

1) Processos Irreversíveis : Teoria Macroscópica

Sistemas macroscópicos em equilíbrio

$P, E, S \Rightarrow$ Termodinâmica

Sistemas macroscópicos fora do equilíbrio

Difusão, Transmissão de calor \rightarrow coeficientes de transporte \Rightarrow Teoria fenomenológica análoga à Termodinâmica no equilíbrio

1.1) Leis de conservação

Em geral não podemos definir pressão, Temperatura etc. em sistemas longe do equilíbrio.

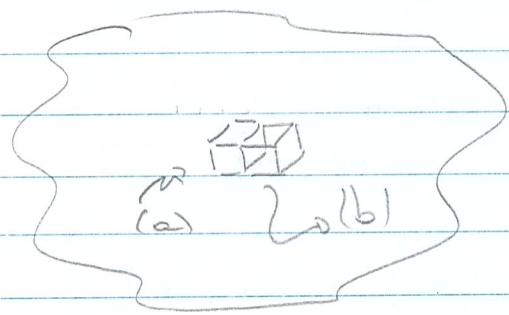
Mas há casos onde podemos fazê-lo localmente. \Rightarrow discretização do sistema (células)

i) Pequenas na escala macroscópica

ii) Grandes na escala microscópica

Células independentes e fracamente interagentes

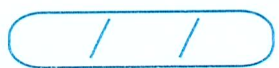
$T(\vec{r}, t)$ $P(\vec{r}, t)$ etc



equilíbrio local ocorre em T^*
" global " " T
 $T \gg T^*$

$A_i(a, t) \rightarrow$ variável extensiva na célula (a)

$$A_i(a, t) (= \Delta A_i(a, t)) = \int_{\Delta V(a)} p_i(\vec{r}, t) d^3r$$



$$\phi_i^A = \int_{\delta(\alpha)} \vec{J}_i(\vec{r}, t) \cdot d\vec{\delta} = \int_{\Delta V(\alpha)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i(\vec{r}, t) d^3r$$

$$\phi_i(\alpha \rightarrow \alpha) = \int_{\Delta V(\alpha)} \sigma_i(\vec{r}, t) d^3r$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i(\vec{r}, t) = \sigma_i(\vec{r}, t) \right]$$

1.2) Equação de estado

$\equiv S(\alpha, t)$ de uma célula

$$\Rightarrow S_{\text{tot}}(t) = \sum_{\alpha} S(\alpha, t) = \sum_{\alpha} S(\{A_i(\alpha, t)\})$$

$$dS_{\text{tot}}(t) = \sum_{\alpha_i} \frac{\partial S(\alpha, t)}{\partial A_i} dA_i$$

variável intensiva conjugada a $A_i(\alpha)$

$$\gamma_i(\alpha) = \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial A_i} = \frac{\partial S(\alpha, t)}{\partial A_i(\alpha, t)} \quad \left| \quad \gamma_i(\alpha) = \frac{\partial S(\alpha, t)}{\partial A_i(\alpha, t)} \right|$$

$$\begin{aligned} A_i = N &\Rightarrow \gamma_N = -\mu/T \\ A_i = E &\Rightarrow \gamma_E = 1/T \\ A_i = P_{\alpha} &\Rightarrow \gamma_{P_{\alpha}} = -\mu_{\alpha}/T \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Ja' conhecidas da} \\ \text{Termodinâmica} \\ (TdS = dU + pdV - \mu dN) \end{array} \right\}$$

Fluido em movimento uniforme:

$$S_0(E') = S(E, \vec{P}=0) \quad ; \quad E = E' + \frac{P^2}{2M} \Rightarrow E' = E - \frac{P^2}{2M}$$

$$S_0\left(E - \frac{P^2}{2M}\right) = S(E, \vec{P})$$

$$\Rightarrow \gamma_{P_{\alpha}} = \frac{\partial S}{\partial P_{\alpha}} = - \frac{\partial S_0}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial P_{\alpha}} = - \mu_{\alpha} \frac{1}{T}$$

$$S(\{\lambda A_i\}) = \lambda S(\{A_i\})$$

$$\left. \frac{d}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = \sum_i \frac{\partial S(\{\lambda A_i\})}{\partial \lambda A_i} A_i \Big|_{\lambda=1} = \sum_i \gamma_i(a) A_i(a) = S(\{A_i(a)\})$$

$$\Rightarrow S_{\text{rot}}(t) = \sum_{a_i} \gamma_i(a, t) A_i(a, t)$$

$$\text{ou } \sum_i \int d^3r \rho_i(\vec{r}, t) \gamma_i(\vec{r}, t) = S_{\text{rot}}(t)$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma_i(\vec{r}, t) = \frac{\delta S_{\text{rot}}}{\delta \rho_i}}$$

1.3) Afinidades e coeficientes de Transporte.

