



CBPF - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

Monografias – CBPF

CBPF-MO-V.1,N.3

setembro 2015

Termodinâmica Moderna: Máquinas, Demónios e Nanossistemas

Sílvio M. Duarte Queirós

Termodinâmica Moderna: Máquinas, Demónios e Nanossistemas

*Modern Thermodynamics: Machines, Demons and Nanosystems.**

Sílvio M. Duarte Queirós[†]

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF/MCTI,

Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro, RJ – 22290-180, Brasil

Resumo: Graças sobretudo ao interesse no comportamento e funcionamento de sistemas nanométricos, sejam eles de origem biológica ou relacionados com aplicações tecnológicas, o estudo de problemas termodinâmicos ganhou um fôlego adicional nos últimos 20 anos, tendo este interesse substituído em certa medida o foco na teoria de fenómenos críticos e de transições de fase como um dos assuntos quentes. Tal como é habitualmente ensinada nos diferentes cursos de graduação, a Termodinâmica é um assunto perfeitamente estabelecido e mais do que testado. A grande diferença entre a Termodinâmica tradicional aquilo que denominarei de Termodinâmica Moderna prende-se com a relevância das flutuações em quantidades como a entropia, o trabalho e a energia do sistema. Isso significa que a melhor representação para essas quantidades em tais condições é probabilística ao invés de uma formulação determinista que a Termodinâmica oriunda de sistemas macroscópicos nos oferece.

Esta formulação probabilista permite clarificar muitas questões que foram alvo de discussão intensa ao longo dos tempos, nomeadamente a questão da reversibilidade de um sistema físico que é intimamente relacionada com a não-negatividade da variação total de entropia. Através das chamadas relações de flutuação torna-se possível avaliar o quanto um sistema é irreversível.

Um dos primeiros desafios colocados à impossibilidade de variações negativas de entropia de sistemas isolados em equilíbrio veio do Demónio de Maxwell. Contudo, talvez o maior feito do Demónio de Maxwell tenha sido o estabelecimento de uma ligação entre a entropia — a equação fundamental que define o estado termodinâmico de um sistema — com a quantidade de informação sobre esse sistema. Essa ligação é a base do Princípio de Landauer que nos permite definir um novo tipo de reservatório de onde se pode extrair trabalho, o reservatório de informação. A separação da entropia em suas componentes abiabática e não-adiabática permite a obtenção novas relações de flutuação que se traduzem na indicação que, na realidade, não existe um princípio de Clausius, mas um conjunto de relações para cada tipo de entropia envolvida na descrição do problema.

A introdução, ainda que breve, de um conjunto de problemas relacionados com esta temática é o alvo principal deste documento que não encontra espaço nos cursos de Termodinâmica e de Mecânica Estatística oferecidos durante a graduação e na maioria dos cursos de pós-graduação oferecidos na maioria das instituições e que visa estimular graduandos e pós-graduandos no estudo deste tipo de problemas. Ao contrário de um curso tradicional, vários detalhes a respeito de técnicas matemáticas são apresentados de forma tão sucinta quanto possível de forma a que seja possível entender-se os resultados que pretendemos obter. Para maiores detalhes são disponibilizados ao longo do texto referências que podem ser consultados.

Palavras chave: Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio, Máquinas Térmicas, Relações de Flutuação, Entropia e Calor, Transporte de Calor.

Abstract: Owing to the interest in the behaviour and modus operandi of nanoscopic systems, whether they are biological or related to technological applications, the study of fundamental thermodynamic problems gained an additional boost for the past 20 years and to some extent has replaced the study of critical phenomena and phase transitions as the hot issue in statistical mechanics. As traditionally taught in undergraduate courses, Thermodynamics is a well established subject. The greatest difference between what I will call Traditional Thermodynamics and Modern Thermodynamics relates to the relevance of fluctuations in quantities as entropy, work and power. This means that the best representation for these quantities in such conditions is probabilistic rather than the deterministic formulation of Thermodynamics devised for macroscopic systems. This probabilistic formulation clarifies many issues that have been subject to strong debate, namely the issue of the reversibility of a physical system that is intimately related to the non-negativity of the total variation of entropy. By means of the so-called fluctuation relations it becomes possible to evaluate how much a system is irreversible. One of the first challenges for the impossibility of negative changes in entropy of isolated systems came from Maxwell's Demon. However, the greatest achievement of Maxwell's demon has been the establishment of a connection between the entropy — the fundamental equation defining the thermodynamic state of a system — with the amount of information about this system. This connection is the basis of Landauer principle that allows us to define a new type of reservoir from which we can extract work, the reservoir of information. The separation of entropy into adiabatic and non-adiabatic components allows obtaining new fluctuation relation which are reflected in the statement that in reality there is no Clausius principle but a set of relationships for each type of entropy involved in the description. The introduction of a set of problems related to this subject is the primary aim of this document that does not find space in Thermodynamics and Statistical Mechanics courses offered during undergraduate and most graduate courses and aims to stimulate undergraduates and graduate students in the study of such problems. Unlike a standard course, many details regarding mathematical techniques are presented as short as possible so that it is possible to be understood the physical results. For further details references worth of consulting are available throughout the text.

Keywords: Non-Equilibrium Statistical Mechanics, Heat Machines, Entropy and Heat, Fluctuation Relations, Heat Transport.

Sumário

1. Fundamentação da abordagem termodinâmica	1	3.1. A relevância das flutuações	6
1.1. Postulados da Termodinâmica	1	3.2. Equações hidrodinâmicas	8
2. Leis da Termodinâmica	2	3.2.1. A Primeira Lei da Termodinâmica	8
2.1. A Primeira Lei da Termodinâmica	2	3.2.2. A Segunda Lei da Termodinâmica	9
2.2. A Segunda Lei da Termodinâmica	3	3.3. A Expansão de Onsager	10
2.2.1. O Teorema de Clausius	3	3.4. As Relações de Onsager	11
2.2.2. Relação com Potenciais Termodinâmicos	4	3.5. Os Efeitos Peltier/Seebeck	12
2.3. A Lei Zero da Termodinâmica	5	4. Entropia Térmica e de Informação	13
2.4. A Terceira Lei da Termodinâmica	6	4.1. O Demônio de Maxwell	13
3. Forças termodinâmicas e as relações de Onsager	6	4.2. O Princípio de Landauer	14
		5. Um paradigma de não-equilíbrio: o movimento Browniano	15
		5.1. A Equação de Langevin	16
		5.1.1. A Relação de Flutuação-Dissipação	18
		5.2. Comportamento termoestatístico do sistema Browniano	19
		5.2.1. Flutuações de calor	21
		5.3. Distribuição de potência	22

*Monografia resultante do curso ministrado pelo autor durante a X Escola do CBPF.

†Electronic address: sdqueiro@cbpf.br

6. Relações de flutuação	23
6.1. Revendo a Segunda Lei da Termodinâmica	25
6.1.1. O Estado Estacionário	25
6.2. A Relação de Crooks	26
6.3. A Igualdade de Jarzynski	27
7. Relações de Flutuação para as Entropias	27
7.1. Problemas de condução de calor	28
8. Considerações finais	29

1. FUNDAMENTAÇÃO DA ABORDAGEM TERMODINÂMICA

É consensual atribuir-se a Kelvin (1854) a primeira definição de Termodinâmica como sendo o "ramo da filosofia natural que estuda as relações entre calor e forças agindo sobre partes contíguas de corpos assim como da relação entre calor e a acção eléctrica". Muito embora o seu estabelecimento como ramo do conhecimento seja associado à apresentação da experiências dos hemisférios de Magdeburgo por Otto von Guericke em 1656¹ — que depois foi secundado pelos trabalhos de Boyle & Hooke e Gay-Lussac que permitiu a determinação da relação entre a pressão e volume, $pV = \text{const.}$ — o seu desenvolvimento está intimamente relacionado com o objectivo de aprimorar a eficiência das máquinas a vapor sobretudo através do esforço de Sadi Carnot no primeiro quartel do século XIX.

Não obstante o trabalho de Carnot marcar o abandono da teoria calórica (na qual se assumia a existência de um fluido sem massa, invisível e inodoro chamado *calórico* que fluiria dos corpos mais quentes para os mais frios) e a assumpção da teoria do calor (em que o trabalho e calor são formas equivalentes de energia), vivia-se ainda num tempo em que várias descobertas fundamentais para um entendimento fundamental dos fenómenos térmicos estava ainda por atingir. Noutras palavras, muito embora a hipótese atómica fosse conhecida desde os tempos de Leucipo e do seu pupilo Demócrito, a teoria reinante era a da continuidade da matéria, o que não permitia entender a origem efectiva de muitos dos efeitos termodinâmicos. Somente no fim do séc. XIX a introdução da teoria cinética por Boltzmann dá início à construção dessa ponte. Devemos lembrar que sendo o mundo microscópico eminentemente quântico, muitos dos efeitos — *e.g.*, calor específico dos sólidos — apenas foram entendidos com a combinação da mecânica quântica com a mecânica estatística.

Assim, a Termodinâmica tem na sua génese um enquadramento fortemente empírico e descrito através de relações

analiticamente simples, porém plenas de informação relevante.

Qual foi então a linha de raciocínio percorrida na estabelecimento do formalismo termodinâmico? Primeiramente, devemos classificar o sistema no que concerne à sua estrutura. Assim devemos começar por estabelecer:

- qual a parte do aparato experimental/observacional que é objecto da nossa análise: *o sistema* e tudo o resto: *o entorno*;
- a forma como o sistema se caracteriza relativamente à contiguidade com o entorno. Se o primeiro se encontra perfeitamente isolado de tal maneira que é *impossível qualquer tipo de interacção* entre as duas partes, o sistema é classificado como *fechado*, caso contrário o sistema é *aberto*.

No último caso devemos especificar qual é o tipo de separação existente entre o sistema e o entorno.

— *Paredes transmeáveis* que permitam a troca de matéria entre o sistema e o entorno, permitem a realização(extracção) de trabalho químico;²

— *Paredes flexíveis* que impliquem a variação de volume do sistema permitem a realização(extracção) de trabalho mecânico sobre(a partir) (d)o sistema;

— As paredes que separam o sistema do entorno podem permitir ou não trocas de calor; paredes que as impedem são denominadas *adiabáticas* e paredes que permitem trocas de calor são denominadas por *diatérmicas*.

Nas situações em que o entorno (ou a parte especificamente em contacto com o sistema) é insensível às variações das quantidades que lhe é permitido trocar com o sistema, deve usar-se a expressão reservatório em vez do termo simples de entorno.

1.1. Postulados da Termodinâmica

Como recorrentemente acontece, a introdução de conceitos parte de analogias que somos capazes de desenvolver entre problemas que já conhecemos e aqueles que pretendemos estudar. À época, a descrição quantitativa de um sistema físico era já feito (pelo menos) à luz da mecânica Lagrangiana;³ torna-se assim tentador transportar o espírito de uma descrição mecânica para a descrição termodinâmica.

- A caracterização do estado mecânico de um sistema, que é feita através da definição dos seus graus de liberdade (posição, velocidade, momento angular), tem como análogo termodinâmico um conjunto de variáveis que desempenham a função de *coordenadas*

¹ <https://youtu.be/luIqVQT4QWs>

Em condições normais de pressão, assumindo vácuo perfeito no interior das esferas de von Guericke e que estas têm um diâmetro de 50cm, a força necessária para separar os hemisférios (circa 20kN) é equivalente à força necessária para içar 33 pessoas com peso médio.

² Este também pode ocorrer por simples reacção química entre os elementos existentes no sistema.

³ Referimo-nos aqui à formulação de Clausius e seguintes que discutiremos posteriormente.

termodinâmicas, que definem o estado termodinâmico de um sistema. Como exemplos de coordenadas termodinâmicas podemos referir a temperatura, T , o potencial químico, μ , e outras coordenadas associadas a trabalho tais como a pressão, p , (variações de volume), tensão superficial, tensão linear, campo electromagnético, *etc.*

- Um sistema termodinâmico evolui através de **transformações termodinâmicas** levadas a cabo por **processos termodinâmicos**, atingindo o chamado **estado de equilíbrio** quando as suas coordenadas termodinâmicas não variam no tempo (após ter sofrido uma transformação termodinâmica).⁴ Neste caso, as coordenadas termodinâmicas podem relacionar-se entre si através de uma função denominada **equação de estado**,

$$f(T, p, \dots) = 0,$$

de tal forma que o número de coordenadas termodinâmicas independentes reduz-se de um. Ou seja, de todo um espaço acessível de valores das coordenadas, para um sistema específico, a condição de equilíbrio restringe os valores possíveis das coordenadas termodinâmicas a um determinada superfície de espaço acessível de coordenadas. Um dos exemplos mais simples e reconhecíveis é a equação do gases perfeitos, $pV = Nk_B T$.

- As transformações termodinâmicas que levam um sistema de um estado de equilíbrio a outro podem ser realizadas de forma tão lenta que permitem que, a cada passo da trajectória, o sistema possa considerar-se em equilíbrio e por isso essas transformações são denominadas de quase-estáticas. Concomitantemente, as transformações são reversíveis se o estado termodinâmico do sistema poder ser reproduzido por revisitação da sua história no tempo.
- No espaço das coordenadas, $\{c\}$, podemos encontrar a conjugação entre coordenadas termodinâmicas intensivas e uma quantidade extensiva, O_i , tal que o produto de O_i pela coordenada intensiva conjugada, c_i , apresenta dimensão física de energia. Ao somatório $\sum c_i O_i$ podemos vê-lo como um Lagrangeano do sistema. Destas quantidades extensivas é possível estabelecer uma função que caracteriza o sistema, que assume a forma de *equação fundamental* a que daremos o nome de entropia,

$$S = S(E, \{O\}),$$

que deverá ser uma função homogénea de primeiro grau (extensiva), contínua, diferenciável e monótona crescente na energia, E .

N.B.: A extensividade tende a ser sistematicamente confundida com a aditividade. A propriedade de extensividade caracteriza-se pelo facto de ao calcular-se a entropia por partícula S/M verificar-se que este valor tende para um valor constante, $\lim_{N \rightarrow \infty} S/M = s$. A propriedade de aditividade afirma que a entropia de um sistema composto por N partes é igual à soma das entropias de cada parte do sistema $S = \sum_{i=1}^N s_i$. Por exemplo, suponha uma sala em que conseguimos dividir numa série de regiões, i , cada uma com um número grande de moléculas, M_i . Tratando-se de um gás real, por conta das interacções existentes (fundamentais na equilibração do sistema) entre as moléculas, a entropia da sala é não-aditiva $S \neq \sum_{i=1}^N s_i$; contudo, ela é extensiva de tal forma que, se $M_i \rightarrow \infty$ temos $s_i/M_i = \sum_{i=1}^N s_i / \sum_{i=1}^N M_i = s$. *Apenas quando o sistema é composto por partes independentes tem-se que a propriedade de extensividade e de aditividade coincidem.*

- A entropia contém toda a informação necessária para o total conhecimento termodinâmico do sistema de tal forma que qualquer alteração dos parâmetros do sistema fará o sistema evoluir para um novo estado (**de equilíbrio**) de tal forma que a entropia seja maximizada. Podemos assim estabelecer uma analogia entre a acção no caso da mecânica clássica e a entropia, ambas devem ser optimizadas ao longo de uma dada trajectória.
- O valor da Equação fundamental será nulo quando,

$$\frac{\partial E}{\partial S} = 0,$$

que corresponderá à versão de Nernst da terceira lei da termodinâmica.

