

Termodinâmica estocástica

Instituto de Física

Universidade Federal Fluminense

Niterói, 4 de maio de 2011

Mário J. de Oliveira

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

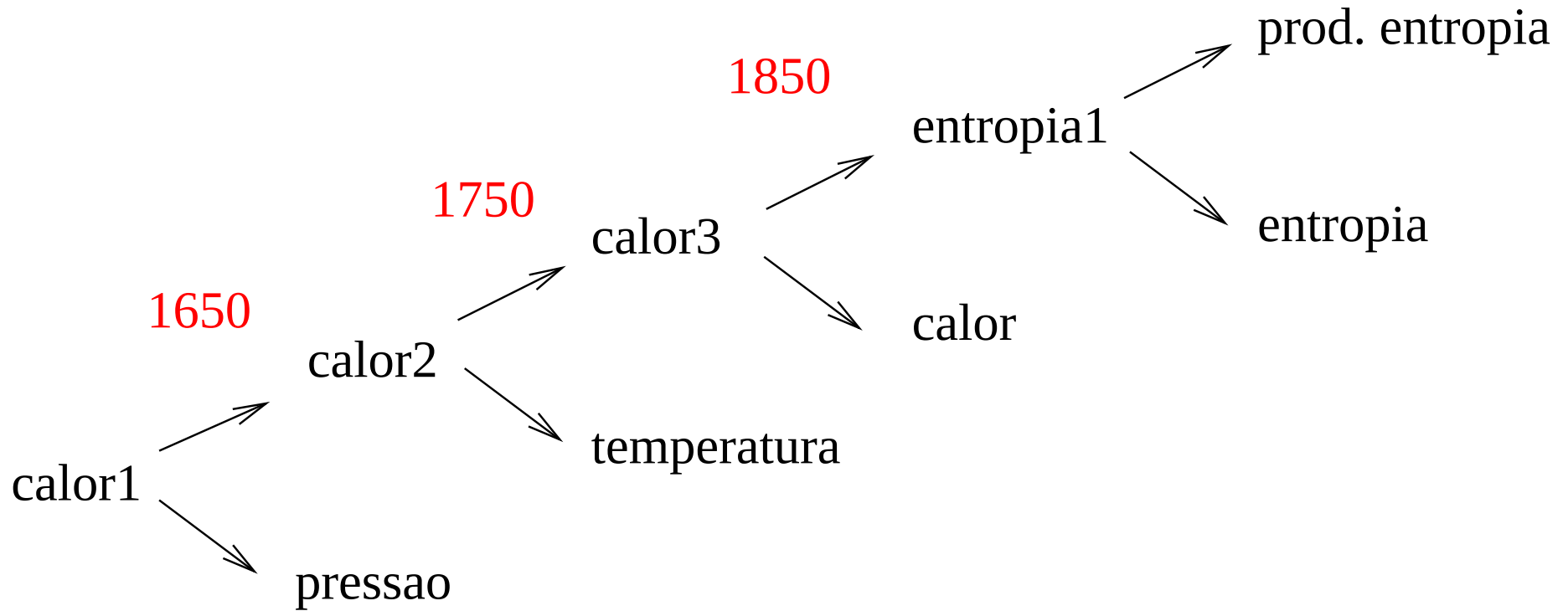
Resumo

Este colóquio será apresentado em duas partes. Na primeira mostraremos que a evolução histórica das teorias térmicas pode ser entendida como uma sequência de bifurcações do "calor". Começamos pela análise do instrumento de Galileu e examinamos as contribuições de Black, Carnot, Clausius, Boltzmann, Onsager e Prigogine. Examinamos também a terceira lei na forma concebida originalmente por Nernst. Na segunda parte apresentamos a abordagem estocástica para a termodinâmica de sistemas irreversíveis. Para isso utilizamos (a) a dinâmica regida por uma equação mestra, (b) a definição estatística de entropia, introduzida por Boltzmann e (c) a definição de produção de entropia na forma introduzida por Schnakenberg. A partir dessa última obtemos a forma bilinear da produção de entropia em termos de fluxos e forças. Quando o sistema está próximo do equilíbrio mostramos que essa abordagem nos conduz aos coeficientes de Onsager e às relações de reciprocidade. Determinamos a produção de entropia no modelo de Ising mostrando que ela possui singularidade no ponto crítico.

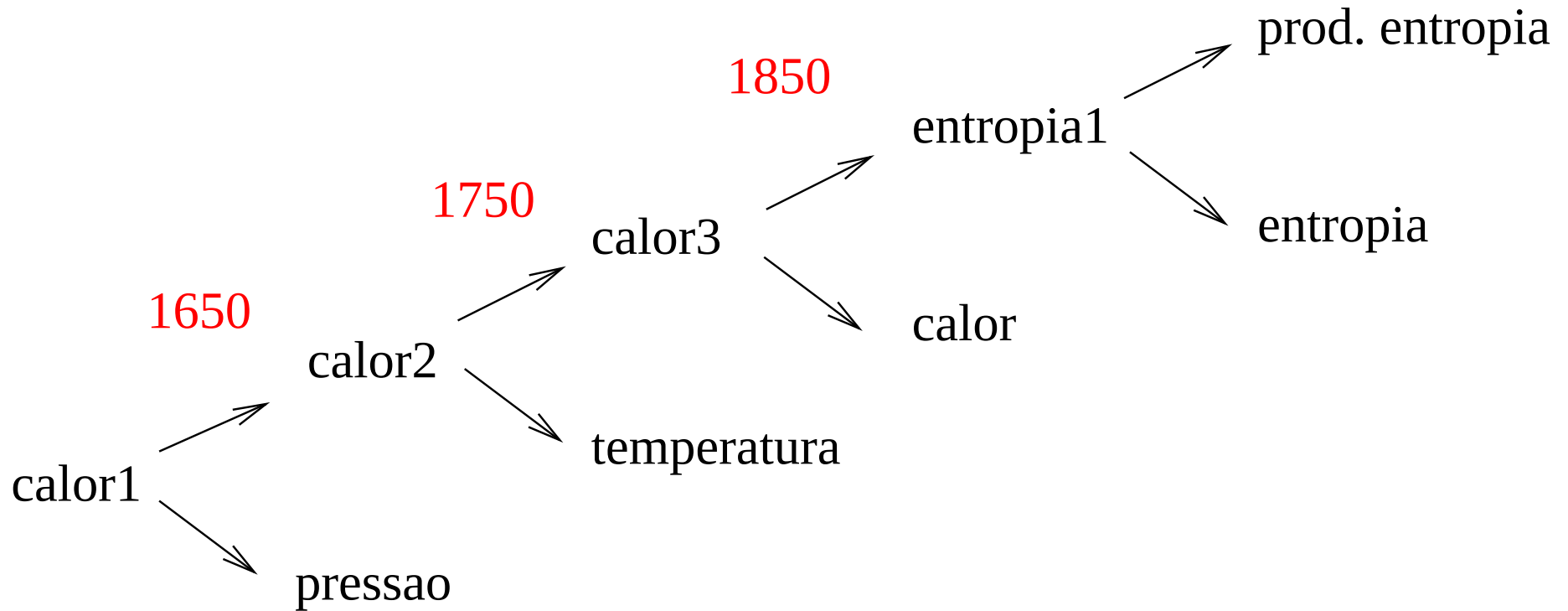
Primeira Parte

Evolução das Teorias do Calor

Bifurcações do "calor"



