

Termodinâmica dos Meios Homogêneos: noções preliminares

Alessandro R. L. Nery¹ (PG), Adalberto B.M.S. Bassi^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil
E-mail: bassi@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: *Termodinâmica Temporal, Sistemas Homogêneos, Meios Contínuos.*

Introdução

Por definição, todas as propriedades intensivas de um meio homogêneo apresentam valores que podem mudar com o passar do tempo, mas que, a cada instante, são espacialmente constantes neste meio. Qualquer processo que, durante todo o seu tempo de existência, ocorra num meio homogêneo, será um processo homogêneo.

Resultados e Discussão

Um bloco sólido metálico constituído por excelente condutor térmico e recoberto por um ótimo isolante térmico, após um tempo inicial de existência sempre será um meio quase termicamente homogêneo (o advérbio “termicamente” indica que, neste caso específico, a temperatura é a única propriedade intensiva cuja homogeneidade é exigida). Sublinhe-se que isto acontecerá esteja o bloco, ou não, na mesma temperatura do ambiente exterior ao isolamento térmico (desde que a diferença de temperaturas não seja tão grande que o “ótimo isolante térmico” não possa mais ser classificado como ótimo). No primeiro caso, a quase homogeneidade térmica englobará o bloco, seu revestimento e seu exterior, mas no segundo ela se limitará ao bloco, o qual estará sofrendo um processo quase termicamente homogêneo de resfriamento ou aquecimento.

Imagine-se, agora, que o bloco de excelente condutor térmico fosse substituído por um meio gasoso submetido a uma intensa agitação produzida, por exemplo, por hélices que girassem no seu interior. Tais hélices, após o período inicial de acionamento, apresentariam um comportamento absolutamente constante no tempo. Em ambos os casos, a velocidade de homogeneização da temperatura, dentro do sistema (o sistema tanto pode ser o bloco metálico como o meio gasoso), em muito ultrapassaria a velocidade de alteração da temperatura, em qualquer ponto do sistema. Por isto, após um tempo inicial de existência, os dois casos serão tratados por meio da mesma aproximação, que é a de que o sistema estivesse sofrendo um processo termicamente homogêneo.

Para qualquer processo real, o conceito de processo homogêneo é uma aproximação. De fato, um processo homogêneo só poderia ocorrer quando

tendesse para infinito a razão entre as velocidades de homogeneização do sistema e de avanço do processo. Visto que a primeira é necessariamente um valor finito, um processo homogêneo apenas aconteceria quando a segunda velocidade tendesse para zero. Rigorosamente, portanto, um processo termicamente homogêneo fixaria a temperatura do sistema tanto espacial como temporalmente, enquanto que um processo homogêneo faria isto não apenas com a temperatura, mas também com todas as outras propriedades intensivas do sistema.

Chega-se, assim, à constatação de que um processo homogêneo é um processo reversível ou quase-estático (o termo varia de autor para autor) e vice-versa. Mas a grande diferença encontra-se não no processo limite, irrealizável na prática, mas sim nos processos reais que podem ser tratados, aproximadamente, como o processo limite. No caso da aproximação homogênea, a condição de equilíbrio é retirada. Por exemplo, num processo quase homogêneo em sistema isolado, a entropia não precisa ser máxima em todos os estados intermediários do processo, ao contrário do que ocorre num processo aproximadamente reversível ou quase-estático.

Conclusões

A retirada da condição de equilíbrio permite o retorno da variável tempo, o que por sua vez muda a teoria^{1,2}. Entre as conseqüências deste retorno, destaque-se a nova e muito mais clara interpretação da segunda lei, em termos de potências e a alteração no conceito de entropia³. A modificação conceitual é tão radical que até mesmo o conceito de quantidade de substância precisa ser aperfeiçoado⁴, porque passa a ser necessário ressaltar a continuidade do meio.

¹ Truesdell, C. A. *Rational Thermodynamics* 1984, Springer, 2ª ed.

² Truesdell, C. A.; Bharatha, S. *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines – Rigorously Constructed upon the Foundations laid by S. Carnot and F. Reech*

1988, Springer.

³ Bassi, A. B. M. S. *Entropia e Energias de Helmholtz e de Gibbs* 2005,

<http://www.chemkeys.com>.

⁴ Bassi, A. B. M. S. *Quantidade de Substância* 2005, <http://www.chemkeys.com>.