2. LEIS DA TERMODINÂMICA

Tendo apresentado as definições básicas é possível retomar a questão fundamental explicitada na própria definição de termodinâmica: o estabelecimento de relações entre energia, trabalho e calor em sistemas macroscópicos.

2.1. A Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica resulta acima de tudo do trabalho sobre a equivalência mecânica do calor de Joule, muito embora estudos de Sadi Carnot realizados cerca de 25 anos antes apontarem já na mesma direcção. Joule demonstrou que uma unidade de trabalho corresponde a uma unidade de calor. Usando a experiência de Joule sabe-se que, para que um sistema isolado sujeito a um potencial altere a sua energia é necessário que uma força (externa) actue sobre este.¹ Dada a condição de isolamento tem-se todo o trabalho,

⁴ Num sentido estrito, as coordenadas termodinâmicas como temperatura, pressão e potencial químico só podem ser definidas quando o estado de equilíbrio é atingido.

¹ <https://youtu.be/MBrTDKc9YZ0>

W , realizado convertido em energia. Considere-se agora que a situação isolamento é relaxada na vertente adiabática, permitindo ao sistema trocar de calor, Q . Nesta situação, a igualdade é quebrada e a diferença entre o trabalho realizado e a variação de energia é então definida como o calor que o sistema absorve do ambiente, $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$. Escrito de outra forma,

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad (2.1)$$

onde os diferenciais de calor e trabalho deixam de ser exactos e claramente existe uma dependência da trajectória.

A Eq. (2.1) tem uma leitura muito prática, não é possível uma variação espontânea de energia interna de um sistema. Ou seja, para que a energia interna de um sistema varie é necessário que — pelo menos — seja realizado trabalho sobre este, ou que troque calor com o seu entorno. A energia E não variará por obra e graça do Espírito Santo.

2.2. A Segunda Lei da Termodinâmica

Numa ordem cronológica, esta foi de facto a primeira lei a ser formulada por Carnot aquando do seu estudo a propósito da eficiência de máquinas. A primeira lei da termodinâmica diz-nos que não existem almoços grátis ou numa linguagem termodinâmica que não existem de máquinas perpétuas de tipo I. Podemos contudo colocar as questões: *todas vantagens são possíveis de obter através de um almoço? Ou é possível obter um almoço simplesmente dando uma vantagem?* É neste contexto, porém numa perspectiva muito mais formal que a segunda lei da termodinâmica se move. Voltando então à questão física, é fácil de entender que é possível gerar calor a partir de trabalho (e.g., arrastar um bloco numa superfície abrasiva) mantendo (praticamente) fixa a temperatura, no entanto de acordo com o **estudo de Carnot sobre máquinas, não era possível converter calor em trabalho sem que existisse uma variação de temperatura** (deslocamento entre estados). Por conseguinte, para que essa conversão ocorra um outro processo (no entorno) tem obrigatoriamente de acontecer. Estas observações relacionam de forma directa com a **formulação de Kelvin** da segunda lei da termodinâmica,

Não é possível definir-se uma transformação termodinâmica cujo único efeito seja a conversão total de calor de um reservatório em trabalho.

Consideremos a situação em que o sistema recebe trabalho e calor ao mesmo tempo retira calor do banho. Isso poderia permitir uma situação em que seria possível fazer com que, não realizando trabalho, ainda existisse transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente, o que vai contra o esperado pelo senso comum. Daqui pode retirar-se uma forma alternativa de se expor a **segunda lei da termodinâmica, tal como colocado feito por Clausius**:

Não é possível definir-se uma transformação termodinâmica cujo único efeito seja a transferência de calor de um corpo para outro mais quente.

Em qualquer livro-texto sobre termodinâmica é possível demonstrar que as duas formulações são equivalentes. A segunda lei termodinâmica impede assim a existência de máquina perpétuas de segundo tipo.

Salienta-se que em ambas as formulações, a palavra-chave é **único**. Por exemplo, imagine um gás ideal que é expandido de forma quase-estática — de tal maneira que a transformação termodinâmica pode considerar-se reversível — e isotérmica. Mediante o isotermismo, o sistema não tem alterada a sua energia interna. Segundo a primeira lei da termodinâmica temos então a conversão de calor em trabalho. Todavia, este não é o único efeito, pois se houve expansão do gás, houve uma modificação de volumes.

A segunda lei da termodinâmica abre o caminho para que se comprove a impossibilidade de eficiência completa de uma máquina. Para tal, é possível comprovar que o ciclo de maior eficiência é o ciclo de Carnot — ciclo reversível² — e tem o seu valor dado por,

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a},$$

onde Q_a e Q_c representam o calor absorvido e cedido, respectivamente.

A eficiência apenas depende da diferença de temperaturas entre as quais o ciclo opera. Consequentemente, a eficiência pode ser utilizada para estabelecer uma escala de temperatura, θ ,³

$$\eta = \frac{\theta_q - \theta_f}{\theta_q}.$$

Note-se que a eficiência plena de uma máquina de Carnot seria obtida para qualquer temperatura θ_q desde que a temperatura mais baixa fosse $\theta_f = 0$. Contudo, a terceira lei da termodinâmica indica, que esse zero é inatingível.

2.2.1. O Teorema de Clausius

Até agora falámos de situação em que definimos variáveis conjugadas intensivas e extensivas relacionadas com trabalho, ou seja, temos a variação de uma dada observável por acção da uma força (que pode assumir o papel de coordenada termodinâmica). Olhando à primeira lei da termodinâmica e à possibilidade de transformarmos trabalho em calor (e vice-versa), é natural pensar-se num binómio equivalente para o calor. Esse binómio é introduzido no teorema de Clausius,

Para qualquer transformação cíclica, seja ela reversível ou não, verifica-se a desigualdade,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

correspondendo a igualdade a um ciclo reversível.

² Um ciclo é considerado reversível se for composto por transformações termodinâmicas reversíveis podendo ser operado de modo complementar por alteração do sentido de todos os fluxos de entrada e saída.

³ Na forma de motor (produtor de trabalho).

Se para a igualdade estamos numa situação de reversibilidade, podemos depreender que a integração $\int \frac{dQ}{T}$, pode ser escrita como uma função dos pontos de inicial e final. A essa função dar-se-á o nome de *entropia*, que não é mais do que a equação fundamental que definimos anteriormente,

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Considere-se então um ciclo em que o sistema varia irreversivelmente entre A e B e é trazido novamente a A por meio de uma transformação reversível. Este caminho implica,

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

ou na forma diferencial,

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Ou seja, numa situação adiabática,

$$S(B) - S(A) \geq 0,$$

de tal forma que, para *um sistema isolado que tenha atingido o seu estado de equilíbrio, a entropia atingiu o seu valor máximo*. Assim verificamos que, para além da eliminação das denominadas máquinas de movimento perpétuo de segundo tipo a segunda lei da termodinâmica — donde o teorema de Clausius tem origem — tem uma relação íntima com o seta do tempo já que estabelece uma condição de evolução para o equilíbrio.⁴

Vale no entanto lembrar que, desde o fim do séc. XIX, a descontinuidade da matéria se tornou prevalecente, com o comportamento dos seus constituintes básicos regido por leis de simetria temporal donde se constrói a teoria cinética, particularmente o teorema H que se relaciona com a putativa inevitabilidade do crescimento da entropia no tempo.⁵ *Erroneamente*, é sistematicamente assumido que o teorema H não respeita essa reversibilidade temporal; um argumento apresentado por K. Huang no seu livro "Statistical Mechanics" mostra que tal não é exactamente assim. Além do mais, a verificação do crescimento de entropia é feito sob um conjunto de permissas, nomeadamente o estado de caos molecular,⁶ que não devem ser negligenciadas quando retiramos conclusões assentes na aplicação da teoria de Boltzmann. Outro facto importante, é que temo-nos referido até aqui a sistemas macroscópicos; nesse prisma o crescimento de entropia deve ser entendido como um comportamento *médio* do sistema, média esta que se torna tanto mais robusta, quanto maior for o número de elementos do sistema. No entanto, a situação altera-se quando o sistema é pequeno o suficiente de tal forma que as flutuações passam a ter um papel relevante. Parte dos problemas que trataremos nestas lições estão relacionadas com este tipo de situações e focar-nos-emos na quantificação da probabilidade de eventos "out of the box".

2.2.2. Relação com Potenciais Termodinâmicos

A equação fundamental, S , depende da definição do estado macroscópico do sistema, nomeadamente da sua energia, d -volume, quantidade de matéria. Da forma diferencial do teorema de Clausius junto com a primeira lei da termodinâmica retira-se equação,

$$T dS = dE - dW \iff dS = \frac{1}{T} dE - \sum_i \frac{\varphi_i}{T} dO_i \iff dS = \frac{1}{T} dE - \sum_i \varphi'_i dO_i$$

$$dE = T dS + dW \iff dE = T dS + \sum_i \varphi_i dO_i$$

Isto é, à equação fundamental na forma da entropia, corresponde uma equação fundamental na forma de uma outra variável extensiva, nomeadamente a energia.

representação de entropia, φ'_i ,

$$\varphi_i \equiv \frac{\partial E}{\partial O_i}$$

$$= \frac{\partial E / \partial S}{\partial O_i / \partial S} = \frac{T}{-1/\varphi'_i}$$

$$= -T \varphi'_i.$$

Intermezzo: Claramente existe uma forma de transcrever as forças generalizadas nas duas representações. As forças generalizadas, φ_i , na representação de energia e as forças generalizadas na

Estas variáveis extensivas podem ser transformadas por via de transformadas de Legendre⁷ definindo uma série de potenciais termodinâmicos, tais como a energia livre,

$$F \equiv E - TS,$$

que será função de todas as quantidades extensivas que determinam a energia do sistema menos a entropia que é substituída pela sua conjugada intensiva, a temperatura,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\{O\}} = \frac{1}{T}.$$

Os potenciais químicos têm um papel relevantíssimo na descrição termodinâmica do sistema.⁸ Por exemplo, sendo que a energia livre F se define em função da temperatura, este potencial termodinâmico é importante na determinação da capacidade de um sistema realizar trabalho. Para tal recupere-se, a desigualdade de Clausius,

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Usando novamente a primeira lei da termodinâmica tem-se, que o trabalho realizado sobre o sistema numa transformação entre dois estados de equilíbrio A e B em que existe uma troca de calor ΔQ ,

$$\Delta W \geq \Delta E - T \Delta S \quad (2.2)$$

$$\Delta W \geq \Delta F,$$

onde a igualdade é obtida para uma situação de transformação reversível. Alternativamente, sendo W' o trabalho realizado pelo sistema,

$$\Delta W' \leq -\Delta F.$$

Isto significa que para situações em que o sistema não realiza trabalho e é sujeito a uma transformação isotérmica,

$$\Delta F \leq 0,$$

indicando que o sistema procurará um mínimo de energia potencial. Note-se que também esta desigualdade está intimamente relacionada com o segundo princípio da termodinâmica e portanto vinculada aos seus princípios de validade.

Além disso, a partir da mecânica estatística é possível entender o seu papel de função geradora dos cumulantes de grandezas termoestatísticas.

2.3. A Lei Zero da Termodinâmica

Temos até aqui feito menção sistemática à temperatura como uma coordenada termodinâmica. Com ela estabelecemos uma definição de eficiência de um ciclo de Carnot e através do teorema de Clausius verificou-se que essa quantidade relaciona o calor com a equação fundamental do sistema na forma da entropia. A lei zero foi de facto a última a ser estabelecida, mas dado ser de tal forma basilar foi-lhe atribuído um ordinal mais baixo, também por ser aquela que mais apela ao senso lógico. Porém, vai além disso expressando-se através da seguinte proposição transitiva,

Se dois sistemas, A e B, estão separadamente em equilíbrio com um outro sistema, C, então A e B também estão em equilíbrio entre si.

Assumamos que os três sistemas são termodinamicamente descritos pelo conjunto de coordenadas $\{A_1, A_2, \dots\}$, $\{B_1, B_2, \dots\}$ e $\{C_1, C_2, \dots\}$. Se o sistema A está em equilíbrio com C, isso significa que qualquer alteração em A — que pode ser representada por uma mudança numa das suas coordenadas termodinâmicas, e.g., A_1 — implica no ajuste das restantes coordenadas, quer de A quer de C. Usando a formulação de equilíbrio apresentada na início da lição, temos

$$f_{AC}(\{A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots\}) = 0.$$

Do mesmo modo, a condição de equilíbrio impõe uma relação semelhante entre B e C,

$$f_{BC}(\{B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots\}) = 0.$$

Sendo f_{AC} e f_{BC} funções de estado é possível definir uma das coordenadas como função de todas as outras⁹. Das equações anteriores tem-se, para a coordenada C_1 ,

$$\begin{aligned} C_1 &= C_{AC}(\{A_1, A_2, \dots; C_2, \dots\}), \\ C_1 &= C_{BC}(\{B_1, B_2, \dots; C_2, \dots\}). \end{aligned}$$

Obviamente C_1 terá que ser igual e por conseguinte,

$$C_{AC}(\{A_1, A_2, \dots; C_2, \dots\}) = C_{BC}(\{B_1, B_2, \dots; C_2, \dots\}).$$

Desta relação é possível obter uma equação que permita escrever a coordenada B_i como função das coordenadas termodinâmicas de A eliminando a dependência de coordenadas $\{C_1, C_2, \dots\}$ e daí ter uma função,

$$f_{AB}(\{A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots\}) = 0,$$

que estabelece o equilíbrio entre A e B.

A relação pode ser escrita de outra forma. Caso se imponham fixas as coordenadas termodinâmicas de C, as funções C_C são independentes de C donde é possível escrever,

$$\theta_A(A_1, A_2, \dots) = \theta_B(B_1, B_2, \dots),$$

⁷ Tal como a passagem da representação Hamiltoniana para a Lagrangeana.