$$\boxed{(a) | (b)} \quad \gamma_i(a) \neq \gamma_i(b) \Rightarrow \text{fluxo de } A_i \neq 0$$

$$\Gamma_i(a, b) \equiv \gamma_i(b) - \gamma_i(a) \rightarrow \text{afinidade}$$

$$\text{Aproximação linear: } \boxed{J_i(a \rightarrow b) = \sum_j L_{ij}(a, b) \Gamma_j(a, b)}$$

$$\Gamma_j(a, b) \approx d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \gamma_j \Rightarrow \boxed{J_i^{(a)}(\vec{r}, t) = \sum_j L_{ij}^{\alpha\beta} \partial_\beta \gamma_j(\vec{r}, t)}$$

$$J_i^{(a)}(\vec{r}, t) \rightarrow J_i^{(a)}(\vec{r}, t) - J_i^{(a)}(\vec{r}, t)$$

$$\text{Exemplos: } \left\{ \begin{array}{l} \text{difusão de calor} \\ \text{" de partículas} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \vec{J}_E = -\kappa \vec{\nabla} T \\ \vec{J}_N = -D \vec{\nabla} n \end{array}$$

$$\text{Sistemas isotrópicos } L_{ij}^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} L_{ij}$$

$$\Rightarrow L_{EE}^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} \kappa T^2 \quad \text{e} \quad L_{NN}^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} D T \kappa_T n^2$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T = \frac{1}{\kappa_T n} \quad \frac{1}{\kappa_T} = -n \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T \quad \kappa_T = \text{compressibilidade isoterma.}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n = - \frac{\partial n}{\partial t} = - D \nabla^2 n \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_E = - \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = - \kappa \nabla^2 T \quad \text{mas } \epsilon = cT \quad c \neq c(T) \quad /$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c} \nabla^2 T$$

Ambas nos levam a equações de difusão

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \nabla^2 A \Rightarrow A(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - Dt} A(\vec{k}, t)$$

Soluções: $A(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} A(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad \text{se } A(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$$

ou $T_a \quad | \quad T_b$ $T_a > T_b \Rightarrow$ corrente estacionária

$$T(x) = T_a + \frac{(T_b - T_a)x}{l} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

1.4) Dissipação e Produção de entropia.

Na ausência de fontes

$$\frac{dS(a)}{dt} = \sum_i \frac{\partial S(a)}{\partial A_i(a)} \frac{dA_i(a)}{dt} = \sum_i \gamma_i(a) \frac{dA_i}{dt}$$

$$= - \sum_{i: b \neq a} \gamma_i(a) \phi_i(a \rightarrow b)$$

$$\gamma_i(a) = \frac{\gamma_i(a) + \gamma_i(b)}{2} - \frac{\gamma_i(a) - \gamma_i(b)}{2}$$

$$= \frac{\gamma_i(a) + \gamma_i(b)}{2} - \frac{\bar{\Gamma}_i(a, b)}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{dS(a, t)}{dt} + \sum_{b \neq a} \phi_s(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_{i: b \neq a} \bar{\Gamma}_i(a, b) \phi_i(a \rightarrow b)$$

$$\phi_s(a \rightarrow b) \equiv \frac{1}{2} \sum_i [\gamma_i(a) + \gamma_i(b)] \phi_i(a \rightarrow b) = -\phi_s(b \rightarrow a)$$

sem o fator

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \sum_{ab} \phi_s(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_{i: ab} \bar{\Gamma}_i(a, b) \phi_i(a, b) \quad (1/2)$$

se omite os pares \Rightarrow não participa da variação da entropia \Rightarrow contribuições reversíveis!

sistema isóbaro!

6

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \sum_{i \in \{a,b\}} \Gamma_i(a,b) \phi_i(a,b) \geq 0$$

É possível mostrar que $\sum_i \Gamma_i(a,b) \phi_i(a,b) \geq 0$

$$\Rightarrow \sum_{i,j} \Gamma_i(a,b) L_{ij}(a,b) \Gamma_j(a,b) \geq 0$$

$\Rightarrow L_{ij}(a,b) + L_{ji}(a,b)$ é positiva!

Relações de Onsager

$$L_{ij}(a,b) = L_{ji}(b,a) \quad (= L_{ji}(a,b))$$

$A_i^\circ(t) = \epsilon_i A(-t)$ paridade definida por inversão temporal

$$L_{ij}(a,b; \{ \chi_k \}, \vec{B}) = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}(b,a; \{ \chi_k \}, -\vec{B})$$