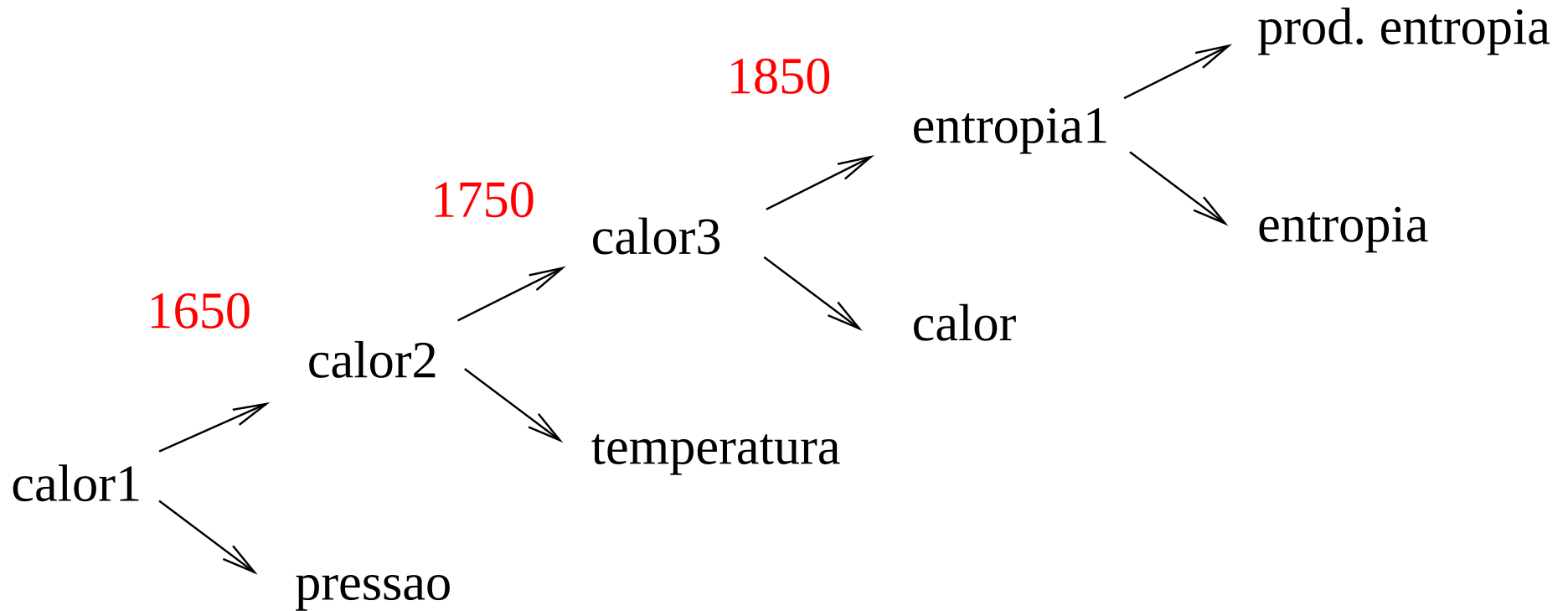
Bifurcações do "calor"



Egito antigo (Tutmés I): 'rio-acima'='norte', 'rio-abaixo'='sul'.

O Nilo flui **rio-acima**.

Bifurcações do "calor"



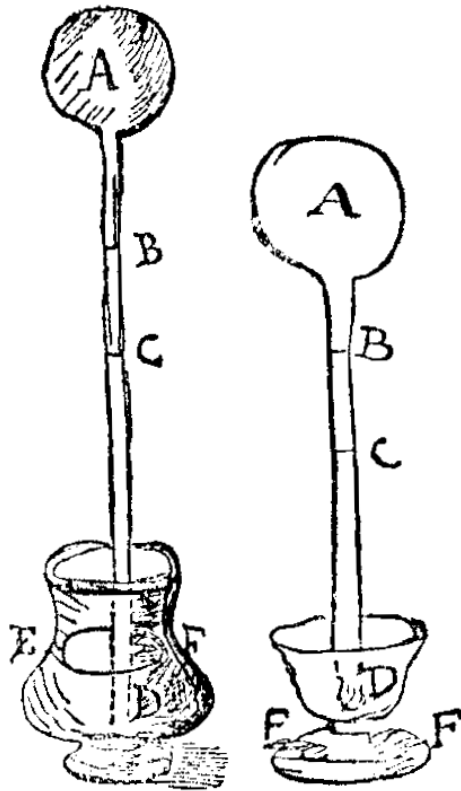
Egito antigo (Tutmés I): 'rio-acima'='norte', 'rio-abaixo'='sul'.

O Nilo flui **rio-acima**.

O Eufrates flui **rio-abaixo**.

O strumento de Galileu

Forsi colla considerazione dello strumento di sopra nominato mi dichiarerò meglio. Sia dunque la caraffella A, il suo collo BCD, colla bocca D nel vaso, nel quale sia l'acqua sino al livello EF: è manifesto, che riscaldata la caraffella A e poi collocata la sua bocca nell'acqua del vaso, tosto che la caraffella sarà libera dal calore, ristringendosi in minor mole l'aria A, l'acqua del vaso sormonterà pel collo in C e poi in B e più in alto, non potendo rientrare altro corpo per l'istesso canaletto, più facile ad esservi tirato. Ma se potesse entrarvi altra materia, l'acqua non salirebbe a riempiere lo spazio 70 lasciato dall'aria condensata; e se fosse totalmente proibito l'ingresso nella caraffella ad ogni altro corpo esterno, in tal caso o rimarrebbe l'aria in A rarefatta, ovvero si spezzerebbe la caraffella. E forse (siami lecito per digressione aggiugnere) da questo accidente si può risolvere il quesito, per qual cagione i vetri, et anche altri corpi, alle volte da sè stessi si spezzano, ovvero con immergerli nell'acqua notabilmente fredda o notabilmente calda; la qual cosa direi che potesse avvenire, perchè ritrovandosi sparse per la sostanza del vetro molte



Carta de Benedetto Castelli a Ferdinando Cesarini, 20 de settembre de 1638;

Opere di Galileo Galilei, vol. XVII, p. 378.

Escala de graus de calor de Newton (1701)

A scale of the degrees of heat

0		The heat of the air in winter at which water begins to freeze. This heat is determined by placing a thermometer in packed snow, while it is melting.
6		Heat of the air in the middle of the day in the month of July.
12	1	The greatest heat which a thermometer takes up when in contact with the human body. This is about the heat of a bird hatching its eggs.
24	2	The heat of a bath in which wax floating around melts as the bath gets warmer and is kept in continual movement without boiling.
34	$2\frac{1}{2}$	The heat at which water boils violently.
48	3	The lowest heat at which a mixture of equal parts of tin and bismuth liquifies.
96	4	The lowest heat at which lead melts.
192	5	The heat of coals in a little kitchen fire made from bituminous and excited by the use of a bellows. The same is the heat of iron in such a fire which is shining as much as it can.

Temperatura e calor

Ao redor de meados do século 18 surgiu a idéia de que o calor possuía dois aspectos distintos sendo que o termômetro media apenas um deles. **Joseph Black**, em 1760, foi um dos primeiros a esclarecer a distinção entre **quantidade de calor** (calor propriamente) e **intensidade de calor** (temperatura) ao introduzir a idéia de capacidade térmica e de calor latente. Mostrou que a temperatura da água em coexistência com o gelo permanece invariante.

