinâmico como uma situação em que inexistem fluxos de energia ou de matéria, ou, alternativamente, a situação em que a temperatura e a pressão são uniformes em todo o sistema.



A figura acima representa duas situações de coexistência líquido-gás: uma em que a garrafa está aberta, com o vapor de água se espalhando pelo ambiente, e uma situação de equilíbrio, com a garrafa fechada, em que há vapor de água e água líquida em um volume fixo – se a temperatura estiver constante, esse estado termodinâmico de coexistência é de equilíbrio e é representado por um ponto no diagrama p-V. Tanto o volume total, quanto o volume de cada uma das fases, a gasosa e a líquida, está fixo. Apenas a situação da direita pode ser representada no diagrama p-V, pois no caso representado na figura da esquerda, o número de mols dentro da garrafa está variando, assim como o volume de cada uma das fases.

Uma forma complementar de representar a coexistência de fases no espaço p-V é indicando as transformações isotérmicas no diagrama. Dessa forma, fica claro que a transição líquido-gás ocorre a temperatura e pressão constantes. Fica claro também que a ebulição pode ocorrer em diferentes temperaturas, a depender da pressão. Assim, a água ferve em temperatura 100C em Santos, e a cerca de 97C em São Paulo. Note, no entanto, que há outras diferenças: os volumes extremos, correspondentes ao final da transição, são diferentes em Santos e em São Paulo. O volume de um mol de vapor (no final da transição) é maior em Santos, e o volume de um mol de água líquida (no início da transição) é menor em Santos.



Isto pode ser visto na figura da esquerda. Já a figura da direita mostra que as transições isotérmicas que envolvem mudança de fase requerem a atração entre moléculas (o que “move” a condensação?). Já as isothermas hiperbólicas, das quais falamos tanto quando analisamos as transformações do gás ideal, prescindem da força atrativa, que embora presente torna-se desprezível, dada a distância entre moléculas em temperatura e pressão ambientes. Na fase gasosa, a atração não desaparece, mas não causa nenhum efeito “visível”.

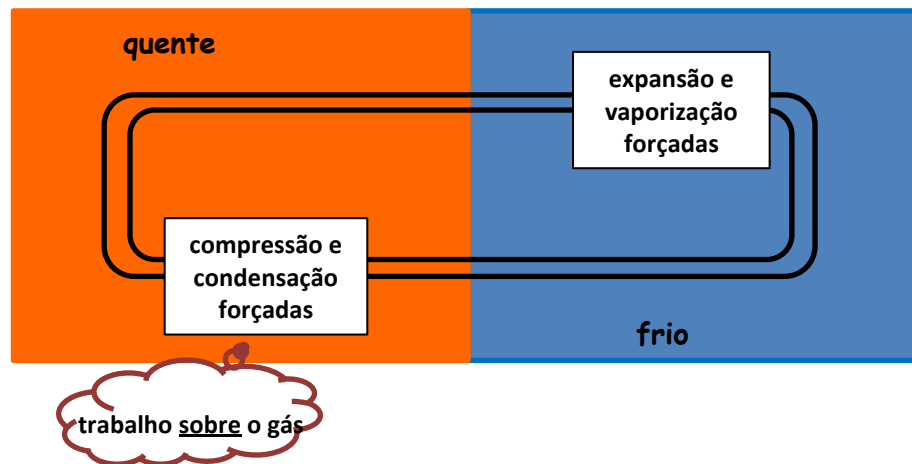
Q. Procure em livros ou páginas da internet o volume de um mol de água e de um mol de vapor de água na temperatura de coexistência na pressão de 1 atm.

3. Evaporação e condensação: aproveitamento em máquinas térmicas e refrigeradores

Na máquina térmica queremos aproveitar calor para produzir movimento das peças, sem desperdícios em que o calor simplesmente flui para regiões mais frias (como pensou Carnot), e no refrigerador queremos retirar calor de um ambiente que desejamos manter frio (contrariando a segunda lei da termodinâmica, que quer aumentar a entropia, deixando tudo na mesma temperatura). Tanto num processo quanto no outro, podem ser utilizadas as transições de fase. Na máquina a vapor, usamos o calor da liquefação em temperatura alta, e no refrigerador, utilizamos a evaporação em temperatura baixa, como mecanismo de retirar calor do ambiente frio.