⁸ Caso se utilize a representação de entropia da equação fundamental é também possível definirem-se transformadas de Legendre conhecidas como funções de Massieu. Apesar do seu significado termodinâmico ser reduzido, estas funções são importantes quando se leva a cabo o estudo da teoria de grandes desvios. Mais detalhes a este propósito podem ser visto em

⁹ A anteriormente mencionada redução de volume a superfície.

que é claramente uma equação de estado. À função θ que descreve a existência de equilíbrio termodinâmico pode ser designada de temperatura e a imposição da condição $\theta_A(A_1, A_2, \dots) = \theta$, estabelece o conjunto de isotermas do sistema. Resiste contudo uma questão, como na prática traduzir θ ? Por razões históricas, relacionadas com a sua importância e universalidade utilizou-se a temperatura do gás ideal para exprimir essa escala de temperatura, já que trabalho laboratorial indica que para um gás ideal o produto do volume pela pressão permanece constante.

2.4. A Terceira Lei da Termodinâmica

Embora nos temas a abordar não esteja incluída uma análise relativamente ao problema da terceira lei da termodinâmica e ao estado fundamental, aproveita-se esta ocasião para esclarecer um ponto que se tem tornado opaco. É habitual encontrar-se ou ouvir-se dizer que a terceira lei da termodinâmica impõe que no zero absoluto a entropia tem que ser nula. Essa contudo não é a formulação introduzida por Nernst. Originalmente apenas se impõe que **no zero absoluto, a entropia do sistema deverá ser uma constante universal, que poderá ser feita igual a zero.**

3. FORÇAS TERMODINÂMICAS E AS RELAÇÕES DE ONSAGER

Como já referenciamos, sob um ponto de vista termodinâmico, um sistema termodinâmico é descrito através de um macroestado definido pela Energia, Volume, Quantidade de matéria. A este macroestado corresponde uma série de configurações ao nível dos elementos do sistema, configurações essas que denominados de microestados. O trabalho de Boltzmann sobre o ensemble microcanónico em que se consideram as propriedades termoestatísticas de um sistema fechado mostra que todos os estados microestados compatíveis com o dado macroestado definido pela equação fundamental $S = S(E, \{O\})$ são igualmente prováveis, donde se tem a famosa equação de Boltzmann,

$$S = k_B \ln \Omega,$$

em que Ω representa o número de estados microscópicos acessíveis (conhecido como o postulado fundamental da mecânica estatística). Sendo o sistema equiprovável tem-se $P = \frac{1}{\Omega}$,

$$P = \exp \left[-\frac{S}{k_B} \right].$$

3.1. A relevância das flutuações

Retirando a condição de sistema fechado, pode colocar-se o sistema em contacto com um reservatório com o qual troca calor. Naturalmente, o conjunto reservatório+sistema é considerado isolado de tal forma que,

$$E_0 = E_R + E_S,$$

onde a energia do sistema, E_R , pode ser vista como uma (pequena) perturbação da energia do reservatório, que basicamente representa o sistema total. Usando o postulado fundamental da mecânica estatística, a probabilidade do sistema se encontrar num estado j , com energia E_j é proporcional a,¹

$$P(E_j) \propto \Omega_R(E_0 - E_j). \quad (3.1)$$

Expandindo $\ln P(E_j)$ tem-se,

$$\begin{aligned} \ln P_j &= \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} (-E_j) \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \end{aligned}$$

Por inerência, um reservatório encontra-se num estado supremo tal que,

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0 \approx E_{\mathcal{R}}} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0 \approx E_{\mathcal{R}}} = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.2)$$

e sendo \mathcal{R} um reservatório térmico, o seu estado não deverá modificar-se por conta das flutuações de energia,

$$\left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_0} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B T} \right) = 0.$$

Por conseguinte, a probabilidade de um sistema se encontrar um estado j , caracterizado por uma energia E_j quando em contacto com um reservatório térmico a temperatura T ,

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E_j], \quad (3.3)$$

em que,

$$Z = \sum_j \exp[-\beta E_j], \quad (3.4)$$

corresponde à soma sobre todos os estados, denominada de função de partição e $\beta = (k_B T)^{-1}$ o factor de Boltzmann. Verificamos assim através do ensemble canónico que a temperatura pode ser vista como a escala típica do sistema (em unidades k_B).

O objectivo da mecânica estatística é introduzir uma fundamentação à termodinâmica. Podemos então colocar a seguinte questão: como se liga o ensemble canónico com a termodinâmica?

A Eq. (3.4) pode ser reescrita trocando a soma sobre estados do sistema por uma soma na energia levando em consideração a degenerescência de cada cada valor de E . Essa degenerescência não é mais do que o número de estados, $\Omega(E)$. Logo,

$$Z = \sum_E \Omega(E) \exp[-\beta E], \quad (3.5)$$

¹ Por simplicidade ignoramos a dependência do número de estados nas restantes quantidades extensivas.

que pode escrever-se como

$$\begin{aligned} Z &= \sum_E \exp[-\beta(-k_B T \ln \Omega(E) + U)] \\ &= \sum_E \exp[-\beta(E - TS)] \end{aligned}$$

onde facilmente se identifica a energia livre de Helmholtz $F = E - TS$. Na situação de equilíbrio, o potencial termodinâmico atinge o seu valor mínimo, ocorrendo flutuações estatísticas em torno desse valor que se tornaram tanto mais pequenas quanto maior for o sistema. Logo, no limite termodinâmico é possível utilizar uma aproximação chamada de ponto de sela,

$$Z \simeq \exp\left[-\beta \min_E (E - TS(E, \{O\}))\right] \quad (3.6)$$

$$F(T, \{O\}) = -\beta^{-1} \ln Z(T, \{O\}),$$

ou $Z(\beta, \{O\})$. Tem-se então que a Eq. (3.3) escreve-se,

$$P_j = \exp[\beta(F - E_j)], \quad (3.7)$$

A partir desta equação determina-se o valor dos momentos da energia donde se retira que o valor médio é dado por,

$$\mathcal{E} \equiv \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}. \quad (3.8)$$

Se falamos de valores médios existem flutuações, $\sigma_E^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \mathcal{E}^2$,

$$\sigma_E^2 \equiv -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2(\beta F)}{\partial \beta^2}. \quad (3.9)$$

As Eqs. (3.8) e (3.9) demonstram o carácter de função geradora dos cumulantes de um potencial termodinâmico.

Intermezzo: É algumas vezes menosprezado o papel da função de partição, chamando-a de factor de normalização. Na realidade, $Z(T)$ tem um papel equivalente a um função geradora dos momentos momentos, $\langle \exp[-\beta E] \rangle$. Podemos verificar isto de duas formas,

A primeira, algo imediata permite-nos verificar que $P(E) \propto \Omega(E)$ e por isso,

$$\langle \exp[-\beta E] \rangle \propto \sum_E \Omega(E) \exp[-\beta E] = Z.$$

A segunda, parte da energia livre $F = -k_B T \ln Z$. Através das Eqs. (3.8) e (3.9) vimos que o cumulante de ordem n , κ_n , da energia é dado pela derivada de ordem n da energia livre. Tal função corresponde à função geradora dos cumulantes,

$$\mathcal{G}_x(\alpha) \equiv \ln \langle \exp[\alpha x] \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \kappa_n \alpha^n,$$

que corresponde ao logaritmo da função geradora dos momentos,

$$\mathcal{M}_x(\alpha) \equiv \langle \exp[\alpha x] \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle x^n \rangle \alpha^n.$$

Fazendo $\alpha \rightarrow -\beta$ e $x \rightarrow E$ temos então estabelecida uma relação directa entre F e a função geradora dos cumulantes assim como de Z com a função geradora dos momentos.

A condição de sistema aberto poderá ser relaxada de diferentes formas induzindo flutuações numa outra observável (extensiva) O_i . Consequentemente, ter-se-á para cada caso um potencial termodinâmico, obtido por transformação de Legendre, associado à conversão da dependência de uma variável extensiva em intensiva que realizará o papel de função geradora dos cumulantes da distribuição dessa mesma quantidade extensiva.²

Por definição, os cumulantes são quantidades extensivas, *i.e.*, crescem proporcionalmente com o aumento da quantidade de matéria existentes no sistema. Consequentemente, pode verificar-se que, a magnitude das flutuações (de energia) normalizada pelo valor esperado evoluirá de acordo com,

$$\frac{\sqrt{\sigma_E^2}}{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.10)$$

No início definimos a termodinâmica como o estudo das relações entre quantidades como calor, energia e trabalho em sistemas macroscópicos, donde a expressão limite termodinâmico se origina. É nesse limite, no qual se define o equilíbrio, que podemos definir a coordenada termodinâmica que define o *estado* do sistema. Logo, essa coordenada não deve alterar-se.³ Ao modificarmos a coordenada termodinâmica de um sistema significa que alteramos o seu macroestado termodinâmico. O impacto no sistema por via da alteração da sua coordenada termodinâmica é definida pela função de resposta,

$$\chi_{ij} \equiv \frac{\partial O_i}{\partial c_j}$$

Através de uma delas, o calor específico (a volume constante),

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right|_V$$

é possível relacionar variações de energia, com variações de temperatura. Assumindo, então uma variação da ordem do desvio padrão do sistema tem-se, $\sqrt{\sigma_E^2} = C_V \delta T$ e $\mathcal{E} \sim T$, verifica-se que para um sistema em equilíbrio ter-se-á,⁴

$$\frac{\delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.11)$$

Temos então que, nesse limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, as flutuações serão desprezáveis.

² Assim temos a Entalpia: $H \equiv E + pV$; a Energia livre de Gibbs: $G \equiv E - TS + pV$ e o grande potencial termodinâmico: $\Xi \equiv E - TS - \mu N$.

³ Tal condição já foi utilizada para determinar a distribuição de equilíbrio.

⁴ O mesmo se pode verificar com as restantes coordenadas (forças generalizadas) termodinâmicas.

É exactamente por conta da insignificância das flutuações no limite termodinâmico que em termodinâmica as relações são apresentadas fazendo referência directa às quantidades, ao passo que usando a mecânica estatística (um formalismo de origem microscópica) as mesmas relações são recuperadas, mas levando em conta os valores médios das mesmas.

Uma parte dos temas que abordamos neste curso estarão significativamente fora do limite termodinâmico e por conseguinte trataremos uma termodinâmica de flutuações, ou termoestatística, que é por natureza e de acordo com os princípios da termodinâmica uma situação de não-equilíbrio.

3.2. Equações hidrodinâmicas

3.2.1. A Primeira Lei da Termodinâmica

Tendo então definido o que é o estado de equilíbrio e quais são as condições que o caracterizam, podemos partir para o estudo de sistemas que não respeitam essas condições. Levaremos a cabo um estudo genérico no que diz respeito à sua evolução temporal. Ou seja, não colocaremos condições sobre o facto de o sistema atingir ou não o estado estacionário, sendo no entanto esta a situação mais frequentemente estudada. Sob o ponto de vista probabilista, a obtenção de um estado estacionário corresponde à obtenção de uma situação em que as distribuições de probabilidade são independentes no tempo, logo é fácil constatar que ao atingir esse estado o sistema não produzirá globalmente entropia. Note-se no entanto que, se o estado é de não-equilíbrio, essa não produção global de entropia será completamente diferente daquilo que acontece de equilíbrio.⁵

As restrições que aplicaremos no nosso estudo estão em primeiro lugar relacionadas com o quão diferente o sistema em análise está de um sistema em equilíbrio. Para tal, consideraremos somente pequenos afastamentos que podem ser analisados através de um tratamento equivalente a uma perturbação linear. Noutras palavras, o sistema estará globalmente fora de equilíbrio, no sentido em que existem flutuações de temperatura (e outras coordenadas termodinâmicas) relevantes em diferentes regiões do espaço ao longo do tempo. Contudo, a natureza dessas flutuações é de grande comprimento de onda, λ , de forma a que localmente as condições de equilíbrio da termodinâmica podem ser assumidas, incluindo o limite termodinâmico. Isso implica que, para uma dada densidade de partículas, n' , as flutuações deverão ter uma escala característica tal que $n'\lambda^3 \gg 1$. Concomitantemente, e tendo em conta a teoria cinética, essa escala deverá ter como correspondente uma outra escala de tempo superior à escala de tempo das colisões, mas inferior à escala de tempo de evolução global do sistema. Daqui se pode depreender que a evolução do sistema sob um ponto de

vista global ocorrerá de forma "lenta", isso inclui que força externas devem ser suaves o suficiente para não destruir o equilíbrio local.

Assuma-se então um sistema que ocupa um determinado volume V sobre a qual efectuámos medições de uma quantidade física O . A evolução temporal dessa quantidade é dada pela equação de balanço,

$$\frac{dO}{dt} = \int \Phi_O dV - \int \vec{J}_O \hat{u} dS, \quad (3.12)$$

em que \hat{u} representa o versor director da superfície S no ponto \vec{r} , Φ_O a taxa de criação da quantidade O (por unidade de volume) e \vec{J}_O o fluxo dessa quantidade através da superfície que contém o volume V .⁶ Sendo O extensiva, o seu valor no instante t será dado por,

$$O = \int n(\vec{r}, t) f(\vec{r}, t) dV, \quad (3.13)$$

onde $f(\vec{r}, t)$ é uma função que liga O com a quantidade de matéria [$n(\vec{r}, t)$ representa a densidade de massa]. Por exemplo, se O for a energia cinética, $f(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [v(\vec{r}, t)]^2$. Inserindo a Eq. (3.13) na Eq. (3.12) e aplicando o teorema da divergência, a relação integro-diferencial pode ser transformada numa relação diferencial pura,⁷

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r}, t) f(\vec{r}, t)] + \nabla \cdot \vec{J}_O = \Phi_O, \quad (3.14)$$

que não é mais do que uma *equação de continuidade*.

Analise-se então alguns casos particulares para a Eq. (3.12):

- Se O for a quantidade de matéria (massa), tem-se $f(\vec{r}, t) = 1$. Assumindo um sistema que não tem nenhuma fonte ou sorvedouro de partículas teremos conservação total de matéria no sistema. Nesse caso, o fluxo⁸ vale $\vec{J}_O \equiv n(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)$ e a Eq. (3.14) fica,

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \nabla \cdot [n(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + n(\vec{r}, t) [\nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t)] + \vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \nabla n(\vec{r}, t) = 0$$

Considere-se a notação hidrodinâmica de Euler de tal forma que a derivada total vale,

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla. \quad (3.16)$$

Se consideramos o nosso sistema como incompressível⁹ a derivada total deverá anular-se e daí se retira,

$$\nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.17)$$

⁵ No Apêndice é feito um tratamento alternativo do problema através da equação mestre onde distinguir as duas situações.

⁶ A variação da quantidade é dada pela soma daquilo que é criado/destruído com aquilo que entra/sai.

⁷ N.B.: De acordo com a Eq. (3.13), ao fazer-se a integração sobre as variáveis espaciais anula-se qualquer tipo de dependência em \vec{q} . Logo a deriva total vale simplesmente a derivada parcial.

