

A função disponibilidade: determinação do estado de equilíbrio na termodinâmica dos meios contínuos.

Adalberto B. M. S. Bassi¹ (PQ)*, Alessandro R. L. Nery¹ (PG)

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil.

E-mail: bassi@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Equilíbrio Termodinâmico, Condições de Equilíbrio, Termodinâmica dos Meios Contínuos.

Introdução

Um meio será considerado contínuo quando sua densidade volumétrica de massa variar de modo contínuo¹. Na termodinâmica dos meios contínuos, o ponto é a menor parte homogênea do sistema. Por isto, as propriedades extensivas são substituídas pelas correspondentes densidades mássicas pontuais, as quais são propriedades intensivas. O valor de qualquer propriedade intensiva é função do ponto e do instante a que se refere, enquanto que o valor de qualquer propriedade extensiva é função apenas do tempo. Pretende-se discutir, sob o enfoque da termodinâmica dos meios contínuos, a determinação do estado de equilíbrio.

Resultados e Discussão

Nos livros didáticos costumeiros, o estudo das condições de equilíbrio termodinâmico considera o tipo de processo e as condições do sistema. Por exemplo, para um processo homogêneo que ocorra num sistema fechado sujeito a trabalho exclusivamente volumétrico, com temperatura e volume constantes, no equilíbrio a energia de Helmholtz é mínima. A não ser no caso do sistema isolado, onde geralmente se considera que, independentemente do processo, a entropia é máxima no equilíbrio, as condições de equilíbrio apresentadas em tais livros se restringem a processos homogêneos. Na termodinâmica dos meios contínuos, para determinar o equilíbrio foi proposta por Liapunov² a função temporal disponibilidade, representada por $F=F(t)$. Esta função genérica pode ser usada em qualquer tipo de processo e sistema, sendo uma propriedade extensiva cuja derivada é nula no equilíbrio e negativa fora dele, logo $\frac{dF}{dt} \leq 0$.

Para um sistema isolado a função F é o simétrico da entropia, ou seja, $F = -S$. Para cada tipo de processo e sistema, a correspondente forma específica de F é obtida pela combinação do balanço de energia com a desigualdade de Clausius-Duhem. Por exemplo, seja fixa a superfície do sistema, constante a sua temperatura

homogênea θ_0 e imponha-se ausência de fontes externas de energia. Neste caso, o balanço de energia pode ser escrito

$$\frac{d}{dt} \int_{v(t)} \rho \left(\frac{\dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}}}{2} + u \right) dv + \int_{\partial v(t)} \bar{\mathbf{q}} \cdot \bar{\mathbf{n}} da = 0, \quad \text{a}$$

desigualdade de Clausius-Duhem

$$\frac{d}{dt} \int_{v(t)} \rho s dv + \frac{1}{\theta_0} \int_{\partial v(t)} \bar{\mathbf{q}} \cdot \bar{\mathbf{n}} da \geq 0 \quad \text{e a}$$

combinação destas duas expressões produz

$$F(t) = \int_{v(t)} \rho \left(u - \theta_0 s + \frac{\dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}}}{2} \right) dv. \quad \text{O termo}$$

$A(t) = \int_{v(t)} \rho (u - \theta_0 s) dv$ é a energia de Helmholtz do sistema, logo

$$F(t) = A(t) + \int_{v(t)} \rho \frac{\dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}}}{2} dv. \quad \text{Como, para este caso}$$

específico, $\int_{v(t)} \rho \frac{\dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}}}{2} dv$ é uma constante, $F(t)$ e

$A(t)$ apresentam simultaneamente seus respectivos valores mínimos.

Conclusões

Quando o tipo de processo e as condições do sistema são os mesmos, os resultados da termodinâmica tradicional e da termodinâmica dos meios contínuos são os mesmos. Mas a última teoria é muito mais abrangente, porque pode ser aplicada a processos não homogêneos em sistemas abertos.

¹ Liu, I-S.; *Continuum Mechanics*, Springer: Berlin, 2002.

² Knops, R. J.; Wilkes, E. W.; *Handbuch der Physik* 1973, VIa/3, 125.