Coexistência de fases



coexistência gelo-água

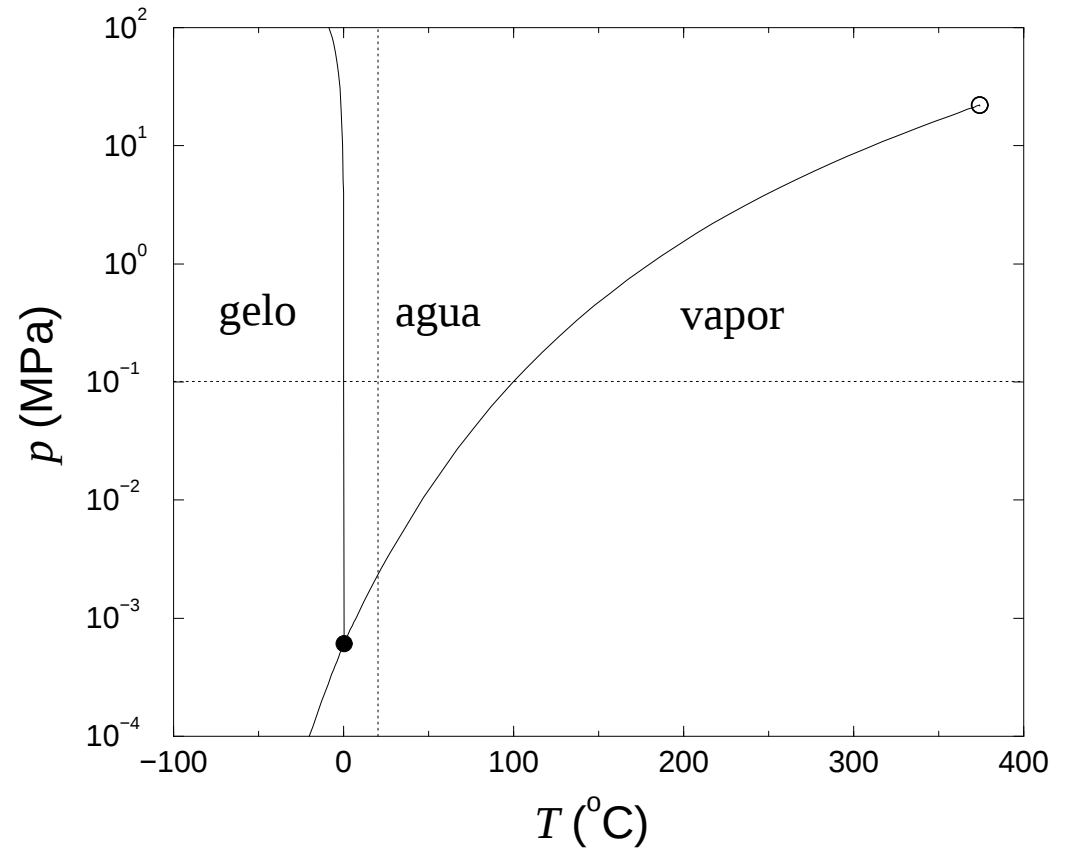


diagrama de fase da água

Elementos químicos de Lavoisier (1789)

PARTIE II, DES SUBSTANCES SIMPLES.

135

TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

	NOMS NOUVEAUX.	NOMS ANCIENS CORRESPONDANTS.
Substances simples qui appartiennent aux trois règnes, et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.	Lumière.	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu.
	Calorique.	Matière du feu et de la chaleur.
	Oxygène.	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.
	Azote.	Gaz phlogistiqué. Mofette. Base de la mofette.
	Hydrogène.	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
	Soufre.	Soufre.
Substances simples, non métalliques, oxydables et acidifiables.	Phosphore.	Phosphore.
	Carbone.	Charbon pur.
	Radical muriatique. . . .	Inconnu.
	Radical fluorique. . . .	Inconnu.
	Radical boracique. . . .	Inconnu.

Elementos químicos de Lavoisier (1789)

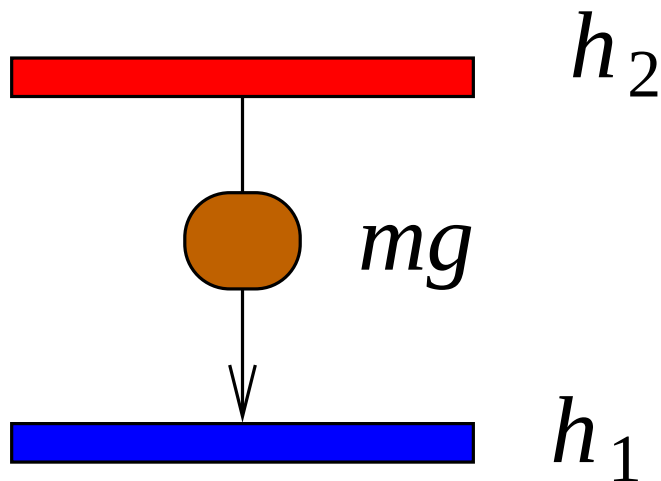
Substances simples, métalliques, oxydables et acidifiables.	Antimoine	Antimoine.
	Argent	Argent.
	Arsenic	Arsenic.
	Bismuth	Bismuth.
	Cobalt	Cobalt.
	Cuivre	Cuivre.
	Étain	Étain.
	Fer	Fer.
	Manganèse	Manganèse.
	Mercure	Mercure.
	Molybdène	Molybdène.
	Nickel	Nickel.
	Or	Or.
	Platine	Platine.
	Plomb	Plomb.
Substances simples, salifiables, terreuses.	Tungstène	Tungstène.
	Zinc	Zinc.
	Chaux	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie	Magnésie, base de sel d'Epsom.
	Baryte	Barote, terre pesante.
	Alumine	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
	Silice	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

Mémoire sur la chaleur, Lavoisier e Laplace

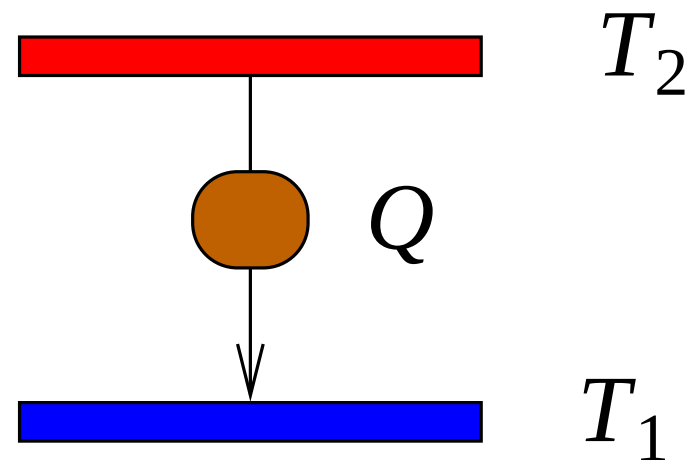


Teoria do calórico

A teoria do calórico foi utilizada por **Sadi Carnot** em seus estudos sobre o rendimento das máquinas térmicas, publicados em 1824. Mostrou que o rendimento de uma máquina que opera segundo um ciclo formado por duas isotermas e duas adiabáticas não depende da substância mas apenas das duas temperaturas do ciclo (exemplo de lei universal). Isso permitiu a Kelvin a definição de temperatura absoluta.