⁸ Fácil de analisar por análise dimensional.

⁹ Na abordagem de Euler, o referência acompanha a trajectória centrado atenção num volume infinitesimal em torno de cada ponto dessa trajectória. Permitir uma derivada não nula implicaria que se modificou a quantidade de matéria na nossa região ou uma modificação do volume de referência, situações estão colocadas de parte pelas condições do cálculo.

Juntando todos estes factores é possível estabelecer para uma qualquer quantidade, O , nos casos em que não existe troca de matéria,

$$\begin{aligned} n(\vec{r},t) \frac{df(\vec{r},t)}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r},t) f(\vec{r},t)] + \nabla \cdot [n(\vec{r},t) f(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t)] \\ &= \Phi_O - \nabla \cdot [\vec{J}_O - n(\vec{r},t) f(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t)]. \end{aligned}$$

- Sendo que estamos a falar de dinâmica — e o nosso sistema é clássico — o problema é regido pela lei de Newton, daí devemos olhar ao comportamento do momento linear. Não é difícil verificar que Eq. (3.12) contém a segunda lei de Newton,

$$n(\vec{r},t) \frac{d\vec{v}(\vec{r},t)}{dt} = n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t) - \nabla \mathbf{P}, \quad (3.18)$$

onde $\vec{F}(\vec{r},t)$ representa uma densidade de força por unidade de massa¹⁰ e \mathbf{P} o tensor das pressões (ou das tensões dependendo do sistema em causa). Abrindo a derivada total e levando em conta que a derivada total da densidade é nula,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t)] &= \\ &= -\nabla [\mathbf{P} + n(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t)] + n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t). \end{aligned}$$

- Para concluir temos a última equação de conservação tradicional (matéria, momento e energia). Separando as contrapartes temos que para a energia cinética,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 \right\} &= \\ &= \frac{n(\vec{r},t)}{2} \frac{\partial [v(\vec{r},t)]^2}{\partial t} + \frac{[v(\vec{r},t)]^2}{2} \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t}. \end{aligned}$$

Usando a relação para o fluxo de partículas,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 \right\} &= \\ &= \frac{n(\vec{r},t)}{2} \frac{\partial [v(\vec{r},t)]^2}{\partial t} - \frac{[v(\vec{r},t)]^2}{2} \nabla \cdot [n(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t)]. \\ &= n(\vec{r},t) \vec{v}(\vec{r},t) \frac{d\vec{v}(\vec{r},t)}{dt} - \frac{1}{2} \nabla \cdot \left\{ n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)] \vec{v}(\vec{r},t) \right\} \end{aligned}$$

usando conservação de momento para o primeiro termo do lado esquerdo chega-se a,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 \right\} + \nabla \cdot \left[\frac{1}{2} n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 \vec{v}(\vec{r},t) + \mathbf{P} \circ \vec{v}(\vec{r},t) \right] &= \\ = \left[n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t) \cdot + \mathbf{P} \circ \nabla \right] \vec{v}(\vec{r},t). \end{aligned} \quad (3.19)$$

- Relativamente à energia potencial assumiremos que as forças a que o sistema se encontra sujeito tem origem

num gradiente de um potencial que por simplicidade consideraremos independente do tempo,

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla \phi(\vec{r}).$$

Naturalmente a variação de energia potencial será levada a cabo pelo trabalho realizado pela força que é traduzida na forma de uma potência,

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} + \nabla \cdot [n(\vec{r},t) \phi(\vec{r}) \vec{v}(\vec{r},t)] &= \\ = -n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t) \cdot \vec{v}(\vec{r},t). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Juntando as equações de evolução da energia cinética com a energia potencial não se verifica conservação de energia, à qual corresponde a equação de continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r},t) \varepsilon(\vec{r},t)] + \nabla \cdot \vec{J}_\varepsilon = 0, \quad (3.21)$$

Tal apenas faz sentido se tivéssemos forças externa aplicadas. O *deficit* de energia corresponde à energia associada à interacção entre as partículas (na escala que é decimada em teoria cinética, mas que é fundamental para os fenómenos de não-equilíbrio que levam o sistema energia ao equilíbrio) e grau de liberdade internos tais como a rotação das moléculas, energia de vibração entre outras formas. Temos assim que a energia total é dada pela sobreposição de três contribuições,

$$n(\vec{r},t) \varepsilon(\vec{r},t) = \frac{1}{2} n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 + n(\vec{r},t) \phi(\vec{r}) + n(\vec{r},t) u(\vec{r},t).$$

Somando as Eqs. (3.19) e (3.20) pode então encontrar-se a equação de evolução de energia interna,

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} + \nabla \cdot [n(\vec{r},t) \phi(\vec{r}) \vec{v}(\vec{r},t)] &= \\ -n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t) \cdot \vec{v}(\vec{r},t). \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 \right\} + \nabla \cdot \left\{ \left[\frac{1}{2} n(\vec{r},t) [v(\vec{r},t)]^2 + \mathbf{P} \cdot \right] \vec{v}(\vec{r},t) \right\} &= \\ = n(\vec{r},t) \vec{F}(\vec{r},t) \cdot \vec{v}(\vec{r},t) + \mathbf{P} \circ \nabla \vec{v}(\vec{r},t). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Juntando todas as equações pode então chegar-se a uma Equação diferencial da termodinâmica

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dn^{-1}}{dt} - \frac{1}{n} [\mathbf{P} - \mathbf{I}] \circ \nabla \vec{v}(\vec{r},t), \quad (3.24)$$

onde q representa o calor trocado por unidade de massa e n^{-1} corresponde ao volume por unidade de massa.

3.2.2. A Segunda Lei da Termodinâmica

Falámos anteriormente, aquando da introdução da segunda lei da termodinâmica, que a entropia de um sistema isolado não pode decrescer. Não obstante, quando o sistema se encontra em contacto com um reservatório externo

¹⁰ $\vec{F}(\vec{q},t)$ tem unidades de aceleração.

a interacção entre o sistema e esse reservatório externo pode levar a uma diminuição de entropia *do sistema*. A sobreposição dos dois efeitos é então definida por,

$$dS = dS_{\text{int}} + dS_{\text{ext}}.$$

No entanto, considerando o sistema em estudo junto com o reservatório como um sistema isolado temos que a entropia total da composição não pode decrescer no tempo o que implica a condição de continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r}, t) s] + \nabla \cdot \vec{J}_s = \Phi_s, \quad (3.25)$$

onde o gerador de entropia obedecerá à condição $\Phi_s \geq 0$.

Pela primeira lei da termodinâmica (e $dn/dt = 0$) temos obrigatoriamente,

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dn^{-1}}{dt}.$$

Como $-n^{-2} \frac{dn}{dt} = n^{-1} \nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t)$, pode junto com a Eq. (3.24),

$$\begin{aligned} n \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r}, t) s] + \nabla \cdot [n(\vec{r}, t) s \vec{v}(\vec{r}, t)] = \\ &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}_q - \frac{1}{T} [\mathbf{P} - \mathbf{I}] \circ \nabla \vec{v}(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Da comparação de Eq. (3.25) com Eq. (3.27) reconhece-se,

$$\vec{J}_s = n(\vec{r}, t) s \vec{v}(\vec{r}, t) + \frac{1}{T} \vec{J}_q \quad (3.27)$$

$$\Phi_s = \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} [\mathbf{P} - p\mathbf{I}] \nabla \vec{v}(\vec{r}, t).$$

Vê-se então que a corrente de entropia tem duas contribuições: um primeiro termo convectivo — que se relaciona com o deslocamento de matéria — e uma outra contribuição relacionada com correntes de calor. A origem dual estende-se às fontes de produção de entropia no sistema e encontram-se relacionadas com a existência de um gradiente de temperatura (claramente definidor de uma situação fora do equilíbrio) e dos termos não-diagonais do tensor das pressões que correspondem aos termos de atrito.

3.3. A Expansão de Onsager

Olhando à Eq. (3.27b) verifica-se que Φ_s pode ser escrito como a soma do produto de um fluxo pelo gradiente de uma dada quantidade. Temos assim uma estrutura semelhante a um potencial cujo gradiente origina uma força correspondente, \mathbf{F}_i , donde,

$$\Phi_s = \sum_i \vec{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \geq 0 \quad (3.28)$$

Todavia, o nosso senso (mais ou menos) comum indica-nos que, *e.g.*, uma diferença de temperatura induz uma corrente de calor — que não é mais do que a Lei de Fourier — ou a lei de Fick que relaciona a difusão de partículas com a

concentração (a corrente de partículas pode ser obtida por intermédio de um gradiente de potencial químico).¹¹ Por conseguinte, pode pensar-se que cada fluxo \vec{J}_i pode ser escrito numa primeira aproximação como o resultado de uma combinação linear das forças generalizadas que actuam sobre o sistema,

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \cdot \mathbf{F}_j, \quad (3.29)$$

conhecida como *expansão de Onsager*.

Inserindo a Eq. (3.29) na Eq. (3.28) temos,

$$\Phi_s = \sum_{ij} \mathbf{F}_i L_{ij} \cdot \mathbf{F}_j \geq 0. \quad (3.30)$$

Isto significa que a matriz L deverá ter $L_{ii} \geq 0$. Apesar de não fazermos restrições relativamente à estrutura de L , que pode ser escrita como a soma de uma parte simétrica e de uma parte antissimétrica, a Eq. (3.30) indica-nos que apenas a parte simétrica contribuirá no cálculo da entropia. Pela condição de não-nulidade da entropia estabelece-se a relação entre os elementos diagonais e não-diagonais de L :¹²

$$L_{ii} L_{jj} \geq \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2$$

Chamemos à colação as equações dinâmicas de energia interna e entropia que já determinamos. Uma simples inspecção permite verificar que existem forças generalizadas descritas por tensores de diferentes ordens. Por exemplo, a Eq. (3.27) tem ∇T^{-1} que é um tensor de ordem 1 ao passo que $\nabla \vec{v}(\vec{r}, t)$ já corresponde a um tensor de ordem 2. Como então reflectir esta situação na matriz dos coeficientes de Onsager? A resposta é dada pelo **Princípio de Curie**:

Um efeito macroscópico não pode ter um número de simetrias superior ao número de simetrias que o causa.

No presente caso isso simplesmente traduz-se no facto de forças generalizadas que correspondem a um tensor de ordem n apenas podem originar fluxos de ordem menor ou igual a n , *e.g.*, $\nabla \vec{v}(\vec{r}, t)$ poderia gerar uma corrente de partículas, mas ∇T^{-1} não pode estar relacionado com o tensor das pressões, $\mathbf{P}' \equiv \mathbf{P} - p\mathbf{I}$, responsável pelo atrito. (**Curie's Principle; A. F. Chalmers; The British Journal for the Philosophy of Science; Vol. 21, No. 2 (May, 1970), pp. 133-148**) Uma análise mais acurada do princípio — separando os tensores em parte simétrica e antissimétrica — tem como corolário que para um sistema isotrópico (tal como temos considerado) não existe qualquer relação entre correntes e forças generalizadas que sejam tensores de ordem diferente.

¹¹ Outros exemplos de natureza mais experimental podem ser mencionados tal como os Efeitos de Peltier, de Seebeck.

¹² Esta relação pode ser verificada por meio de uma matriz simples 2×2 .

3.4. As Relações de Onsager

A Termodinâmica oferece-nos uma descrição de estado de equilíbrio no qual a equação fundamental Entropia (ou Energia Interna) atingiu um valor óptimo¹³. Com a descrição hidrodinâmica fizemos um tratamento de granulação grosso, no qual consideramos o sistema numa situação de equilíbrio local de forma a obtermos a dinâmica do sistema das quantidades térmicas. Alternativamente, podemos pensar a situação em que o sistema tem as suas observáveis extensivas que definem a equação fundamental, O_i , afastadas do conjunto de variáveis de equilíbrio $\{O_{eq}\}$. Expandindo então a função de estado, usando o estado de equilíbrio como o estado de referência tal que $o_i \equiv O_i - O_{i,eq}$,

$$S(\{o_i\}) = S(0) + \left. \frac{\partial S}{\partial o_i} \right|_{o_i=0} \delta o_i + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial o_i \partial o_j} \right|_{o_{i(j)}=0} \delta o_i \delta o_j + \dots \quad (3.31)$$

Como as derivadas são calculadas a flutuação nula (no equilíbrio), o segundo termo deverá ser zero¹⁴. Ou seja, temos uma variação de entropia,

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial o_i \partial o_j} \right|_{o_{i(j)}=0} \delta o_i \delta o_j.$$

Recuperemos a Eq. (3.28); Φ_s deverá ter unidades de entropia por unidade de tempo (por unidade de massa). Como a corrente da quantidade i tem unidades da quantidade i por unidade de tempo, a força deverá ter unidades de entropia por unidade da grandeza i ,

$$\mathbf{F}_i = \frac{\partial S}{\partial O_i} = \frac{\partial S}{\partial o_i}.$$

Ou seja, usando a segunda derivada,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= - \frac{\partial^2 S}{\partial o_i \partial o_j} \delta o_j, \\ &= -\mathbf{S}_{ij} \delta o_j. \end{aligned}$$

donde,

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\frac{1}{2} \mathbf{S}_{ij} \delta o_i \delta o_j \quad (3.32) \\ &= -\frac{1}{2} \mathbf{F}_i \delta o_j. \end{aligned}$$

Afinemos um pouco mais o nosso cenário sobre a descrição que pretendemos dar ao problema. Termodinamicamente, o sistema é descrito por uma série de quantidades de natureza extensiva. Assumindo a hipótese ergódica, em que se a estatística sobre amostras, $\langle x \rangle$, das flutuações é equivalente a estatística sobre o tempo, $\bar{x} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t x(t') dt'$, implica na existência de estacionaridade no sistema e por conseguinte, introduzindo

um dependência temporal, em regras de simetria temporal, nomeadamente para a média e variância,

$$\langle o_i(t + \tau) \rangle = \langle o_i(t - \tau) \rangle, \quad (3.33)$$

e,

$$\langle o_i(t) o_j(t + \tau) \rangle = \langle o_i(t + \tau) o_j(t) \rangle. \quad (3.34)$$

Considerando a construção na função de estado na entropia, a probabilidade de se ter um flutuação $\{o\}$ vem dada por,

$$h(\{o_i\}) \sim \exp \left[\frac{\Delta S}{k_B} \right].$$

Substituindo pela forma de ΔS dada pela Eq. (3.32), percebe-se que $\{o\}$ segue uma distribuição normal multivariável onde,

$$\langle o_i o_j \rangle = k_B / S_{ij}$$

$$\langle o_i F_j \rangle = -k_B \delta_{ij}$$

Ou seja, em média, flutuações numa determinada quantidade apenas podem estar relacionadas com a força generalizada associada a essa mesma quantidade.

