

Aula - Aspectos gerais para Termodinâmica ①
Estocástica - sistemas descritos por equação
Master.

Nos últimos anos, a Termodinâmica de
sistemas em equilíbrio, cujas fontes de
trabalho têm sido "jatos se movendo"
tem sido estendidas para o âmbito
de "sistemas nanoscópicos, onde aqui
o trabalho" origina-se de fluxos e/ou
correntes microscópicas. Além disso, a
Termodinâmica tradicionalmente descrita
para "estados estacionários de equilíbrio"
tem sido generalizada para descrever
as propriedades de sistemas fora
do equilíbrio. Nesta aula, vamos apre-
sentar as principais relações
bem como a formulação da 1ª
e 2ª leis da Termodinâmica.
Como uma última aplicação, vamos
demonstrar o Teorema de flutuação
obtido por Crooks em 1998.

Considere um sistema descrito por uma equação mestra $\frac{d}{dt} P_m = \sum_{m' \neq m} [W_{m m'} P_{m'} - W_{m' m} P_m]$

ou ainda escrita sob a forma $\frac{d}{dt} P_m = \sum_{m'} W_{m m'} P_{m'}$.

(estados discretos) em contato com um reservatório térmico e de partículas, a temperatura T ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) e potencial químico μ . O índice m descreve um estado de energia E_m e número de partículas n_m . Vamos assumir que o sistema não de "trocar trabalho" com uma fonte de trabalho (pode realizar trabalho) devido a variação dos níveis de energia via algum protocolo $\lambda(t)$ dependente do tempo (ex. um campo magnético). Partimos então da expressão

$$\langle E \rangle = \sum_m E_m(t) P_m(t)$$

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = \sum_m \dot{E}_m(t) P_m(t) + \sum_m E_m(t) \dot{P}_m(t)$$

onde o 1º termo corresponde ao trabalho, e o segundo termo como

a soma de dois termos

(2)

$$W_{chem} + \dot{Q}, \text{ onde}$$

$$\dot{W}_{chem} = \mu \sum_m \dot{n}_m P_m$$

$$\dot{Q} = \sum_m (\epsilon_m - \mu n_m) \dot{P}_m$$

Ainda no termo $\sum_m \epsilon_m(t) P_m(t)$, o papel do protocolo que promove a mudança dos níveis de energia fica claro reescrevendo a expressão acima como

$$\sum_m \frac{d\epsilon_m}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dt} P_m(t) \quad \text{ou}$$

$$\text{ainda} \quad \frac{d\lambda}{dt} < \bar{\epsilon} >$$

Portanto, enquanto trabalho refere-se à variação ~~na~~ ~~na~~ da energia mantendo a probabilidade fixa, calor (e trabalho químico) referem-descrevem "mudanças" associadas a variação da probabilidade.

a segunda lei da Termodinâmica é formulada tomando a derivada da entropia $S = -k_B \sum_m P_m(t) \ln P_m(t) = -k_B \langle \ln P_m \rangle$

dada por

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m P_m^* \ln P_m - k_B \sum_m P_m \ln \frac{1}{P_m^*}$$

$$= -k_B \sum_m P_m^* \ln P_m,$$

ou ainda escrita como

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{m,m'} W_{mm'} P_{m'} \ln \frac{P_m}{P_{m'}}$$

O termo acima (lado direito) pode ser escrito como a diferença entre dois termos

$$\frac{dS}{dt} = \sigma(t) - \phi(t)$$

$$\sigma(t) = \frac{k_B}{2} \sum_{m,m'} (W_{mm'} P_{m'} - W_{m'm} P_m).$$

$$\ln \frac{W_{mm'} P_{m'}}{W_{m'm} P_m} \quad (1)$$

$$\phi(t) = \frac{k_B}{2} \sum_{m,m'} (W_{mm'} P_{m'} - W_{m'm} P_m).$$

$$\ln \frac{W_{mm'}}{W_{m'm}} \quad (2)$$

A equação (1) para a produção de entropia é positiva (não negativa) no regime de não equilíbrio e nula no equilíbrio (em que o balanço detalhado é satisfeito. $(W_{m m'} P_{m'}^{(eq)} - W_{m' m} P_m^{(eq)})$)