$$W = mg(h_2 - h_1)$$



$$W = Q(T_2 - T_1)$$

Energia e entropia

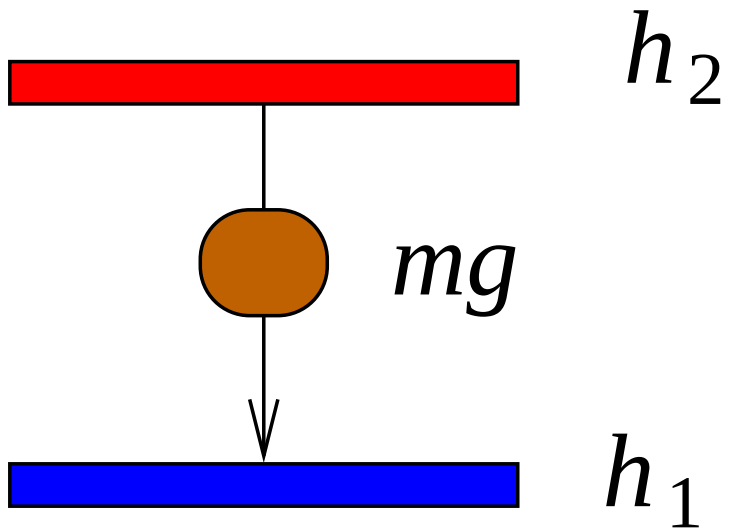
Durante a primeira metade do século 19 havia a desconfiança de que o calor não se conservava, em contradição com a teoria do calórico. Os trabalhos de Joule e Mayer mostraram que uma quantidade de trabalho sempre se converte na mesma quantidade de calor. Clausius afirma, em 1850, que o calor significa movimento das menores partes dos corpos e mostra que o princípio de Carnot não está em contradição com essa idéia. Com base nesse princípio, Clausius pode introduzir a grandeza denominada entropia que, ao contrário do calor, é uma função de estado assim como a energia é uma função de estado.

De acordo com Clausius a diferença de entropia entre dois estados é dada por

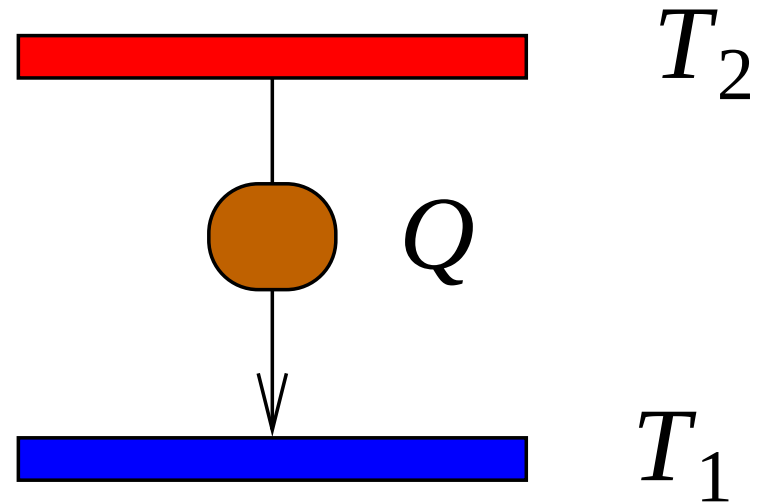
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

onde a integral se estende sobre **qualquer** caminho que ligue os dois estados.

Carnot

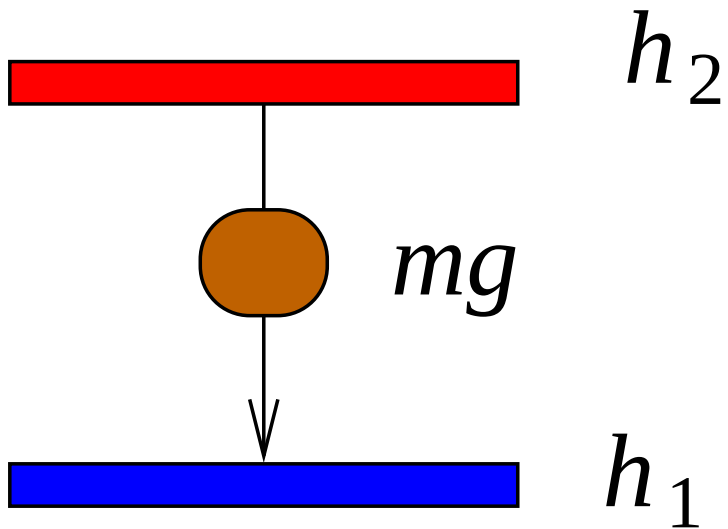


$$W = mg(h_2 - h_1)$$

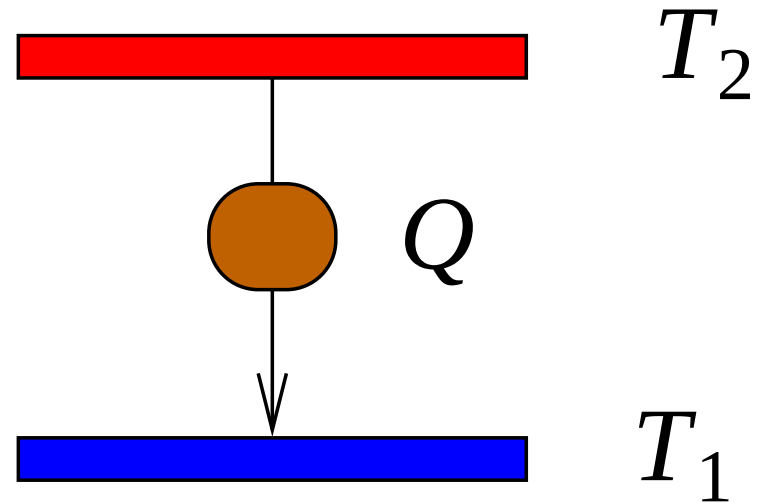


$$W = Q(T_2 - T_1)$$

Carnot



$$W = mg(h_2 - h_1)$$



$$W = Q(T_2 - T_1)$$

Clausius

$$W = Q_2 - Q_1 = T_2 \Delta S - T_1 \Delta S = \Delta S(T_2 - T_1)$$

Leis da termodinâmica

Conservação da energia (Mayer, Joule, Helmholtz):

$$\Delta U = Q - W$$

ao longo de qualquer trajetória. Em forma diferencial $dU = dQ - dW$

Definição da entropia e temperatura absoluta (Kelvin e Clausius):

$$dQ = TdS$$

Conservação da energia em forma diferencial

$$dU = TdS - pdV$$

A entropia, assim como outros potenciais termodinâmicos, possui a propriedade de **convexidade**. A entropia é função monotônica crescente do tempo. Princípio de Nernst (1906): $S \rightarrow S_0$ quando $T \rightarrow 0$. De acordo com Planck, $S_0 = 0$.

Transformações termoquímicas.

Critérios para processos espontâneos

1. Sistema fechado: $\Delta S \geq 0$.
2. Sistema a temperatura constante: $\Delta F \leq 0$.
3. Sistema a pressão constante: $\Delta H \leq 0$.
4. Sistema a temperatura e pressão constantes: $\Delta G \leq 0$.

Para sistemas a temperatura constante, **Berthelot** usava erradamente o critério $\Delta U \leq 0$. Entretanto, isso funcionava a baixas temperaturas.