Com base nestas considerações podemos tentar estabelecer uma dinâmica para o sistema fora de equilíbrio [relembre a Eq. (3.31)]. Por um lado, temos afastamentos relativamente ao estado de equilíbrio, por outro lado o sistema tende para esse mesmo estado onde a entropia é maximizada e até ele é levado pelas forças generalizadas. No entanto, devido ao granulamento do sistema existe informação que perdemos e influencia na trajetória das flutuações. Esses efeitos sobre os quais não temos informação completa são representados por uma força termodinâmica generalizada de natureza estocástica que permita a obtenção as condições estabelecidas pelas Eqs. (3.33) e (3.34). Essa dinâmica pode ser estabelecida através da equação diferencial estocástica conhecida como processo de Ornstein-Uhlenbeck,

$$\begin{aligned} \frac{d o_i}{dt} &= L_{ij} F_j + \xi_i \\ &= -L_{ij} S_{jk} o_k + \xi_i. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Abstemo-nos de desenvolver todos os cálculos que podem ser encontrados por exemplo em **C. W. Gardiner: Stochastic Methods: Handbook for the Natural and Social Sciences** e apresentamos a solução de imediato,¹⁵

$$o(t) = \exp[-L_{ij} S_{ji} t] o(0) + \int_0^t \exp[-L_{ij} S_{ji} (t-t')] \xi dt'.$$

Note que segundo a solução o sistema relaxa para o equilíbrio numa escala de tempo da ordem de $\theta = (L_{ij} S_{ji})^{-1}$,

¹³ No caso da Entropia um máximo.

¹⁴ N.B.: $\left. \frac{\partial S}{\partial o_i} \right|_{eq} = \frac{C_i}{T} \neq \left. \frac{\partial S}{\partial o_i} \right|_{eq} = 0$

¹⁵ A solução poderá ser melhor entendida quando se estudar a Equação de Langevin.

tal corresponde a um processo estocástico de ruído colorido tal que,¹⁶

$$\langle o_i(t) o_i(t+\tau) \rangle = \exp[-|\tau|/\theta] \langle o_i(t) \rangle^2. \quad (3.36)$$

Do cálculo da solução temos também que,

$$\begin{aligned} \langle o_i(t+\tau) - o_i(t) \rangle &= (\exp[-L_{ij} S_{ji} \tau] - 1) \langle o_i(t) \rangle = \\ &= -L_{ij} S_{ji} \tau \langle o_i(t) \rangle + O(\tau^2) \\ &= L_{ij} \langle F_j \rangle \tau. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Combinando as

$$\begin{aligned} \langle [o_i(t+\tau) - o_i(t)] o_l(t) \rangle &= -L_{ij} S_{ji} \tau \langle o_i(t) o_l(t) \rangle + O(\tau^2) \\ &= L_{ij} \langle F_j o_l(t) \rangle \tau \\ &= k_B \tau L_{il}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Sem grande dificuldade verifica-se que $i \longleftrightarrow l$ e que daí $L_{il} = L_{li}$.

A teoria de processos estocásticos referente à qual o processo de Ornstein-Uhlenbeck Eq. (3.35) está associado tem uma implicação importante: *as transições entre os estados no equilíbrio fazem com que as transições num sentido do tempo e no sentido reverso são equivalentes o que afasta a possibilidade de destruição de entropia sob tais condições.*

Resta dizer que as variáveis O são naturalmente pares por reversão temporal e naturalmente a entropia¹⁷.

3.5. Os Efeitos Peltier/Seebeck

No início da discussão sobre as relações de Onsager fizemos menção ao caso da lei de Fourier como exemplo de uma situação em que a existência de uma força termodinâmica — neste caso um gradiente de temperatura — induz no sistema uma corrente de calor, $\vec{J}_q = -\kappa \nabla T$. Analogamente, temos a lei de Ohm que indica que uma corrente de carga eléctrica é dada por $\vec{J}_e = \sigma \vec{E}$, onde o campo eléctrico resulta do gradiente de potencial, $\frac{1}{e} \nabla \mathcal{V}$, equivalente ao gradiente do potencial químico. No entanto, o tratamento que realizamos até aqui abriu a dependência a combinações lineares de forças (expansão de Onsager) desde que estas sejam tensores de ordem equivalente.¹⁸

$$\begin{cases} \vec{J}_e = L_{ee} \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu\right) + L_{eq} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) \\ \vec{J}_q = L_{qe} \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu\right) + L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) \end{cases}. \quad (3.39)$$

Desta equação é possível relacionar a condutividade eléctrica e térmica com os coeficientes de Onsager.¹⁹ Considerando a temperatura é uniforme tem-se,

$$\sigma = -\frac{e}{T} L_{ee}.$$

Já quando à condução térmica será obtida assumindo a inexistência de corrente eléctrica de forma a eliminar o termo $(-\frac{1}{T} \nabla \mu)$. Daí obtém-se,

$$\kappa = \frac{L_{qq} L_{ee} - L_{qe} L_{eq}}{T^2 L_{ee}}.$$

Já pelo menos um século antes se sabe que os efeitos de transporte podem ser cruzados. Tais efeitos encontram-se trazidos nos trabalhos de Seebeck e de Peltier donde surgiram os respectivos efeitos;

- o primeiro em que se verificou existência de uma diferença de potencial (geração de um campo eléctrico) entre dois materiais (semi)condutores quando sujeitos a temperaturas diferentes;
- e o efeito recíproco correspondente ao aparecimento de uma diferença de temperatura à introdução de uma corrente eléctrica entre os mesmos materiais. Estando em presença de dois materiais diferentes teremos diferentes potenciais químicos para os quais original o natural fluxo de carga eléctrica durante o não equilíbrio. Cada um destes efeitos acaba por se mostrar como o caso particular da situação combinada de uma diferença de temperatura e diferença de potencial químico que se traduz pelo conjunto de equações.

$$\begin{cases} \vec{J}_e = L_{ee} \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu\right) + L_{eq} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) \\ \vec{J}_q = L_{qe} \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu\right) + L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) \end{cases}. \quad (3.40)$$

Para o efeito Seebeck, focar-nos-emos na primeira equação que se traduz em,

$$e \frac{L_{ee}}{T} \nabla \mathcal{V} = -\frac{L_{eq}}{T^2} \nabla T,$$

que permite exprimir o poder termoeléctrico de um material,

$$\epsilon_A = \frac{d\mathcal{V}}{dT} = -\frac{L_{eq}}{e T L_{ee}}.$$

Para o efeito de Peltier, o foco estará na segunda equação na qual se relacionará a corrente de calor gerada por uma corrente eléctrica. O seu coeficiente relaciona a razão entre o fluxo de calor e a corrente introduzida no sistema tratado isotermicamente. Dadas duas relações a gradiente nulo,

$$\Pi \equiv \frac{\delta \vec{J}_q}{\vec{J}_e} = T (\epsilon_B - \epsilon_A).$$

¹⁶ O ruído é chamado de colorido, pois quando se realiza a transformada de Fourier tem-se $\mathcal{F}(\omega) \sim \frac{1}{1+(\tau\omega)^2}$, à qual claramente se pode estabelecer uma frequência característica τ^{-1} . Quando a escala de correlação tende a zero, o processo estocástico (ruído) aproxima-se da delta de Dirac, no espaço de Fourier $\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{F}(\omega) \sim \text{constante}$. Desta forma o espectro de potências é independente frequência, i.e., todas têm o mesmo peso tal como acontece na luz branca e daí o nome de ruído branco.

¹⁷ Isso é claro quando se olha o teorema H e se verifica que $\frac{dH}{dt} \leq 0$ (para $t < 0^-$).

¹⁸ Onsager foi certamente guiado pelos efeitos Peltier, Seebeck já conhecidos no século XIX.

¹⁹ Vale relembrar que os campos termodinâmicos são dados por $\partial S / \partial O_i \equiv C_x = c_x / T$. Então a uniformidade da temperatura não contém informação sobre informação sobre os campos termodinâmicos, mas a variação da temperatura implica variação de C_x .

Deixa-se como nota o facto de a partir de Eq. (3.27) se poder verificar o designado efeito Thomson ligando a corrente de partículas e o gradiente de temperaturas.

Por fim, voltamos à formulação inicial em que constituímos um paralelismo entre a descrição de um sistema termodinâmico com a mecânica. Assuma-se que o sistema tem velocidade nula, mas que devido à condução de calor existe produção de entropia. Usando as definições iniciais temos que,

$$\frac{dS}{dt} = \int \sigma_s dV = - \int \nabla \cdot \vec{J}_q dV = \int L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV.$$

Podemos olhar a entropia como olhamos para a acção de um sistema mecânico. Ao minimizar a entropia produzida δS verifica-se que a condição,

$$\nabla^2 \frac{1}{T} = 0,$$

corresponde exactamente à situação de estado estacionário. Assim se entende que o estado estacionário corresponde à situação de produção mínima de entropia.

4. ENTROPIA TÉRMICA E DE INFORMAÇÃO

4.1. O Demónio de Maxwell

A questão da compatibilização entre a reversibilidade das equações de movimento microscópicas com a irreversibilidade macroscópica dos sistemas celebrada pela segunda lei da termodinâmica e pelo teorema H foi durante muito tempo alvo de profunda discussão. Diversos cenários foram propostos visando violar a segunda lei da termodinâmica e por conseguinte recuperar (de maneira simplista) uma aparente coerência entre as duas abordagens. Todavia, algumas dessas propostas trouxeram contribuições importantes para o estabelecimento da relação entre entropia e informação.

Uma dessas tentativas foi introduzida por Maxwell, que da dicotomia macro-micro. Na sua experiência imaginária, Maxwell assume um sistema composto por um recipiente perfeitamente isolado dividido em duas partes sendo que a parede divisória tem uma portinhola (inicialmente aberta) que pode ser operada sem qualquer custo energético. No recipiente é injectado um gás a temperatura T nas duas câmaras. Termodinamicamente, temos um sistema isolado em equilíbrio e por conseguinte o valor da entropia é máximo; além disso, de acordo com a segunda lei da termodinâmica a entropia de um sistema isolado nunca pode decrescer. Maxwell assume então um ser, mais tarde denominado por Kelvin como *Demónio*¹, capaz de aferir as velocidades das moléculas do gás de maneira a que quando uma

molécula está próxima da portinhola ele toma a decisão de a abrir ou mantê-la fechada de acordo com o seguinte protocolo: se a partícula está do lado esquerdo (lado A) e tem velocidade elevada ele deixa a partícula passar para a direita (lado B); na mesma linha, se a partícula está do lado direito e tem uma velocidade pequena o Demónio permite que a partícula passe para o lado esquerdo. Nos restantes casos, a portinhola mantém-se fechada. Ao fim de um longo período teremos então a partículas mais lentas do lado esquerdo e a mais rápidas do lado direito.

Analisemos o problema numa perspectiva térmica, a actuação do Demónio de passar as partículas "quentes" para um lado e as partículas frias para o outro corresponde à transferência de uma determinada quantidade de energia, $\epsilon = mv^2/2$, entre subsistemas. Sendo o calor uma forma de energia, podemos calcular o equivalente entrópico, $\Delta S = \epsilon/T$. Pela própria lei de distribuição de velocidades, se um (sub)sistema é composto por partículas de velocidade mais elevada será um sistema a temperatura mais elevada. Logo, apesar de existir conservação de energia, pois $\epsilon_A = -\epsilon_B = -\epsilon$ (com $\epsilon > 0$), sendo $T_B > T_A$,² temos que em termos entrópicos $|\Delta S_A| > \Delta S_B \Leftrightarrow \epsilon/T_A > \epsilon/T_B$, o que corresponde a uma variação total de entropia do sistema em cada operação $\epsilon (T_A - T_B) / (T_A T_B) < 0$.³

Outrossim, olhando ao nosso conhecimento sobre o sistema,⁴ a entropia do sistema é dada pela soma das entropias das duas partes, se temos um conhecimento mais aguçado da velocidade do sistema em cada lado, isso implica que a entropia de cada uma parte diminui e se a entropia dos dois lados diminui a entropia total do recipiente após a operação do Demónio é menor do que a entropia inicial, em clara violação da segunda lei da termodinâmica. Podemos então questionar se é mesmo possível bater a segunda lei da termodinâmica ou estamos simplesmente perante um paradoxo? Diga-se que Maxwell, acreditava na compatibilidade entre a reversibilidade macroscópica e a irreversibilidade microscópica.

Como a sabedoria popular costuma dizer, o Diabo — neste caso o Demónio — está nos detalhes. Tal como em ambas as formulações do segundo princípio da termodinâmica a chave encontra-se na expressão "único efeito", também aqui a capacidade de medição das velocidades das partículas por parte do Demónio representa um papel fundamental. Noutras palavras, aquilo que designamos por sistema isolado, sobre o qual definimos a *entropia total*, não pode ser considerado apenas pelas moléculas de gás que se dividem pelos dois compartimentos, mas pela união dos subsistemas com o

² Logicamente assumimos que o sistema se encontra no limite termodinâmico de tal forma que a mudança de uma partícula de um lado para o outro tem uma influência desperzável na distribuição de velocidades.

³ Convém não esquecer que existe o fluxo em sentido contrário, contido por acção de Demónio a energia típica que passa de B para A , ϵ' é menor do ϵ e daí que a entropia do gás esteja a diminuir.

⁴ É importante que os conceitos de entropia e informação surgiram algumas décadas depois da mecânica estatística.

¹ Em vez de Demónio o termo é frequentemente mal traduzido por Diabo. Em inglês, a palavra *demon* — para além do significado de "ser perverso" que tem como sinónimo *devil* — tem também significado alguém altamente virtuoso naquilo que faz, um mestre. É com esse significado que Kelvin usou esse substantivo.

Demónio pois ele tem acção sobre o sistema,

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{gás}} + \Delta S_{\text{Demónio}}. \quad (4.1)$$

$$\Delta S_{\text{Demónio}} \geq -\Delta S_{\text{gás}}.$$

Pode contra-argumentar-se que foi estabelecido que o abrir e fechar da portinhola não acarreta custos energéticos!

Pois bem, percorramos o caminho das diferentes explicações que foram apresentadas ao longo do tempo até chegarmos à verdadeira explicação. Começemos por mencionar um exemplo bem mundano que segue a linha argumentada por Leo Szilard que abordaremos na sequência; em operações de vigilância rodoviária os agentes procuram determinar a velocidade a que os veículos circulam, para obter essa informação é realizado trabalho, por exemplo no carregar no botão que acciona o aparelho de radar que emite radiação (energia) que interage com o carro e permite obter informação sobre a velocidade. Em todas estas operações existe dissipação de calor que podemos traduzir num aumento de entropia. Desta forma as diferentes versões do Demónio de Maxwell que foram sendo assumidas assumiram que o aumento de entropia que compensa a diminuição da entropia ao colocar moléculas rápidas de um lado e lentas do outro, tem origem no processo de medição.