Além disso, ela adquire a forma, expressa como um produto de fluxo multiplicado pela força, $\sigma = \sum_{m > m'} J_{m m'} X_{m m'}$, onde $J_{m m'} = W_{m m'} P_{m'} - W_{m' m} P_m$ e

$$X_{m m'} = K_B \ln \frac{W_{m m'} P_{m'}}{W_{m' m} P_m}$$

No regime estacionário $\sigma = \phi^{(NESS)} > 0$ (não equilíbrio) e $\sigma = \phi = 0$ (equilíbrio) e

portanto

$$\sigma^{(NESS)} = \frac{K_B}{\alpha} \sum_{m, m'} (W_{m m'} P_{m'}^{(st)} - W_{m' m} P_m^{(st)}) \ln \frac{W_{m m'}}{W_{m' m}}$$

que é uma forma mais conveniente de cálculo.

Ainda, Ω^{NESS} pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\Omega^{NESS} &= K_B \sum_{m,m'} W_{mm'} P_{m'}^{(st)} \ln \frac{W_{mm'}}{W_{m'm}} \\ &= K_B \left\langle \sum_m W_{mm'} \ln \frac{W_{mm'}}{W_{m'm}} \right\rangle\end{aligned}$$

Apresentamos até aqui as principais relações que expressam a termodinâmica dentro da abordagem estocástica bem como a 1ª e 2ª lei. Para que relacionemos com as grandezas macroscópicas (T, μ), temos que expressá-las nas taxas de transição. Em geral (mas não a única forma) é defini-las de forma a satisfazer o balanço detalhado local

$$\frac{W_{mm'}}{W_{m'm}} = e^{-\beta [E_m - E_{m'} - \mu(n_m - n_{m'})]}.$$

Tal escolha, equivale à distribuição (4) de probabilidades no regime de equilíbrio

$$\frac{W_{mm'}}{W_{m'm}} = \frac{P_m^{(eq)}}{P_{m'}^{(eq)}} = e^{-\beta [\epsilon_m - \epsilon_{m'} - \mu(n_m - n_{m'})]}$$

Por meio do balanço (local) o fluxo de entropia ~~adquire~~ adquire uma forma bastante conveniente. Para verificarmos isso, consideramos a expressão

$$\phi = k_B \sum_{m,m'} W_{mm'} P_{m'} \ln \frac{W_{m'm}}{W_{m'm'}}$$

$$= k_B \sum_{m,m'} W_{mm'} P_{m'} [-\beta (\epsilon_m - \epsilon_{m'} - \mu(n_m - n_{m'}))]$$

$$= k_B \sum_{m,m'} W_{mm'} P_{m'} [-\beta (\epsilon_m - \mu n_m) + \beta (\epsilon_{m'} - \mu n_{m'})]$$

$$= -k_B \beta \sum_{m,m'} (\epsilon_m - \mu n_m) W_{mm'} P_{m'}$$

$$= -\frac{1}{T} \sum_m (\epsilon_m - \mu n_m) P_m = -\frac{Q}{T}$$

onde
 $Q = \sum_m (\epsilon_m - \mu n_m) P_m$

Os principais resultados acima podem ser facilmente estendidos para o caso de múltiplos reservatórios. Neste caso cada reservatório é caracterizado por uma temperatura T_j e potencial químico μ_j .

A matriz de transição W_{mn} é dada pela contribuição de cada reservatório, de forma que, $W_{mn} = \sum_j W_{mn}^{(j)}$ e

para cada reservatório assumimos o balanço detalhado local

$$\frac{W_{mn}^{(j)}}{W_{nm}^{(j)}} = e^{-\beta_j [\epsilon_m - \epsilon_n - \mu_j (n_m - n_n)]}$$

Além disso,

$$P_m^0 = \sum_j P_m^{(j)} \quad \text{onde} \quad P_m^{(j)} = \sum_n W_{mn}^{(j)} P_n.$$

As relações acima constituem o ponto de partida para a construção de uma Termodinâmica para sistemas em contato com múltiplos reservatórios térmicos.