Nernst supôs que a baixas temperaturas mas $T \neq 0$,

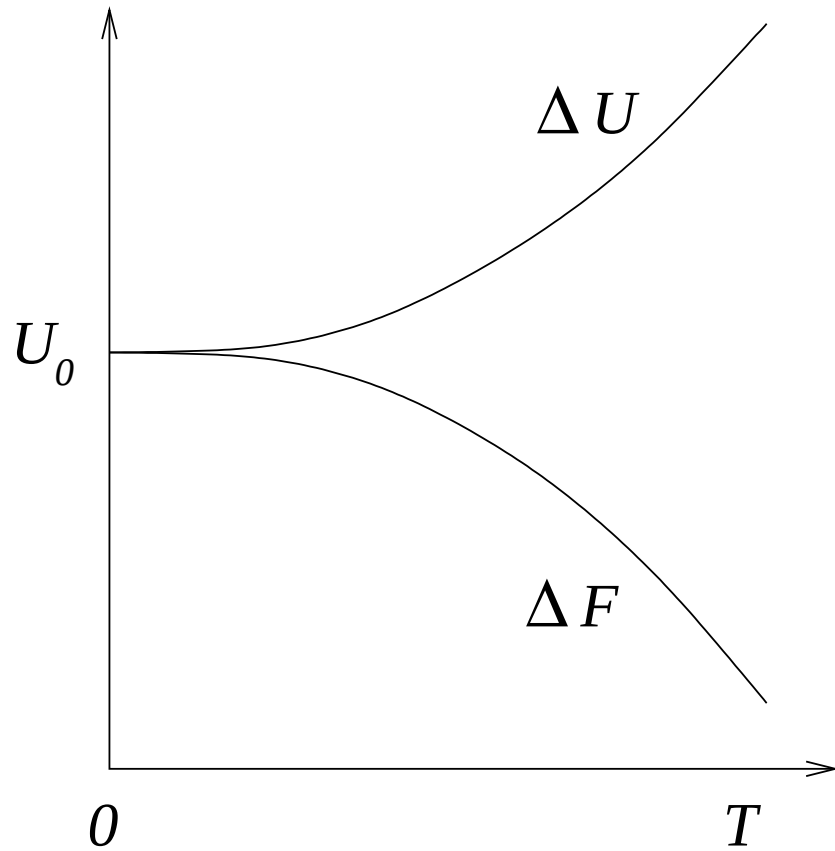
$$\Delta S \rightarrow 0,$$

e portanto,

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \rightarrow \Delta U.$$

Nernst

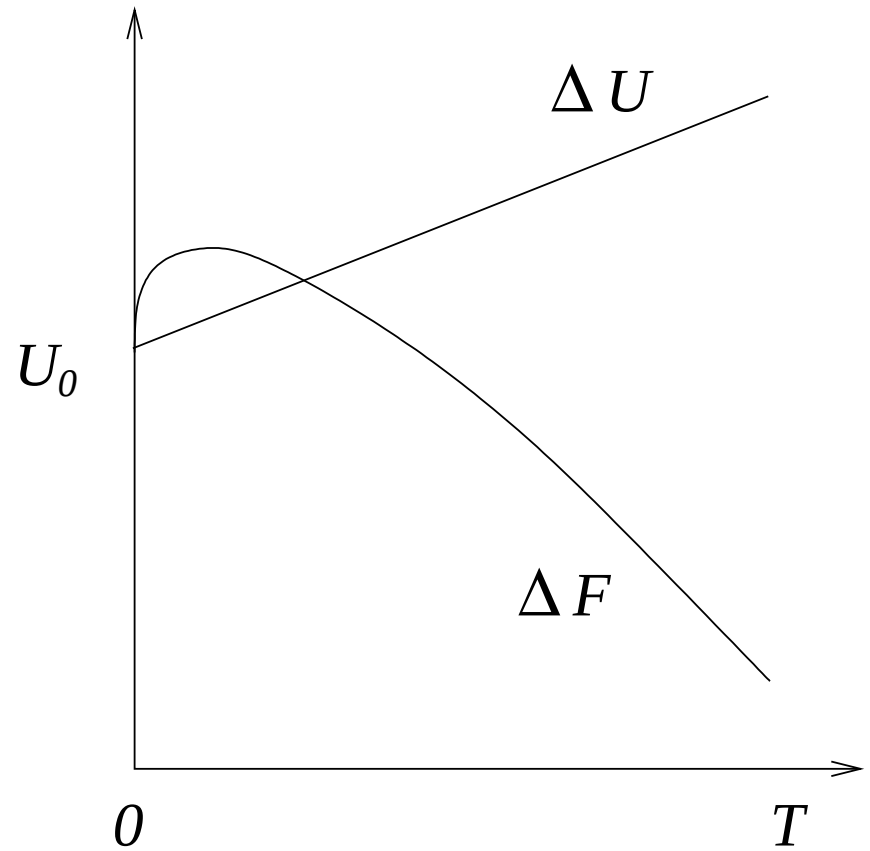
Exemplo



$$\Delta U = U_0 + aT^2$$

$$\Delta F = U_0 - aT^2$$

van't Hoff, 1905



$$\Delta U = U_0 + cT$$

$$\Delta F = U_0 - c(T \ln T - T)$$

Segunda Parte

Termodinâmica Estocástica

em colaboração com **Tânia Tomé**

Processos espontâneos

1. Teoria cinética dos gases: Clausius e Boltzmann
2. Reações químicas: Berthelot
3. Terceira lei da Termodinâmica: Nernst
4. Produção de entropia: Onsager e Prigogine
5. Processos markovianos:
Markov, Einstein, Langevin, Perrin, Fokker, Planck,
6. Produção de entropia equação mestra: Schnakenberg
7. Termodinâmica estocástica

Clausius

Clausius

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} = S_E$$

S_E é o **fluxo de entropia** **para** o sistema.

$$S_I = \Delta S - S_E \quad \rightarrow \quad S_I \geq 0$$

S_I é a **produção de entropia**. Prigogine

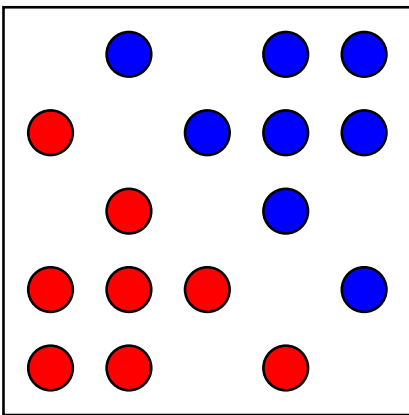
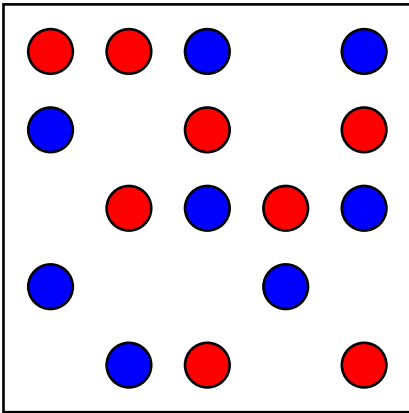
$$\Delta S = S_I + S_E \quad \rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi$$

$\Pi = S_I/\Delta t$ taxa de produção de entropia.

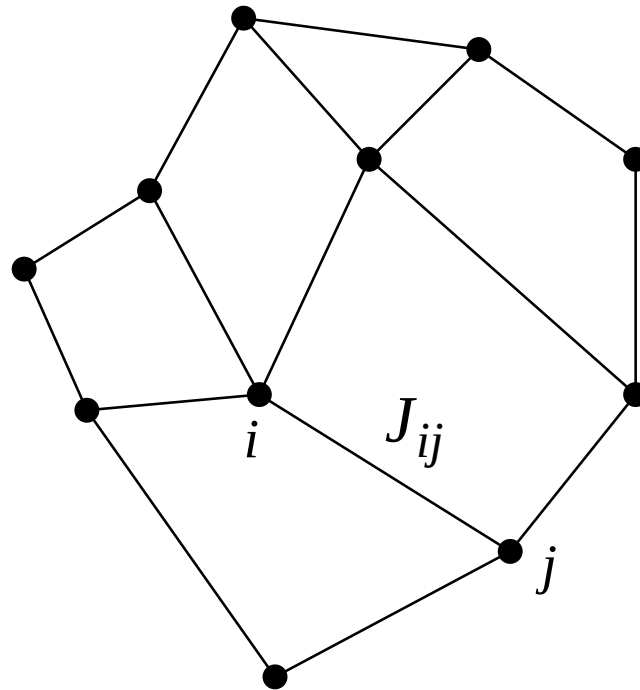
$\Phi = -S_E/\Delta t$ taxa de fluxo de entropia **do** sistema para o ambiente.