Intermezzo: Especificamente, Szilard considerou um recipiente de volume V no qual se encontra uma molécula de um gás ideal a temperatura T . O recipiente possui uma parede que o divide em duas partes iguais que pode ser colocada/retirada realizando uma quantidade desprezável de trabalho e as extremidades são definidas por dois pistões que podem deslocar-se sem atrito. O sistema encontra naturalmente com o separador retirado e sempre que se pretende saber em que metade do recipiente a molécula se encontra, a parede móvel separa as duas partes do recipiente e obtém-se uma indicação de onde está a partícula. Em seguida, o pistão da extremidade correspondente à parte vazia é deslocada até à parede móvel ($\Delta W'_{\text{gás}} = 0$ porque estamos a "comprimir" vácuo) e esta é levantada dando-se início a um processo de expansão isotérmica ($pV = k_B T$) em que o trabalho $\Delta W_{\text{gás}} \neq 0$ é convertido em calor que é transferido para a partícula. Sabendo-se que a energia interna de um gás ideal depende apenas da temperatura temos que a variação de energia interna vale zero, $\Delta U_{\text{gás}} = 0$; logo, considerando o ciclo descrito e levando em conta a primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta U_{\text{gás}} = T \Delta S_{\text{gás}} + \Delta W_{\text{gás}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{gás}} = -k_B \int_{V/2}^V \frac{1}{V} dV = -k_B \ln 2 < 0$$

por ciclo, em clara oposição com o estabelecido pela segunda lei da termodinâmica. Aqui também se assumiu que o processo de medição envolva uma energia (*i.e.*, um trabalho) de pelo menos $k_B T \ln 2$ de tal forma que o segundo princípio da Termodinâmica seja verificado. Se tivermos em atenção que esquerda/direita é uma representação binária podemos identificar $k_B T \ln 2$ como o equivalente energético de um bit de informação tal como sugerido posteriormente por Leon Brillouin.

Podemos pensar em formas de tentar circunscrever este problema, no entanto somos sistematicamente confrontados com princípios fundamentais. Por exemplo, a segunda

condição da Eq. (4.1), pode utilizar-se um mecanismo de aferição tal que o calor dissipado no processo de medição conduza a um aumento de entropia? Não, não podemos. O motivo encontra-se na radiação do corpo negro⁵ que implica a existência de uma radiação dominante que se conjuga com o trabalho de Kirchoff — também ele relacionado com a segunda lei da termodinâmica — que indica a necessidade de contraste para que seja possível realizar-se uma observação, *i.e.*, não podemos ver um objecto fazendo incidir sobre este a mesma luz que emite. Assim colocamos um limite energético inferior à medição e que acaba por conduzir a um aumento da entropia global.

Argumentos semelhantes podem ser utilizados em diferentes variações do demónio. Por exemplo, aqui utilizamos uma representação do Demónio mais contemporânea, versões anteriores por Smoluchowski (Demónio compressor) e Feynman (a catraca que funciona como guindaste) consideram o papel do Demónio assumido por aparatos mecânicos. Na interacção entre as partículas e o aparato acaba sempre por existir uma transferência de calor que faz com que este passe a ter movimento estocástico que elimina toda a acção que o Demónio pretende realizar.

Electronicamente, podemos olhar para um díodo como um Demónio e tentar utilizá-lo como um rectificador, ou seja, aproveitar o Efeito de Nyquist — correspondente à determinação de uma corrente eléctrica (aleatória) por agitação térmica dos portadores de carga — e obter um campo eléctrico constante que possa ser utilizado para realizar trabalho. Infelizmente também se gera agitação térmica no díodo e a sobreposição das duas agitações conduz a uma diferença de potencial que apenas é em média diferente de zero quando o díodo funciona a uma temperatura diferente.

Para além do Demónio de Maxwell, trabalho recente permitiu o desenvolvimento de outros mecanismos capazes de ter um comportamento equivalente [veja por exemplo Van den Broeck C, Meurs P and Kawai R (2005) From Maxwell demon to Brownian motor. *New J Phys* 7:10].

4.2. O Princípio de Landauer

Inadvertidamente, Maxwell lançou com o seu Demónio as bases da ligação entre a entropia termodinâmica e a entropia como quantidade de informação. Essa formulação só foi estabelecida em bases matemáticas 70 anos mais tarde por Claude Shannon que definiu a entropia de um sistema como⁶

$$S \propto - \sum_i p_i \ln p_i = \sum_i p_i S_i,$$

⁵ Qualquer corpo opaco e não reflectivo a uma dada temperatura emite radiação com um fluxo definido pela lei de Planck.

⁶ O nome de entropia para a medida de entropia foi sugerido a Shannon por von Neuman dizendo-lhe que aquela expressão era conhecida em mecânica estatística há várias décadas.

onde $S_i \equiv -\ln p_i$ corresponde à surpresa do evento i .⁷ Até aqui vimos que todas as soluções que até agora apresentamos para resolver o problema da violação do segundo princípio da termodinâmica por parte do Demónio passam pelo processo de obtenção de informação por parte do mesmo.⁸ Contudo, é possível a criação de aparatos que não envolvem realização de trabalho que levem um aumento de entropia por parte do Demónio quando este faz a medição, *ergo*, a resposta tem que ser outra. Voltemos à Eq. (4.1) e ao Intermezzo sobre a máquina de Szilard (página 14). Assumindo que o nosso sistema total (gás + Demónio) temos,

$$\Delta S_{\text{gás}} + \Delta S_{\text{Demónio}} \geq 0.$$

Já vimos que no processo do ciclo de Szilard o gás tem uma diminuição de entropia $-k_B \ln 2$, que podemos associar à passagem de uma situação em que o gás pode ocupar um dos dois estados com igual probabilidade ($S = k_B \ln 2$) para a situação em que sabemos onde a partícula está $S = 0$, correspondente a um ganho de informação. Daí temos que na situação limite que,

$$\Delta S_{\text{Demónio}} \rightarrow \Delta S' \geq k_B \ln 2.$$

Noutras palavras, se uma variação negativa de entropia corresponde a um aumento de informação do sistema, a diminuição de entropia encontra-se invariavelmente associada a perda de informação. Neste processo, a perda de informação ocorre quando zeramos o identificador. A quantidade $\Delta S'$ tem um equivalente energético que podemos associar a um trabalho realizado *sobre* o sistema. É esta verificação que nos conduz ao **Princípio de Landauer**:

É impossível eliminar informação sem a realização de trabalho.

Contudo, como veremos, operações como a cópia de informação são, segundo Landauer, termodinamicamente gratuitas. A formulação de Landauer parte de concepção de hardware⁹, sendo um determinado estado de memória do sistema (computador) associado a um estado físico macroscópico caracterizado por um conjunto de valores de natureza electromagnética tais como correntes e campos. Desse modo, temos a perspectiva termodinâmica em que a eliminação de memória num sistema é mapeada numa mudança do estado macroscópico do sistema, o que implica na realização de trabalho mínimo de $k_B T \ln 2$ (o que

⁷ Esta de *surpresa* denominação é facilmente entendível para os casos limite. Se a observação de um evento i tem probabilidade igual a 1 não existe qualquer surpresa ($\ln 1 = 0$). Por outro lado se o evento é altamente improvável, $p_i = 0^+$, a surpresa será "total", $S_i = \infty$.

⁸ Repare que mesmo que inadvertidamente, Maxwell lançou as bases da ligação entre a entropia termodinâmica e a entropia como quantidade de informação. Essa formulação só foi estabelecida em bases matemáticas 70 anos mais tarde por Claude Shannon. O nome de entropia para a medida de entropia foi sugerido a Shannon por von Neuman dizendo-lhe que aquela expressão era conhecida em mecânica estatística há várias décadas.

⁹ Não fora Landauer pesquisador na IBM.

em condições tropicais $T = 303$ kelvin vale $\Delta W_{\min} = 1.8 \times 10^{-2} eV$). Tal como vimos através da máquina de Szilard, ao zerarmos a memória estamos de certa forma a colapsar os estados possíveis (2 por bin) num único estado (no qual temos certeza total, $S = 0$). Este decréscimo de entropia tem de acordo com o segundo princípio da termodinâmica que ser compensado por um aumento de entropia no exterior do sistema, ou equivalentemente a um geração de calor (correspondente à realização de trabalho *sobre* o sistema). Daqui surgem então duas consequências importantes:

- Sendo a eliminação de memória (o sistema dissipa calor $\Delta Q = \Delta S/T$ para o seu entorno) um processo irreversível, os operações de computação que não envolvam o zeramento de memória serão termodinamicamente reversíveis, o que está na origem da chamada Computação Reversível. Em Mecânica Estatística, a questão da reversibilidade está relacionada com simetria temporal. Desta forma, suponhamos dois sistemas A e B , onde o sistema A contém uma determinada quantidade de informação I_A que é passada para o sistema I_B . Se não existe qualquer corrupção na informação transmitida será impossível distinguir de onde fluíu a informação, o que equivale a uma simetria temporal¹⁰. Fica então demonstrado que a realização de cópias não implica a realização de qualquer trabalho;
- *Ao perdermos informação sobre um dado sistema perdemos a capacidade de extrair trabalho desse sistema.* Esta expressão pode ser bem entendida pela máquina de Szilard. É o facto de sabermos em que partição a partícula se encontra que somos capazes de fazê-la realizar o trabalho de expansão de tal forma que o ganho de entropia é pelo menos igual ao valor do trabalho realizado.

5. UM PARADIGMA DE NÃO-EQUILÍBRIO: O MOVIMENTO BROWNIANO

O problema do movimento Browniano é tido como o caso mais emblemático de um sistema fora-de-equilíbrio. Embora o fenómeno de difusão fosse conhecido e relatado desde há séculos, a descrição do botânico James Brown no século XIX diferencia-se pelo carácter da análise ao microscópico do movimento de partículas de pólen em água e pela tentativa (infrutífera) de explicar o fenómeno de difusão que observava. O problema foi tratado quantitativamente de forma bem sucedida por Smoluchowski e Einstein (1905) no espaço das probabilidades e três anos mais tarde no espaço das observáveis por Langevin. As duas formulações estão ligadas e conduzem aos mesmo resultados estatísticos. Aqui discutiremos sobretudo a descrição formulação dinâmica de Langevin.

Intermezzo: Sejamos um pouco mais específicos (sem que sejamos matematicamente formais) sobre o queremos dizer com os

¹⁰ Ir de A para B equivale a ir de B para A mas com o filme a passar em sentido reverso.

termos espaço de probabilidades e espaço das observáveis. Numa descrição no espaço de probabilidades, estamos acima de tudo interessados em determinar a probabilidade de medirmos um valor $O + dO$, $p(O, t) dO$, num determinado instante de tempo t . A evolução de $p(O, t)$ é ditada pela designada equação mestra,

$$\frac{\partial p(O, t)}{\partial t} = \int [W(O|Q) p(Q, t) - p(O, t) W(O|Q)] dQ,$$

onde representa um probabilidade de transição por unidade de tempo. Podemos constatar que esta equação é absolutamente determinista e assim que resolvida oferece-nos um conhecimento pleno da estatística do problema.

A descrição no espaço das observáveis indica-nos a evolução (que definiremos de *trajectória*) como se comporta o nosso sistema tendo em conta um conjunto de parâmetros que podemos controlar e elementos estocásticos que representam uma série de elementos cujo comportamento desconhecemos ou cuja explicitação tornaria o problema absolutamente intratável. Assim, a introdução de elementos estocásticos — tal como acontecerá no caso do movimento Browniano — corresponde de alguma maneira ao preço que aceitamos pagar para retirar conhecimento (informação útil) sobre o comportamento do sistema. A partir da realização de um número suficientemente grande de trajectórias é possível calcularem-se os momentos estatísticos da observável ou construir-se histogramas e verificar a concordância entre as duas descrições.

5.1. A Equação de Langevin

De acordo com a descrição qualitativa de Brown suponhamos então que a partícula de polén de massa m (que designaremos também de *partícula focal*) se encontra num meio aquoso, composto por partículas de massa, m_b , de tal forma que $m \ll m_b$, com as quais interagirá por meio de colisões.¹ Para um infinitésimo de tempo, tem-se elevado número de colisões entre a partícula focal e as partículas do meio, colisões essas que apresentam um tempo de relaxação extremamente pequeno²; por isso são assumidas como independentes umas em relação às outras. Não é extraordinariamente difícil de entender que existirá um maior número de colisões do lado correspondente ao sentido de movimento e que causam uma diminuição da energia cinética da partícula. Além do mais, quanto mais celeremente a partícula se mover, com mais partículas colidirá. Ou seja, somando todas estas forças de colisão pode entender-se que existirá uma resultante proporcional à velocidade da partícula,³ que — não obstante — se comporta de maneira aleatória; sendo essa força a sobreposição de um grande número de forças independentes no tempo tem-se então a equação (em uma dimensão),

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + \sigma \xi(t), \quad (5.1)$$

em que $\xi(t)$ é a parte da força resultante já expurgada o efeito médio que se descreveu acima e que se quantificou

como $-\gamma v(t)$. Assumindo então o teorema central do limite, tem-se ξ normalmente distribuído⁴ sendo que este processo estocástico apresenta a função de correlação,

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \sigma \delta(t - t'), \quad (5.2)$$

isto significa que qualquer "pancada" aplicada na partícula num instante t é independente do valor da "pancada" em qualquer valor passado ou futuro. A Eq. (5.1) corresponde à *Equação de Langevin* e a equação de evolução da posição, r , é dada por,

$$v = \frac{dr}{dt}. \quad (5.3)$$

Note que $\xi(t)$ é exactamente o termo estocástico que não nos permite definir de forma determinista a equação de movimento para a partícula focal que é o nosso sistema. Em teoria, poderíamos escrever todas as equações de movimento para todas as partículas do banho junto com a equação de movimento para a nossa partícula focal. Contudo, é bem fácil de antever que tal tarefa herculea seria impossível de ser levada a cabo com sucesso. Como já referimos, é então preferível pagar o preço da perda de informação relativamente ao comportamento microscópico do banho e tratá-lo de forma mesoscópica.