A variação temporal da entropia é

(5)

dada por

$$\frac{ds}{dt} = \sigma(t) - \phi(t),$$

onde

$$\sigma(t) = \frac{k_B}{2} \sum_r \sum_{m,n} \left[W_{mn}^{(r)} P_n - W_{nm}^{(r)} P_m \right] \times \ln \frac{W_{mn}^{(r)} P_n}{W_{nm}^{(r)} P_m}$$

e

$$\phi(t) = \frac{k_B}{2} \sum_r \sum_{m,n} \left[W_{mn}^{(r)} P_n - W_{nm}^{(r)} P_m \right] \times \ln \frac{W_{mn}^{(r)}}{W_{nm}^{(r)}} \quad (\text{p. 5})$$

de forma que cada termo

$$\phi^r(t) = \frac{k_B}{2} \sum_{m,n} \left[W_{mn}^{(r)} P_n - W_{nm}^{(r)} P_m \right] \times \ln \frac{W_{mn}^{(r)}}{W_{nm}^{(r)}}$$

$$\text{e } \sigma^r(t) = \frac{k_B}{2} \sum_{m,n} \left[W_{mn}^{(r)} P_n - W_{nm}^{(r)} P_m \right] \ln \frac{W_{mn}^{(r)} P_n}{W_{nm}^{(r)} P_m}$$

(6)

Analogamente, vamos derivar expressões para a 1ª lei e em seguida identificarmos $\phi^j(t)$ com $-Q^j/T_j$

Novamente

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = \sum_m \dot{G}_m(t) P_m(t) + \sum_m \dot{G}_m(t) \underbrace{\sum_{j,n} W_{mn}^{(j)} P_n(t)}_{\text{equação mestre}}$$

$\sum_m \dot{G}_m(t) P_m(t)$ corresponde ao trabalho, (em analogia com o caso anterior). Por outro lado o termo

$$\sum_{j,m,n} \dot{G}_m(t) W_{mn}^{(j)} P_n(t) = \sum_{j,m} (\dot{G}_m(t) - \mu_j n_m) \times \dot{P}_m^{(j)}(t)$$

$$+ \sum_{j,m} \mu_j n_m \dot{P}_m^{(j)}(t).$$

O primeiro termo $\sum_m (\dot{G}_m(t) - \mu_j n_m) \dot{P}_m^{(j)}(t)$ corresponde à componente $\dot{Q}_j^{(j)}(t)$ trocado

com o reservatório j , enquanto o termo $k_B \sum_m n_m P_m^0(j)$ identifica-se com o trabalho químico associado do reservatório j . Portanto, no estado estacionário tem-se

$$\dot{W}_d + \sum_j W_{chem}^{(j)} + \sum_j \dot{Q}^{(j)} = 0.$$

Analogamente, de posse do balanço detalhado local, a expressão (*) p.5) é escrita como:

$$\begin{aligned} \dot{\phi}^j(t) &= k_B \sum_{m>n} W_{mn}^{(j)} P_n \ln \frac{W_{mn}^{(j)}}{W_{nm}^{(j)}} \\ &= k_B \sum_{m>n} W_{mn}^{(j)} P_n \left[-\beta_j (\epsilon_m - \epsilon_n - \mu_j (n_m - n_n)) \right] \\ &= -\frac{1}{T_j} \sum_{\substack{m, n \\ m>n}} W_{mn}^{(j)} P_n \left[(\epsilon_m - \mu_j n_m) - (\epsilon_n - \mu_j n_n) \right] \\ &= -\frac{1}{T_j} \sum_m P_m^0(j) [\epsilon_m - \mu_j n_m], \text{ onde} \end{aligned}$$