Espaço de estados

sistema



espaco de estados



$$J_{ij} = W_{ij} P_j - W_{ji} P_i$$

Dinâmica estocástica

1) Equação mestra

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j \{W_{ij}P_j - W_{ji}P_i\} = \sum_j J_{ij},$$

W_{ij} é a taxa de transição $j \rightarrow i$.

2) Entropia

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

3) Taxa de produção de entropia

$$\Pi = \frac{1}{2}k \sum_{ij} \{W_{ij}P_j - W_{ji}P_i\} \ln \frac{W_{ij}P_j}{W_{ji}P_i} \geq 0$$

pois $(x - y) \ln(x/y) \geq 0$.

Fluxo de entropia

Taxa de produção de entropia

$$\Pi = \frac{1}{2}k \sum_{ij} J_{ij} \ln \frac{W_{ij}P_j}{W_{ji}P_i} \geq 0$$

Taxa de variação da entropia

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}k \sum_{ij} J_{ij} \ln \frac{P_j}{P_i}.$$

Taxa de fluxo de entropia

$$\Phi = \frac{1}{2}k \sum_{ij} J_{ij} \ln \frac{W_{ij}}{W_{ji}},$$

Portanto

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi$$

Fluxo de energia

Energia $U = \langle E_i \rangle$,

$$\Phi_E = \sum_{ij} J_{ij} E_j$$

$$\frac{dU}{dt} = -\Phi_E$$

Balanceamento detalhado

Um sistema termodinâmico, em equilíbrio ou fora de equilíbrio, é definido pelas taxas de transição W_{ij} . No estado estacionário

$$\sum_j \{W_{ij}P_j^* - W_{ji}P_i^*\} = 0, \quad \Pi = \Phi$$

No equilíbrio, o balanceamento detalhado é obedecido

$$W_{ij}P_j^e - W_{ji}P_i^e = 0, \quad \Pi = \Phi = 0$$

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_i^e}{P_j^e} \quad \rightarrow \quad W_{ij} = c_{ij} \sqrt{\frac{P_i^e}{P_j^e}} \quad c_{ij} = c_{ji}$$

Teorema H de Boltzmann

Reservatório térmico a temperatura T

$$P_i^e = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT} \quad \rightarrow \quad W_{ij} = c_{ij} e^{-(E_i - E_j)/2kT}$$

$$\Phi = \frac{1}{T} \sum_{ij} J_{ij} E_j = \frac{1}{T} \Phi_E = -\frac{1}{T} \frac{dU}{dt}$$

Teorema H de Boltzmann

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi = \Pi + \frac{1}{T} \frac{dU}{dt}$$

$$\frac{dU}{dt} - T \frac{dS}{dt} = -T\Pi \quad \rightarrow \quad \frac{dF}{dt} = -T\Pi \leq 0$$

Teorema H de Boltzmann

Note que

$$F = U - TS = F_0 + kT \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{P_i^e}$$

$$F_0 = -kT \ln Z$$

$$H_{\text{Boltzmann}} = \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{P_i^e}$$

Processo quase-estático

Reservatório térmico a temperatura T e reservatório de partículas a potencial químico μ ,

$$W_{ij} = c_{ij} e^{-[(E_i - E_j) - \mu(n_i - n_j)]/2kT}$$

Admitimos que T e μ se modificam com o tempo. Não há balanceamento detalhado e

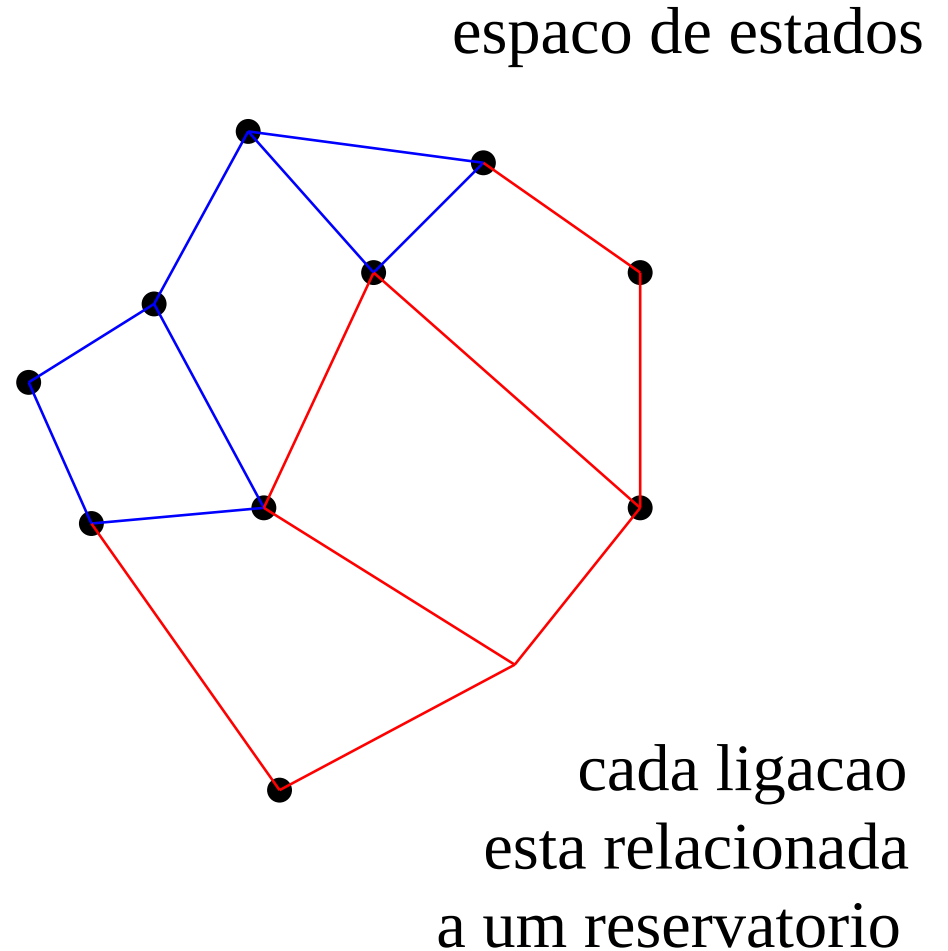
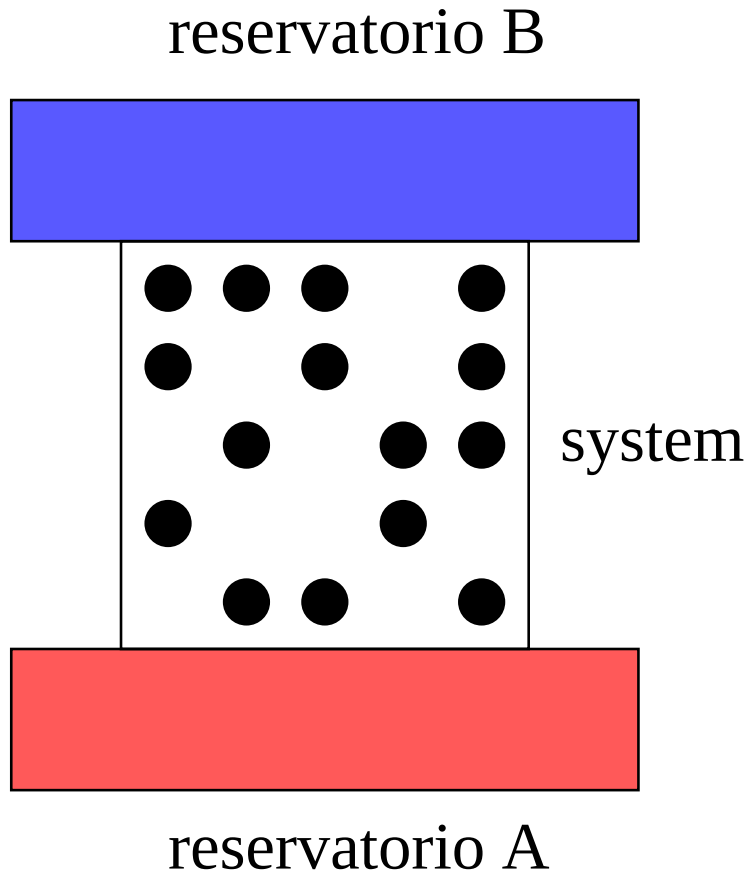
$$\frac{dU}{dt} = T \frac{dS}{dt} + \mu \frac{dN}{dt} - T \Pi$$