Para encontrar a solução da equação de Langevin isolamos o termo estocástico dando à equação a forma,

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{\gamma}{m} v(t) = \frac{\sigma}{m} \xi(t). \quad (5.4)$$

Multiplicando-a por $\exp\left[\frac{\gamma}{m}t\right]$ verifica-se que esta pode ser simplificada fazendo a mudança de variável $u = \exp\left[\frac{\gamma}{m}t\right] v$. Aplicando a formula de Itô,⁵

$$du = \frac{\sigma}{m} \exp\left[\frac{\gamma}{m}(t - t_0)\right] dW_t \quad (5.5)$$

$$u = u_0 + \int_{t_0}^t \frac{\sigma}{m} \exp\left[\frac{\gamma}{m}(t' - t_0)\right] dW_{t'},$$

onde $W(t) \equiv W(t - \tau) + \int_{t-\tau}^t \xi_{t'} dt'$ é designado como processo de Wiener.⁶ Nos cálculos que iremos desenvolver a principal propriedade a reter do processo de Wiener corre-

⁴ A constante de proporcionalidade σ e o seu significado termoestatístico será apresentado mais adiante.

⁵ A fórmula de Itô é um resultado de teoria de processos estocásticos que indica que uma variável estocástica f que é transformada de um outra variável estocástica $dx = a(x, t) dt + b(x, t) dW_t$, tem a sua dinâmica dada pela equação diferencial estocástica $df(x, t) = \left[a(x, t) \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{1}{2} [b(x, t)]^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right] dt + b(x, t) \frac{\partial f}{\partial x} dW_t$.

⁶ Embora seja tentador pensar-se que $\frac{dW_t}{dt} = \xi_t$, esta igualdade não faz qualquer sentido já que W não é efectivamente diferenciável. O integral apresentado na corresponde ao integral de Liebniç, mas sim a um integral de Stieljiens. Os detalhes matemáticos do cálculo diferencial estocástico estão além do escopo deste curso.

¹ Por exemplo a razão da massa de uma molécula de água para a massa de uma partícula típica de polén é de $1 : 10^4$.

² Para o problema em causa é da ordem de 10^{-8} s.

³ Tal como dado pela lei de Stoke.

sponde à covariância do elemento diferencial,⁷

$$\langle dW_t dW_s \rangle = \delta(t-s) dt. \quad (5.6)$$

Após substituição tem-se para a velocidade,

$$v(t) = v_0 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right] + \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t')\right] dW_{t'}. \quad (5.7)$$

e para a posição da partícula,

$$r(t) = r_0 + \int_{t_0}^t v_0 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right] dt' + \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t'')\right] dW_{t''} dt'. \quad (5.8)$$

Analisem-se então os momentos,

- A média da velocidade é igual a,

$$\langle v(t) \rangle = v_0 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right], \quad (5.9)$$

e a média da posição,

$$\langle r(t) \rangle = r_0 + \int_{t_0}^t \langle v(t') \rangle dt' \quad (5.10)$$

$$= r_0 + \int_{t_0}^t v_0 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right] dt'.$$

- A equação de Langevin é um processo Markoviano⁸, no então existe uma relação entre os valores da velocidade em instantes diferentes. A quantificação da relação entre essas velocidades é dada pela função de correlação,

$$\begin{aligned} v(t) v(s) &= v_0^2 e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)} e^{-\frac{\gamma}{m}(s-t_0)} + \\ &+ v_0 \frac{\sigma}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)} \int_{t_0}^s e^{-\frac{\gamma}{m}(s-s')} dW_{s'} \\ &+ v_0 \frac{\sigma}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}(s-t_0)} \int_{t_0}^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} dW_{t'} + \\ &+ \left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \int_{t_0}^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} dW_{t'} \int_{t_0}^s e^{-\frac{\gamma}{m}(s-s')} dW_{s'}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Aplicando médias,

$$\begin{aligned} \langle v(t) v(s) \rangle &= v_0^2 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right] \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(s-t_0)\right] \\ &+ \left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^s \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\{(t-t')+(s-s')\}\right] \\ &\times \langle dW_{t'} dW_{s'} \rangle. \end{aligned} \quad (5.12)$$

⁷ Na realidade a representação do processo $\xi(t)$ é impossível, tratando-se acima de tudo de uma abstracção matemática de extrema praticidade e de grande eficácia quando comparada com resultados experimentais. Em termos práticos, i.e., em simulações computacionais o que se considera são pequenos intervalos de tempo τ para o qual se assume um elemento estocástico $w(t) = W(t) - W(t-\tau)$.

⁸ Um processo estocástico diz-se Markoviano quando o valor da variável no instante t apenas depende do seu valor no instante imediatamente anterior.

Por comodidade, assumam-se $s = t + \tau$ (com $\tau > 0$), tem-se que o segundo termo valerá,

$$\begin{aligned} I &= \left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\{(t+\tau-s')+(t-t')\}\right] \\ &\times \langle dW_{t'} dW_{s'} \rangle + \\ &\left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \int_{t_0}^{t+\tau} \int_{t_0}^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\{(t+\tau-s')+(t-t')\}\right] \\ &\times \langle dW_{t'} dW_{s'} \rangle. \end{aligned}$$

Nesta equação, a segunda parcela anular-se-á dado o elemento de Wiener $dW_{s'}$ ser sempre posterior ao elemento $dW_{t'}$. Juntando todos os elementos tem-se,

$$\begin{aligned} \langle v(t) v(s) \rangle &= v_0^2 \exp\left[-2\frac{\gamma}{m}(t-t_0) - \frac{\gamma}{m}\tau\right] \\ &+ \left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\tau\right] \int_{t_0}^t \exp\left[-2\frac{\gamma}{m}(t-t')\right] dt', \end{aligned} \quad (5.13)$$

ou seja,⁹

$$\begin{aligned} \langle v(t) v(t+\tau) \rangle &= \langle v(t) \rangle^2 \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\tau\right] \\ &+ \frac{\sigma^2}{2m\gamma} \exp\left[-\frac{\gamma}{m}\tau\right] \left(1 - \exp\left[-2\frac{\gamma}{m}(t-t_0)\right]\right). \end{aligned} \quad (5.14)$$

- Função de correlação da posição,

$$\begin{aligned} r(t) r(s) &= \left(r_0 + \int_{t_0}^t v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)} dt' + \frac{\sigma}{m} + \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} dW_{t''} dt'\right) \\ &\times \left(r_0 + \int_{t_0}^s v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}(s-t_0)} ds' + \frac{\sigma}{m} + \int_{t_0}^s \int_{t_0}^{s'} e^{-\frac{\gamma}{m}(s-s'')} dW_{s''} ds'\right), \end{aligned} \quad (5.15)$$

expandindo,

$$\begin{aligned} r(t) r(s) &= r_0^2 + r_0 \int_{t_0}^t v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)} dt' + \\ &+ r_0 \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} dW_{t''} dt' \\ &+ r_0 \int_{t_0}^s v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}(s-t_0)} ds' + r_0 \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^s \int_{t_0}^{s'} e^{-\frac{\gamma}{m}(s-s'')} dW_{s''} ds' \\ &+ v_0^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0) - \frac{\gamma}{m}(s-t_0)\right] dt' ds' \\ &+ v_0 \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^s \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(s-t_0) - \frac{\gamma}{m}(t-t'')\right] \times dW_{t''} dt' ds' \\ &+ v_0 \frac{\sigma}{m} \int_{t_0}^s \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{s'} \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t_0) - \frac{\gamma}{m}(s-s'')\right] \times dW_{s''} dt' ds' \\ &+ \left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \int_{t_0}^s \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{s'} \int_{t_0}^{t'} \exp\left[-\frac{\gamma}{m}(t-t'') - \frac{\gamma}{m}(s-s'')\right] \\ &\times dW_{t''} dW_{s''} dt' ds'. \end{aligned} \quad (5.16)$$

⁹ A função de correlação será naturalmente par no time gap τ .

No cálculo das médias esta equação fica,

$$\begin{aligned} \langle r(t) r(s) \rangle &= r_0^2 + r_0 \left[\int_{t_0}^t \langle v(t') \rangle dt' + \int_{t_0}^s \langle v(s') \rangle ds' \right] \\ &+ v_0^2 \int_{t_0}^t \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t' - t_0) \right] dt' \int_{t_0}^s \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (s' - t_0) \right] ds' \\ &+ \left(\frac{\sigma}{m} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^s \int_{t_0}^{s'} \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t' - t'') \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (s' - s'') \right] \\ &\times \langle dW_{s''} dW_{t''} \rangle ds' dt'. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Centrando atenções no último integral, pois todos os outros são deterministas tem-se,

$$\begin{aligned} I_r &= \left(\frac{\sigma}{m} \right)^2 \int_{t_0}^s \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^{s'} + \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t' - t'') \right] \\ &\times \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (s' - s'') \right] \delta(s'' - t'') ds'' dt'' dt' ds'. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Como anteriormente, consideraremos $s \geq t$, sem qualquer perda de generalidade,

$$\begin{aligned} I_r &= \left(\frac{\sigma}{m} \right)^2 \int_{t_0}^{t+\tau} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t' - t'') \right] \\ &\times \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (s' - t'') \right] dt'' dt' ds' \\ &= 2\sigma^2 \frac{m}{\gamma^3} \left\{ \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t - t_0) \right] \left(1 + \exp \left[-\frac{\gamma}{m} \tau \right] \right) \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} \exp \left[-\frac{\gamma}{m} \tau \right] \left(1 + \exp \left[-2\frac{\gamma}{m} (t - t_0) \right] \right) \right\} + \frac{\sigma^2}{\gamma^2} (t - t_0). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Usando uma notação compacta,

$$z = \exp \left[-\frac{\gamma}{m} \tau \right], \quad w = \exp \left[-\frac{\gamma}{m} (t - t_0) \right], \quad (5.20)$$

a covariância vale,

$$\begin{aligned} \langle r(t) r(t + \tau) \rangle &= r_0^2 + r_0 v_0 \frac{m}{\gamma} [2 - w(1 + z)] \\ &+ \left(\frac{m v_0}{\gamma} \right)^2 \{ 1 + w [z(1 - w) - 1] \} \\ &+ 2\sigma^2 \frac{m}{\gamma^3} \left[w(1 + z) - \frac{1}{2} z(1 + w^2) \right] + \frac{\sigma^2}{\gamma^2} (t - t_0). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Avaliem-se estes resultados:

- De acordo a Eq. (5.14), considerando que se passou um tempo muito grande de tal forma que $t_0 \rightarrow -\infty$, tem-se a solução estacionária. Como o nome deixa adivinhar uma solução estacionária não apresenta dependência temporal e por isso, em problemas estacionários podemos utilizar a propriedade de ergodicidade: média sobre amostras são equivalentes a médias no tempo. Assim, no estado estacionário a

correlação apenas dependerá da diferença entre tempos de observação, τ , e podemos por conveniência assumir $t = 0$, de tal forma que,

$$\begin{aligned} \langle v(t) v(t + \tau) \rangle_{es} &= \langle v(0) v(\tau) \rangle_{es} = \frac{\sigma^2}{2m\gamma} \exp \left[-\frac{\gamma}{m} \tau \right] \\ \langle v^2 \rangle_{es} &= \frac{\sigma^2}{2m\gamma}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

5.1.1. A Relação de Flutuação-Dissipação

Apesar deste sistema ser um sistema fora de equilíbrio, no seu sentido mais estreito, ele é sistematicamente visto como extensão natural de um sistema numa situação de ensemble canónico. Consequentemente, podemos entender que o sistema respeita o princípio de equipartição de energia no qual o valor médio da energia cinética tem relação directa com o temperatura T do banho térmico,

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_{es} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (5.23)$$

onde,

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T. \quad (5.24)$$

Esta equação estabelece uma relação clara entre magnitude das flutuações da componente aleatória da força de interacção da partícula com o banho térmico e a dissipação do sistema que ocorre por via do atrito, que não é mais do que a resultante instantânea da interacção entre a partícula Browniana e o banho. A Eq. (5.24) corresponde à **relação de flutuação-dissipação**. Mormente, a verificação de tal relação tem muitas vezes a relevância de indicar-nos que ambos os fenómenos têm a mesma origem.¹⁰ Quando tal acontece o reservatório é definido como interno e o tipo de energia que ele troca com o sistema é calor. Complementarmente, quando a relação de flutuação-dissipação não é verificada o reservatório diz-se externo. Geralmente os reservatórios externos são reservatórios de trabalho ou de informação.¹¹

- A Eq. (5.22) mostra o carácter não estacionário da observável posição, cuja co-variância depende não só do intervalo de tempo entre as duas posições, como do

¹⁰ A condição de que a partícula focal deve ter massa muito superior às partículas do banho pode ser relaxada. Nesse caso o ruído branco pode tornar-se numa (muito) má aproximação, sendo mais adequada a utilização de ruídos coloridos. Para que o reservatório continue a ser interno, a dissipação também deverá ser alterada apresentando um núcleo de memória: $-\gamma v(t) \rightarrow -\int_{t_0}^t \gamma \exp[-\alpha(t-t')] v(t') dt'$, em que o espectro das flutuações será igual ao espectro da dissipação.

¹¹ Relembre-se que trabalho e calor são formas de energia, sendo a primeira vista como uma forma útil de energia. Quanto à informação, esta é medida através da entropia, quantidade que podemos relacionar com o calor através do Princípio de Clausius.

menor valor do tempo. Para $\tau = 0$, tem-se a descrição da evolução da variância da posição que cresce linearmente como o tempo,

$$\sigma_r^2(t) \equiv \langle r^2(t) \rangle - \langle r(t) \rangle^2 = \frac{\sigma_r^2}{\gamma^2} (t - t_0). \quad (5.25)$$

O crescimento linear com o tempo da variância da posição é precisamente a qualidade que caracteriza o movimento Browniano,

$$\sigma_r^2(t) = D(t - t_0),$$

a partir da qual é possível encontrar uma relação entre a difusão no sistema e a dissipação,

$$D\gamma = 2k_B T. \quad (5.26)$$

- Prosseguindo o cálculo dos momentos (ou dos cumulantes) chegar-se-á à distribuição conjunta que vem dada por uma Gaussiana. Isto é, a distribuição de probabilidade será dada por,

$$p(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(t - t_0)}} \exp\left[-\frac{(r(t) - r_0)^2}{2D(t - t_0)}\right]. \quad (5.27)$$

quando se assume a condição $p(r, t_0 | r_0, t_0) = \delta(r - r_0)$, a Eq. (5.27) corresponde a um caso particular da Equação de Fokker-Planck que é uma equação de difusão;

$$\frac{\partial p(r, t_0 | r_0, t_0)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(r, t_0 | r_0, t_0)}{\partial r^2}.$$

- Prosseguindo o cálculo dos momentos da velocidade verifica-se que esta também segue uma distribuição Gaussiana com valor médio pela Eq. (5.9) e variância dada por Eq. (5.14).
- Poderíamos calcular a covariância entre a posição, mas no estado estacionário esta valerá zero. Não é difícil interpretar esse resultado. Até o sistema entre numa situação estacionária, i.e., durante o transiente, ele é conduzido para a situação óptima, a partir daí o sistema passa a oscilar em torno dessa situação óptima se existe reversibilidade qualquer velocidade pode estar associada a qualquer posição. Caso contrário estaríamos ainda numa situação orientada e por conseguinte fora da estacionaridade.