Aproximação local \rightarrow contínuo

$$S_{tot}(t) = \sum_{i \in a} \chi_i(a) A_i(a)$$

$$S(a,t) = \sum_i \chi_i(a) A_i(a) \Rightarrow dS(a,t) = \sum_i \chi_i(a) dA_i(a)$$

$$S_{tot}(t) = \sum_i \int \chi_i(\vec{r},t) \rho_i(\vec{r},t) d^3r = \sum_i \int \chi_i(\vec{r},t) dA_i(\vec{r},t)$$

$$\frac{dS_{tot}(t)}{dt} = \sum_i \int \chi_i(\vec{r},t) \frac{dA_i(\vec{r},t)}{dt}$$

$$A_i(\vec{r},t) = \int_{\Delta V(\vec{r})} d^3r' \rho_i(\vec{r}',t) \Rightarrow \frac{dA_i(\vec{r},t)}{dt} = \int_{\Delta V(\vec{r})} d^3r' \frac{\partial \rho_i(\vec{r}',t)}{\partial t}$$

$$dS_{tot}(t) = \int d^3r \chi(\vec{r},t) \frac{dA(\vec{r},t)}{dt}$$



$$\Rightarrow \frac{dS_{tot}}{dt} = \int \frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} d^3r = \sum_i \int \chi_i(\vec{r}, t) \frac{\partial \rho_i}{\partial t} d^3r$$

$$\Rightarrow \frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \chi_i(\vec{r}, t) \frac{\partial \rho_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_i \chi_i(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i(\vec{r}, t)$$

$$= \sum_i \vec{\nabla} \cdot (\chi_i \vec{J}_i) + \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

$$\Rightarrow \frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} \vec{\nabla} \cdot \sum_i \vec{\nabla} \cdot (\chi_i \vec{J}_i(\vec{r}, t)) = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

Integramos no volume:

$$\int \frac{\partial s}{\partial t} d^3r = \sum_i \int \vec{\nabla} \cdot (\chi_i \vec{J}_i) d^3r = \sum_i \int d^3r \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

$$\Rightarrow \frac{dS_{tot}}{dt} + \int \sum_i \vec{\nabla} \cdot (\chi_i \vec{J}_i) d^3r = \sum_i \int d^3r \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

2º termo = $\int \sum_i (\vec{J}_i \cdot d\vec{l}) \chi_i = 0$ pois $\vec{J}_i(l, t) = 0$
 ↳ termo reversível

$$\Rightarrow \frac{dS_{tot}}{dt} = \sum_i \int d^3r \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \chi_i \quad (\text{compara com } S \text{ discret})$$

Mas devemos tratar $\vec{J}_i - \vec{J}_i^{(eq)}$

$$\Rightarrow \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_i \vec{\nabla} \cdot (\chi_i \vec{J}_i) - \sum_i \vec{J}_i^{(eq)} \cdot \vec{\nabla} \chi_i = \sum_i (\vec{J}_i - \vec{J}_i^{(eq)}) \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

Como as correntes de equilíbrio não contribuem para o crescimento da entropia

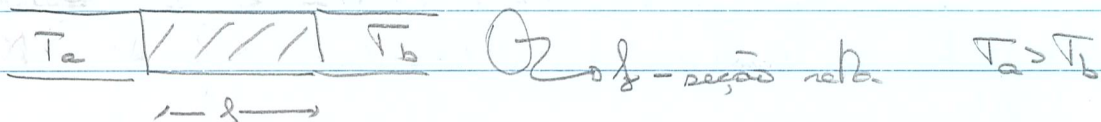
$$-\sum_i \vec{J}_i^{(eq)} \cdot \vec{\nabla} \chi_i = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_0$$

$$\Rightarrow \chi_i \vec{J}_i + \vec{J}_0 \equiv \vec{J}_s$$

$$\Rightarrow \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sum_i (\vec{J}_i - \vec{J}_i^{(eq)}) \cdot \vec{\nabla} \chi_i$$

$$\text{ou } \left| \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sum_{ij\alpha\beta} (\partial_\alpha \chi_i) L_{ij}^{\alpha\beta} (\partial_\beta \chi_j) \right|$$

Exemplo:



A pr segunda travessa $b \Rightarrow J_s = \frac{J_E}{T} = \frac{Q}{\delta T}$

($\vec{J}_0 = 0$)

$$J_s(x) - J_s(x+dx) = \frac{Q}{\delta} \left(\frac{1}{T(x)} - \frac{1}{T(x+dx)} \right)$$

$$\underline{(1)} = \frac{1}{T^2} \frac{Q}{\delta} \frac{dT}{dx} dx < 0$$

pois $\frac{dT}{dx} < 0$

Processo estacionário \Rightarrow entropia da fonte = const.
 \Rightarrow produção deve existir ponto a ponto e

igual a $-\frac{1}{T^2} \frac{Q}{\delta} \frac{dT}{dx} dx > 0$

De fato: $L_{EE} \left(\frac{\partial \chi_E}{\partial x} \right)^2 = \kappa T^2 \cdot \frac{1}{T^4} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 = -\frac{\kappa}{T^2} \frac{dT}{dx} \frac{Q}{\delta} \frac{dT}{dx}$

$$\left(\frac{Q}{\delta} = -\kappa \frac{dT}{dx} \right)$$

$$\frac{ds_{tot}}{dt} = -\frac{Q}{\delta} \int_0^l \frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} - Q \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} \right) > 0!$$

variação das entropias dos reservatórios.