⑧

usamos a propriedade

$$\sum_m W_{mn}^{(2)} = 0$$

e eliminamos o termo $\sum_m W_{mn}^{(2)} [t_n - \mu_j n] p_n$

Portanto

$$\phi_j(t) = - \frac{\dot{Q}_j^{(2)}(t)}{T_j};$$

$$\text{e } \phi(t) = \sum_j \phi_j(t).$$

Teorema de Flutuação

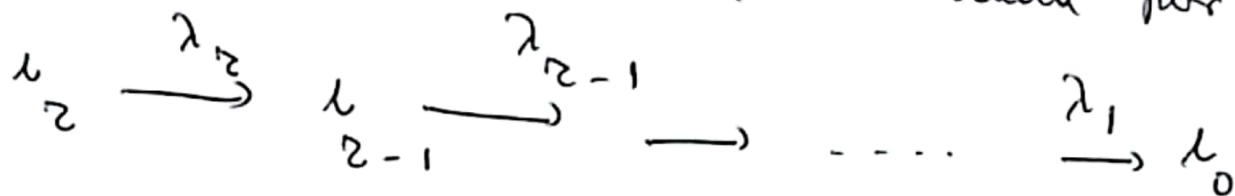
Dada uma trajetória estocástica e sua reversa, vamos obter um resultado bastante importante, conhecido como teorema de flutuação. Ele relacionará o valor da produção de entropia obtida ao longo de uma trajetória e sua reversa. Apenas duas hipóteses serão consideradas: o processo ser markoviano e o balanço detalhado local.

Dado um processo markoviano (vamos considerar aqui uma cadeia de Markov), com evolução do sistema começando no estado i_0 e terminando no estado i_2 (após ℓ passos), de acordo com a seguinte sequência

$$i_0 \xrightarrow{\lambda_1} i_1 \xrightarrow{\lambda_2} i_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\lambda_\ell} i_\ell$$

e sua trajetória reversa dada por

(15)



Aqui cabe um comentário. O estado i_0 "vai" para o estado i_1 por meio de um "protocolo" (ex: variação do campo magnético, ~~de~~ ou de algum outro parâmetro).

Neste caso, procuramos "separar" o trabalho do calor trocado.

Conforme vimos anteriormente (no começo destas aulas) o trabalho realizado corresponde à variação da energia com relação ao protocolo, de forma que no instante $\underline{t}$, o trabalho realizado é dado por

$$\Delta W_t = E(i_{t+1}, \lambda_{t+1}) - E(i_t, \lambda_t)$$

Por outro lado, o calor ^(trocado) corresponde a "variação da energia" devido a mudança do estado microscópico (por exemplo, mudança na probabilidade de ocupação).

$$\Delta Q_t = E(i_{t+1}, \lambda_{t+1}) - E(i_{t+1}, \lambda_t)$$

Portanto

$$W = \sum_{t=0}^{z-1} \delta W_t \quad e$$

$$Q = \sum_{t=0}^{z-1} \Delta Q_t$$

$$e \quad W + Q = E(\lambda_z, \lambda_z) - E(\lambda_0, \lambda_0)$$

em consistência com a 1ª lei e o fato da energia de interna ser uma variável de estado.

Vamos considerar as probabilidades

$P_F(\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_z)$ e sua reversa

$P_R(\lambda_z, \lambda_{z-1}, \dots, \lambda_0) \therefore$ O fato do processo

ser markoviano nos permite escrever cada uma delas como

$$P_F(\lambda_0, \dots, \lambda_z) = W(\lambda_z | \lambda_{z-1}) W(\lambda_{z-1} | \lambda_{z-2}) \\ \dots W(\lambda_1 | \lambda_0) P_{n_0}(\lambda_0)$$

$$e \quad P_R(\lambda_z, \lambda_{z-1}, \dots, \lambda_0) = W(n_0 | n_1) W(n_1 | n_2) \dots$$

$$W(\lambda_{z-1} | \lambda_z) P_{n_z}(\lambda_z) \\ (W(i/j) \rightarrow \text{transição de } j \rightarrow i.)$$

(1)

Efetuada a razão entre
ambas temos

$$\frac{P_F}{P_R} = \frac{W(l_2/l_{2-1})}{W(l_{2-1}/l_2)} \frac{W(l_{2-1}/l_{2-1})}{W(l_{2-2}/l_{2-1})} \dots \frac{W(l_1/l_0)}{W(l_0/l_1)}$$

$$\cdot \frac{P(l_0)}{P(l_2)}$$

Lançamos agora a 2ª hipótese necessária:

O balanço detalhado local. Em outras
palavras

$$\frac{W(i_t/i_{t-1})}{W(i_{t-1}/i_t)} = e^{-\beta [E(l_t, \lambda_t) - E(l_{t-1}, \lambda_{t-1})]}$$

Dessa forma, P_F/P_R é dada por

$$\frac{P_F}{P_R} = e^{-\beta \sum_{t=0}^{E-1} [E(l_{t+1}, \lambda_{t+1}) - E(l_t, \lambda_{t+1})]} = e^{-\beta Q}$$

onde usamos a definição de
Calor (no último passo).