Se as taxas pelas quais T e μ se modificam são pequenas podemos mostrar que Π é proporcional ao quadrado das taxas. Mas os outros termos são lineares nas taxas e portanto obtemos,

$$\frac{dU}{dt} = T \frac{dS}{dt} + \mu \frac{dN}{dt}$$

$$dU = T dS + \mu dN$$

Dois reservatórios



Estado estacionario fora de equilibrio

Dois reservatórios de calor e partículas

$$W_{ij}^A = c_{ij}^A e^{-[(E_i - E_j) - \mu_A(n_i - n_j)]/2kT_A}$$

$$W_{ij}^B = c_{ij}^B e^{-[(E_i - E_j) - \mu_B(n_i - n_j)]/2kT_B}$$

If $W_{ij}^A \neq 0 \rightarrow W_{ij}^B = 0$ e vice-versa. A taxa de transição é

$$W_{ij} = W_{ij}^A + W_{ij}^B$$

Estado estacionário fora de equilíbrio

$$\Pi = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \mathcal{J}_E + \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) \mathcal{J}_N$$

Fluxo de energia (na verdade calor) do reservatório A para o sistema

$$\mathcal{J}_E = \sum_{ij} W_{ij} P_j (E_i - E_j)$$

Fluxo de partículas do reservatório A para o sistema

$$\mathcal{J}_N = \sum_{ij} W_{ij} P_j (n_i - n_j)$$

Proximo do equilibrio

Proximo do equilibrio

$$X_E = \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \qquad X_N = \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}$$

são pequenos. Quando X_E e X_N se anulam, $\mathcal{J}_E$ e $\mathcal{J}_N$ também se anulam. Portanto,

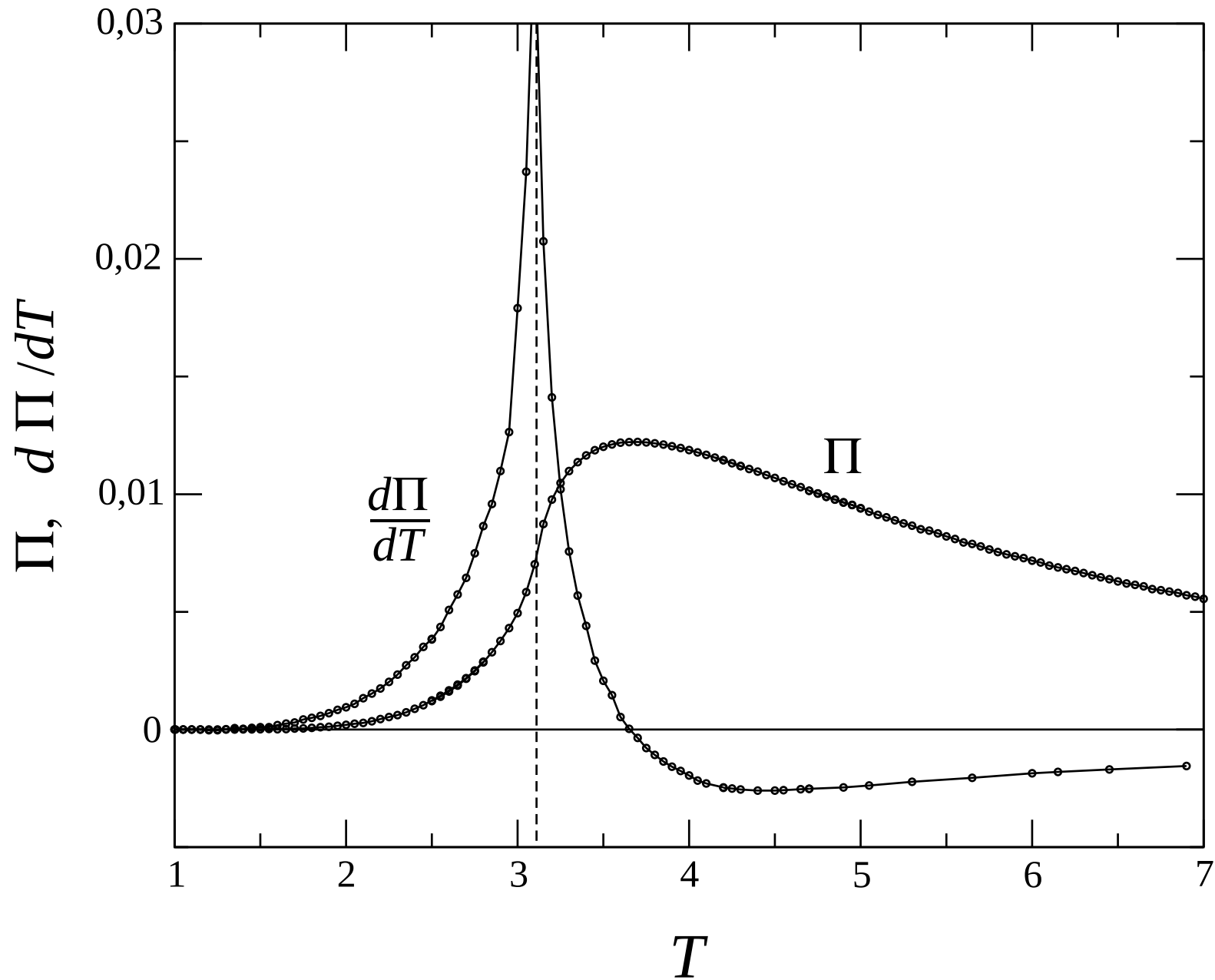
$$\mathcal{J}_E = L_{EE}X_E + L_{EN}X_N$$