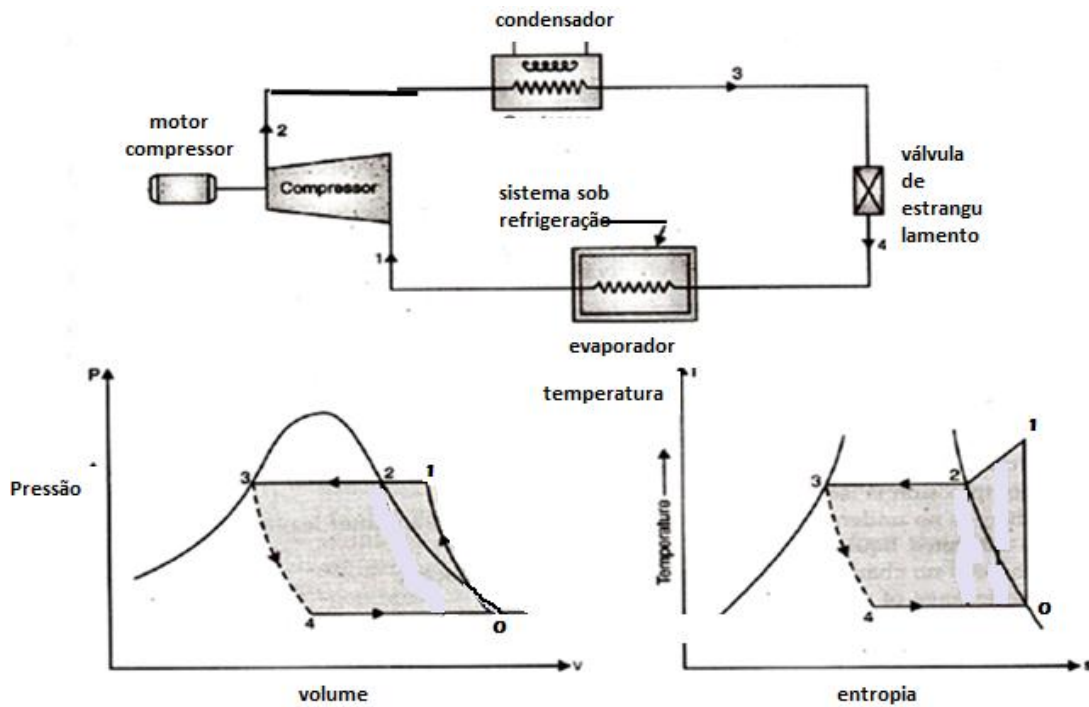
O refrigerador No refrigerador, queremos tirar calor do meio frio, em temperatura baixa, através da evaporação, e nossos diagramas de coexistência nos mostram que isso só pode ocorrer em baixa pressão. Por outro lado, este calor deve ser devolvido ao meio externo (fora da geladeira), em temperatura mais alta: a condensação, a volta do gás à fase líquida, deve ocorrer em temperatura alta e portanto em alta pressão. As duas transições ocorrem sempre para o mesmo fluido, que corre dentro da tubulação do refrigerador.

A figura representa, esquematicamente, o ciclo de fluido da geladeira em funcionamento e os dois meios mais importante, o interno (dentro da geladeira) e o externo (fora da geladeira). Identifique, na figura, os dois meios, setas que indiquem se o calor flui **para** ou **do** meio e as regiões de alta e baixa pressão.



As duas transições de fase do fluido do refrigerador correspondem a dois segmentos de reta na região de coexistência do diagrama p - V . *Q. Identifique, no diagrama p - V abaixo, quais são estes segmentos.*

Estes dois processos (a evaporação a baixa temperatura e a condensação a alta temperatura necessitam ser interligados. Há que encontrar mecanismos para aumentar e abaixar a pressão. Em muitos refrigeradores isto é feito através de um compressor, no primeiro caso, e de uma válvula de expansão, ou de estrangulamento, no segundo caso.



Q. Identifique a característica do processo 0-1 comparando os diagramas p-V e T-S.

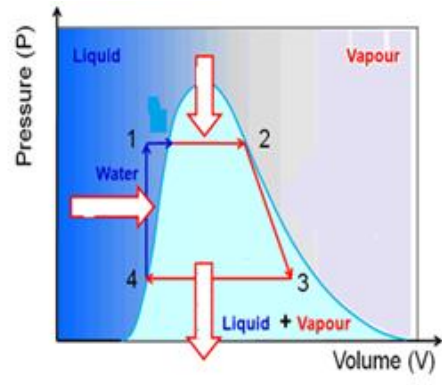
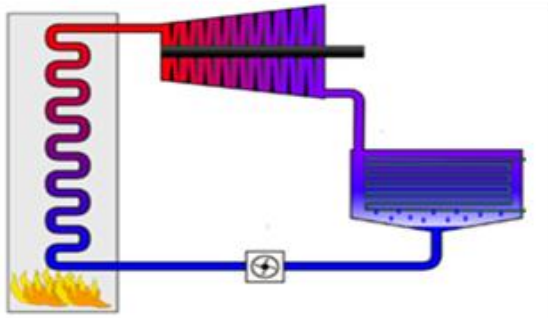
No processo de estrangulamento, o que ocorre é que são mantidos dois ambientes com pressões muito diferentes (p_3 e p_4). A diferença de pressão é mantida por meio de uma divisória que contém pequenos orifícios para a passagem do fluido. Ao passar para o meio de menor pressão, as moléculas se afastam entre si, e o líquido evapora. Como não há de onde roubar energia na passagem da válvula, o ganho de energia potencial devido ao afastamento entre as moléculas leva a uma redução da energia cinética (e da temperatura).

Q. Identifique o processo de estrangulamento nos três esquemas acima.

Após o estrangulamento, inicia-se o processo de evaporação a pressão constante que vai “roubar” calor do interior da geladeira. Ao final da evaporação, o ciclo começa novamente.

A máquina a vapor A máquina a vapor pode funcionar com um ciclo inverso ao do refrigerador (na literatura de motores, este é chamado de “motor de Rankine”). O fluido que percorre o ciclo na tubulação é a água, que é inicialmente aquecida a pressão constante, levada até o início da ebulição, e evapora, com o auxílio da caldeira. O vapor seco movimenta a turbina, sem receber energia adicional, perde pressão e esfria. Ao passar pelo condensador, condensa. A bomba então leva-o de novo à caldeira e o ciclo recomeça.

Q. As figuras abaixo representam um esquema do motor a vapor e o respectivo diagrama p-V. Procure identificar os processos descritos acima nas duas figuras. Identifique no diagrama p-V as entradas e saídas de calor. Desenhe o ciclo em um diagrama temperatura-entropia (T-S).



ccc