(13)

Por outro lado, considerando a
trajetória direta $i_0 \rightarrow i_1 \rightarrow \dots \rightarrow i_2$ e

sua reversa $i_2 \rightarrow i_{2-1} \rightarrow \dots \rightarrow i_0$

vemos que a diferença de entropia
entre ~~os estados~~ i_2 e i_0
é $-\left[\ln P(i_2) - \ln P(i_0)\right]$, onde assumi-
mos $S(i) = -\ln P(i)$, de forma

que

$$\frac{P(i_0)}{P(i_2)} = e^{-\left[\ln P(i_2) - \ln P(i_0)\right]}$$

e portanto

$$\frac{P_F}{P_R} = e^{W_F}, \text{ sendo } W_F \text{ a}$$

(41)

produção de entropia ao
longo da trajetória "ida"

A probabilidade de medir /
observar um valor de produção
de entropia é então dado por

14

$$P_F(\omega) = \langle \delta(\omega - \omega_F) \rangle_F =$$

$$= \sum_{(l_0, l_1, \dots, l_z)} P_F(l_0, l_1, l_2, \dots, l_z) \delta(\omega - \omega_F)$$

(A 2)

Analogamente, para a trajetória
reversa, temos

$$P_R(-\omega) = \langle \delta(\omega + \omega_R) \rangle_R$$

$$= \sum_{(l_0, l_1, \dots, l_z)} P_R(l_z, l_{z-1}, \dots, l_0) \delta(\omega + \omega_R).$$

Insertando (A 1) em (A 2) temos

$$P_F(\omega) = \sum_{l_0, l_1, \dots, l_z} P_R(l_z, l_{z-1}, \dots, l_0) \times$$

$$\times e^{\omega_F} \delta(\omega - \omega_F).$$

$$= e^{\omega_F} \sum_{l_0, \dots, l_z} P_R(l_z, l_{z-1}, \dots, l_0) \delta(\omega - \omega_F)$$

Portanto

$$P_F(\omega) = e^{\omega_F} P_R(-\omega),$$

(15)

pois $\omega_F = -\omega_R$.

e finalmente

$$\frac{P_F(\omega)}{P_R(-\omega)} = e^{\omega} \text{ para}$$

qualquer valor de ω e qualquer sistema (contanto que seja markoviano e as taxas de transição satisfaça o balanço detalhado local),

Ela estabelece que um valor negativo de produção de entropia, $-\omega$, é possível, porém exponencialmente menos provável que um valor negativo.

Vamos agora calcular alguns valores médios para compararmos com a Termodinâmica de equilíbrio. (16)

Em particular

$$\langle e^{-w} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w} P_F(w) dw.$$

Usando o teorema de flutuação

$$\begin{aligned} \langle e^{-w} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w} e^w P_R(w) dw = 1 \\ &= 1 \end{aligned}$$

Mas

$$\langle e^{-w} \rangle \geq e^{-\langle w \rangle}$$

(desigualdade de Jensen)

e portanto $e^{-\langle w \rangle} \leq 1$.

Portanto $-\langle w \rangle \leq 0 \Rightarrow \langle w \rangle \geq 0$,
em consistência com a 2ª lei
da Termodinâmica.

Em suma, o teorema de flutuação (Crooks) estabelece que valores negativos de produção de entropia, $-w$, são permitidos, porém "exponencialmente menos prováveis" e que "Na Média" $\langle w \rangle \geq 0$ (sempre).

Outra interpretação:

$$\underbrace{w}_{\text{produção de entropia}} = \underbrace{\beta \tilde{w}_{\text{work}}}_{\text{trabalho}} - \underbrace{\beta \Delta F}_{\substack{\downarrow \\ \text{diferença de} \\ \text{energia livre.}}}$$

$w = 0 \Rightarrow$ (sem dissipação)

$\tilde{w}_{\text{work}} = \beta \Delta F$ (como na Termodinâmica).

$$w \neq 0 \Rightarrow \beta \tilde{w}_{\text{work}} = w + \beta \Delta F$$