$$\mathcal{J}_N = L_{NE}X_E + L_{NN}X_N$$

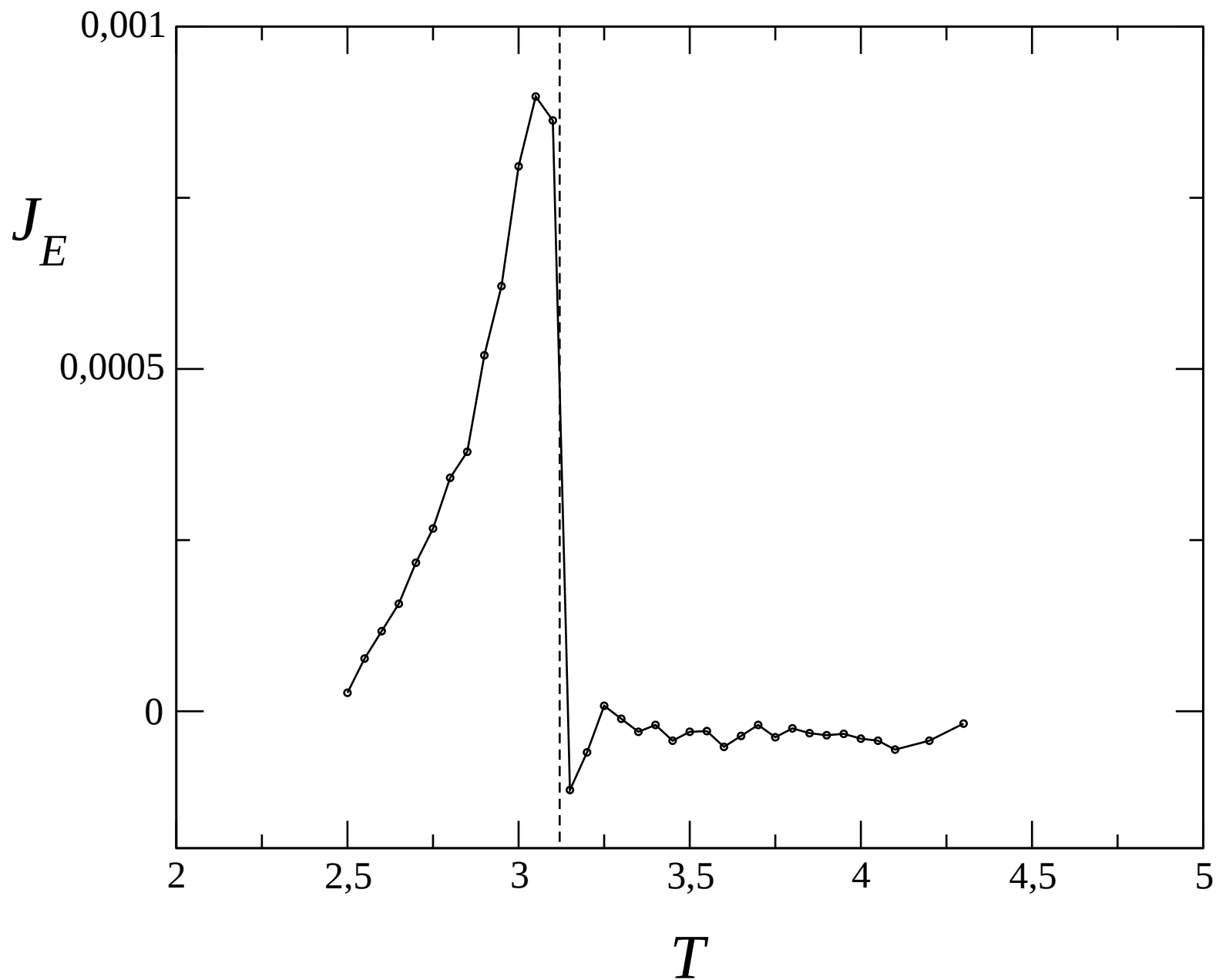
L_{EE} , L_{EN} , L_{NE} , L_{NN} são os coeficientes de Onsager, e obtemos

$$L_{EN} = L_{NE}$$

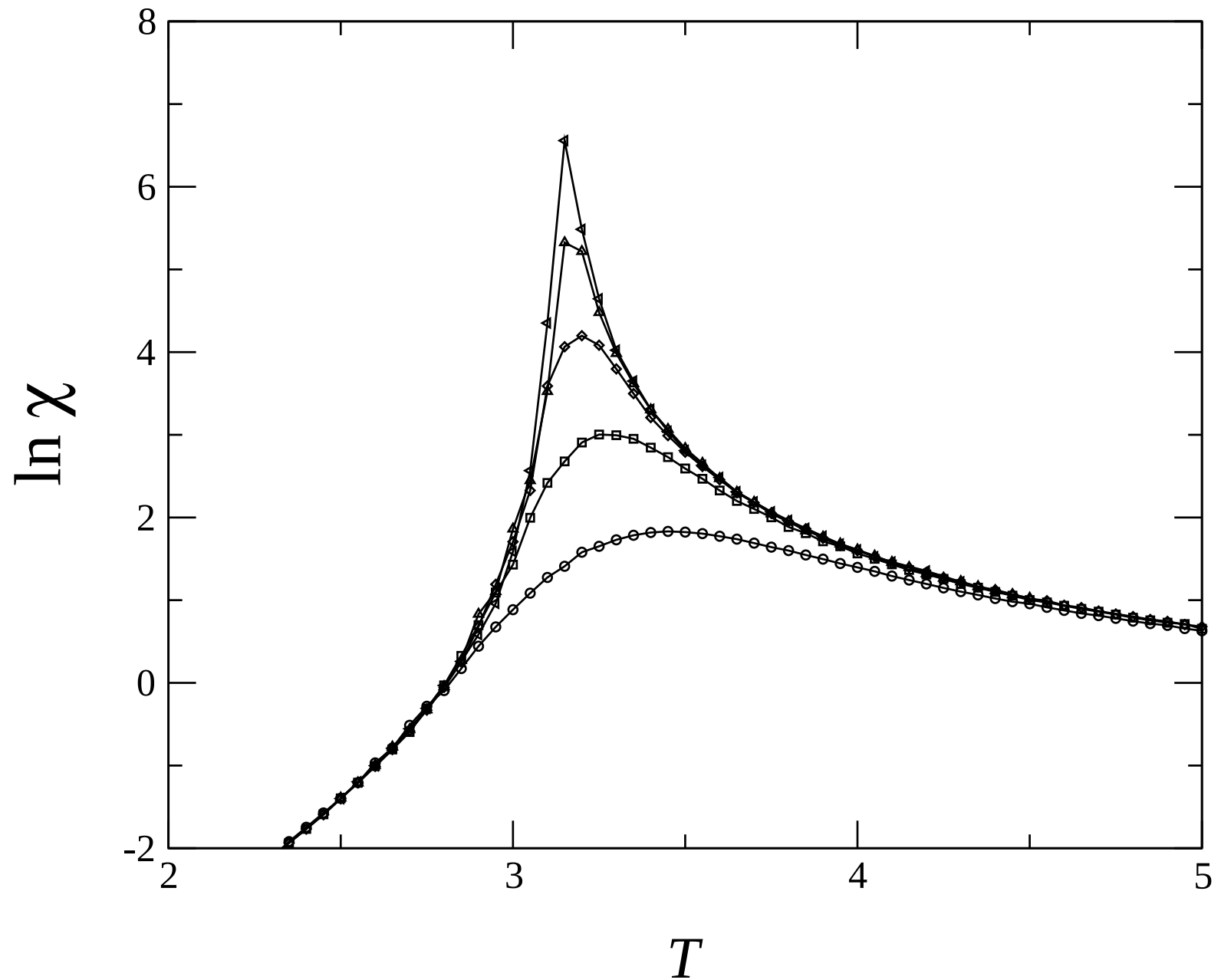
Produção de entropia



Fluxo de calor



Susceptibilidade



FIM