Intermezzo: Embora este esteja longe de pretender ser um curso de processos estocásticos, indica-se que a Equação de Fokker-Planck (EFP) representa a evolução do sistema no espaço de probabilidades e é uma equação determinista. Na realidade é um caso especial da equação mestra para aquilo que no jargão probabilista é designado por transições contínuas. Apesar de equivocadamente se assumir muitas vezes como uma equação para a função de densidade de probabilidade, a EFP descreve o comportamento da probabilidade conjunta; somente após imposição de uma condição inicial é possível obter a equação de evolução da função densidade

de probabilidade. Assim, calculando a transformada de Fourier, $\tilde{p}(\mathbf{k}, t, x_0, \tau)$, da probabilidade conjunta temos,

$$\begin{aligned} p(x, t + \tau | x', t) &\equiv \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x_0)} \tilde{p}(\mathbf{k}, t, x', \tau) d\mathbf{k}, \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x')} \left[\int e^{i\mathbf{k}(x-x_0)} p(x, t + \tau | x', t) dx \right] d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x')} + \\ &\quad + \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int (x-x')^n p(x, t + \tau | x', t) dx \right] d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x')} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\mathbf{k})^n}{n!} M_n(x', t, \tau) \right] d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Usando a propriedade $\frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(r-r')} (i\mathbf{k})^n d\mathbf{k} = (-1)^n \frac{\partial^n \delta(r-r')}{\partial r^n}$ e o facto de $\delta(r-r') f(r') = \delta(x-x') f(x)$ para escrever,

$$\begin{aligned} p(x, t + \tau | x', t) &\equiv \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x_0)} \tilde{p}(\mathbf{k}, t, x', \tau) d\mathbf{k}, \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x')} \left[\int e^{i\mathbf{k}(x-x_0)} p(x, t + \tau | x', t) dx \right] d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}(x-x')} + \\ &\quad \times \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int (x-x')^n p(x, t + \tau | x', t) dx \right] d\mathbf{k} \\ &= \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} M_n(x, t, \tau) \right] \delta(x-x'). \end{aligned}$$

Finalmente, lembrando que $p(x, t + \tau) = \int p(x, t + \tau | x', t) p(x, t) dx'$ e definindo $D_n(x, t) = \tau^{-1} \lim_{\tau \rightarrow 0} M_n(x, t, \tau)$ temos que até segunda ordem (que é exacta quando o processo tem natureza gaussiana) a Equação de Fokker-Planck,

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial [D_1(x, t) p(x, t)]}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 [D_2(x, t) p(x, t)]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J_p(x, t)}{\partial x} &= 0. \end{aligned}$$

A quantidade $J_p(x, t)$ é a corrente de probabilidade. Como nós não estamos a destruir nem a criar partículas, se inspecionarmos todo o espaço deveremos ter a probabilidade $P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, t) dx = 1 = \text{const}$, o que implica $dP(t)/dt = 0$. As quantidades M_n e D_n são os denominados momentos e coeficientes de Kramers-Moyal que podem ser determinados através da dinâmica estocástica permitindo a ligação entre o espaço das observáveis. Em qualquer livro de processos estocásticos se pode encontrar que $D_1(x, t) = a(x, t)$ e $D_2(x, t) = [b(x, t)]^2$ que podemos deixar como exercício.

5.2. Comportamento termostático do sistema Browniano

Analisar-se então o comportamento do sistema no que diz respeito ao comportamento de quantidades relacionadas com

calor e energia. Pela Equação de Langevin, têm-se caracterizadas duas forças; a força dissipativa *à la* Stokes,

$$f_{\text{dis}}(t) = -\gamma v(t), \quad (5.28)$$

e uma força que represente injeção de energia(calor) no sistema e que garanta a existência de uma dinâmica estocástica (difusiva),

$$f_{\text{inj}}(t) = \sigma \xi(t). \quad (5.29)$$

Preste-se atenção que $f_{\text{dis}}(t)$ é ímpar por inversão temporal, logo esta associada a um processo irreversível (como é o processo de dissipação) e surge naturalmente pelas considerações de granulamento grosso que fazemos sistema (granulamento grosso \Rightarrow perda de informação \Rightarrow aumento da entropia)

A variação de energia do sistema — neste caso apenas energia cinética, K , pois a partícula não se encontra sujeita a qualquer potencial — entre os instantes de tempo $t = t_0$ e $t = \theta$, corresponde ao trabalho realizado por estas duas forças, que definem dois fluxos de energia, que como o reservatório é interno são dois fluxos de calor,

$$\begin{aligned} \Delta K(\theta) &= \int_{t_0}^{\theta} [-\gamma v(t)] v(t) dt + \int_{t_0}^{\theta} [\sigma \xi(t)] v(t) dt \\ &= J_{\text{dis}}(\theta) + J_{\text{inj}}(\theta). \end{aligned} \quad (5.30)$$

As duas quantidades J são obviamente estocásticas, e por conseguinte são devidamente caracterizadas pelos seus momentos estatísticos (ou cumulantes). Olhe-se primeiramente o caso do fluxo de calor que é dissipado assumindo $t_0 = 0$ e para esse instante de tempo $v_0 = 0$ e $r_0 = 0$.

$$\begin{aligned} J_{\text{dis}}(\theta) &= -\gamma \int_{t_0}^{\theta} v(t) v(t) dt \\ &= -\left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \gamma \int_0^{\theta} \int_0^t \int_0^t \exp \\ &\quad \left[-\frac{\gamma}{m}(t-t') - \frac{\gamma}{m}(t-s') \right] dW_{t'} dW_{s'} dt. \end{aligned}$$

Calculando a média,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{dis}}(\theta) \rangle &= -\left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \gamma \int_0^{\theta} \int_0^t \int_0^t \exp \\ &\quad \left[-\frac{\gamma}{m}(t-t') - \frac{\gamma}{m}(t-s') \right] \\ &\quad \langle dW_{t'} dW_{s'} \rangle dt \\ &= -\left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \gamma \int_0^{\theta} \int_0^t \exp \left[-2\frac{\gamma}{m}(t-t') \right] dt' dt \\ &= -\left(\frac{\sigma}{m}\right)^2 \gamma \left[\frac{m}{2\gamma} \theta + \frac{m^2}{4\gamma^2} \left(\exp \left[-2\frac{\gamma}{m} \theta \right] - 1 \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} k_B T - \frac{1}{2} k_B T e^{-2\frac{\gamma}{m} \theta} - \frac{\gamma k_B T}{m} \theta. \end{aligned} \quad (5.31)$$

O mesmo pode ser feito para a parte injectada, originando,

$$J_{\text{inj}}(\theta) = \sigma \int_{t_0}^{\theta} \xi(t) v(t) dt \quad (5.32)$$

$$= \frac{\sigma^2}{m} \int_0^{\theta} \int_0^t \exp \left[-\frac{\gamma}{m}(t-t') \right] dW_{t'} \xi(t) dt,$$

para as médias,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{inj}}(\theta) \rangle &= \frac{\sigma^2}{m} \int_0^{\theta} \int_0^t \exp \left[-\frac{\gamma}{m}(t-t') \right] \langle dW_{t'} dW_t \rangle \\ &= \frac{\sigma^2}{m} \int_0^{\theta} \int_0^t \exp \left[-\frac{\gamma}{m}(t-t') \right] \delta(t'-t) dt' dt. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Note que, por conta da Delta de Dirac, o integral é apenas válido no limite da integração em dt' ; logo, por definição esse integral valerá $\frac{1}{2}$,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{inj}}(\theta) \rangle &= \frac{\sigma^2}{m} \frac{1}{2} \theta \\ &= \frac{\gamma k_B T}{m} \theta. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Adicionando as duas contribuições,

$$\langle K(\theta) \rangle = \frac{1}{2} k_B T - \frac{1}{2} k_B T e^{-2\frac{\gamma}{m} \theta} - \frac{\gamma k_B T}{m} \theta + \frac{\gamma k_B T}{m} \theta. \quad (5.35)$$

$$= \frac{1}{2} k_B T \left[1 - e^{-2\frac{\gamma}{m} \theta} \right]. \quad (5.36)$$

Olhemos mais atentamente para os resultados anteriores:

- Para um tempo muito maior do que m/γ , que assumimos como a escala típica de relaxação do sistema, o sistema apresentará uma energia igual a $\frac{1}{2} k_B T$, tal como já calculado na situação estacionária. No entanto, ao contrário do que seria expectável esse valor de energia vem pela contribuição dissipativa;
- após o transiente, o sistema continua a dissipar e a receber calor a uma taxa média $\frac{\gamma k_B T}{m}$. Relembrando que uma energia por unidade de tempo corresponde a uma potência, temos que o valor $\frac{\gamma k_B T}{m}$ corresponde às potências médias (dissipada e injectadas) no estado estacionário;
- o sistema produz e dissipa calor *ad eternum*. Podemos associar cada um desses calores dissipado/injectado a entropias,

$$S_{\text{inj}}^T(\theta) \equiv \frac{1}{T} J_{\text{inj}}(\theta) \quad (5.37)$$

$$S_{\text{dis}}^T(\theta) \equiv \frac{1}{T} J_{\text{dis}}(\theta)$$

de tal forma que,

$$\lim_{\theta \gg m/\gamma} \langle S_{\text{inj}}^T(\theta) \rangle = -\langle S_{\text{dis}}^T(\theta) \rangle = \frac{\gamma k_B}{m} \theta. \quad (5.38)$$

Ou seja, o atingimento de um estado estacionário,

$$d\mathcal{S}^T(\theta)/d\theta \equiv d\langle S_{\text{inj}}^T(\theta) \rangle/d\theta + d\langle S_{\text{dis}}^T(\theta) \rangle/d\theta = 0, \quad (5.39)$$

Se na variável da velocidade a distribuição de probabilidade atinge um estado estacionário, o mesmo não acontece com a posição já que a partícula difunde-se sendo a sua distribuição não-estacionária. Com a distribuição da posição dependente do tempo, a entropia de informação de Shannon, é também dependente do tempo,

$$S_x(\theta) = -k_B \int w(x, \theta) S_x(x, \theta) dx, \quad (5.40)$$

tal que,

$$\frac{dS_x(\theta)}{d\theta} = \frac{k_B}{2\theta}. \quad (5.41)$$

As entropias $\mathcal{S}^T(\theta)$ e $S_x(\theta)$ tem caracteres completamente diferentes: se a entropia $\mathcal{S}^T(\theta)$ se relaciona com fluxos de calor (como fica demonstrado pela sua natureza térmica) a entropia $S_x(\theta)$ tem uma natureza convectiva e totalmente interínseca relacionada com o movimento da partícula e a respectiva corrente ficando demonstrada a sobreposição indicada pelas Eqs. (3.27) e (3.27). Por não estar directamente relacionada com trocas de calor podemos considerar S_x como *entropia adiabática*. Ao confinar-se a partícula através de um potencial¹² é possível obter-se uma solução completamente estacionária em que a criação de entropia é nula. Noutras palavras, o trabalho feito por essa força até tempo θ — que é um fluxo de energia — corresponde ao integral $\int_0^\theta \langle x(t) v(t) \rangle dt$ que dará um termo constante e termos que decaem exponencialmente com θ , não originando por isso criação de entropia diatérmica. No entanto, o potencial gera um termo de entropia convectiva adiabática, $S'_x(\theta)$, que anulará $S_x(\theta)$ para tempos grandes.

5.2.1. Flutuações de calor

Qualquer quantidade estatística tem necessariamente flutuações e por conseguinte está relacionada com uma distribuição de probabilidade. Usando as definições apresentadas nas Eqs. (5.28) e (5.29), é possível definir-se equações diferenciais estocásticas para essas variáveis, estipular a respectiva Equação de Fokker-Planck e encontrar a distribuição de probabilidades. No nosso caso, prosseguiremos o tratamento do problema no espaço das observáveis que é absolutamente equivalente (e igualmente trabalhoso).

Já vimos que atingido o estado estacionário por parte do sistema, existe produção média de calor dissipado e injectado de forma equivalente. No entanto, a condição de estacionariedade não tem qualquer relação com as flutuações das duas quantidades, ou seja, desde que se garanta a igualdade das médias a equivalência ou não das flutuações é irrelevante, ou

seja desde que a produção de entropia fosse a mesma. Mas como é de facto o comportamento estatístico do sistema?

Calculemos então as flutuações de calor, ou seja, determine-se,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{dis}}^2(\theta) \rangle &= \gamma^2 \int_0^\theta \int_0^\theta \langle v(t) v(t) v(s) v(s) \rangle dt ds \\ &= \gamma^2 \left(\frac{\sigma}{m}\right)^4 \int_0^\theta \int_0^\theta \int_0^t \int_0^t \int_0^t \int_0^t \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-t') + (t-t'')\}\right] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-s') + (t-s'')\}\right] \\ &\quad \times \langle dW_{t'} dW_{t''} dW_{s'} dW_{s''} \rangle dt ds. \end{aligned} \quad (5.42)$$

para o fluxo dissipado, e,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{inj}}^2(\theta) \rangle &= \sigma^2 \int_0^\theta \int_0^\theta \langle \xi(t) v(t) \xi(s) v(s) \rangle dt ds \\ &= \frac{\sigma^2}{m} \int_0^\theta \int_0^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-t') + (t-s')\}\right] \\ &\quad \times \xi(s) \xi(t) dW_{t'} dW_{s'} dt ds, \end{aligned} \quad (5.43)$$

para o fluxo injectado, respectivamente. Estas equações podem ser organizadas de uma forma mais interessante. Isto é,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{dis}}^2(\theta) \rangle &= \gamma^2 \left(\frac{\sigma}{m}\right)^4 \int_0^\theta \int_0^\theta \int_0^t \int_0^t \int_0^t \int_0^t \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-t') + (t-t'')\}\right] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-s') + (t-s'')\}\right] \\ &\quad \langle \xi(t') \xi(t'') \xi(s') \xi(s'') \rangle dt' dt'' ds' ds'' dt ds, \end{aligned} \quad (5.44)$$

e,

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{inj}}^2(\theta) \rangle &= \frac{\sigma^2}{m} \int_0^\theta \int_0^\theta \int_0^t \int_0^s \exp\left[-\frac{\gamma}{m} \{(t-t') + (t-s')\}\right] \\ &\quad \times \langle \xi(s) \xi(t) \xi(t') \xi(s') \rangle dt' ds' dt ds. \end{aligned} \quad (5.45)$$

O cálculo das duas equações pode ser levado a cabo por aplicações do teorema de Isserlis-Wick que permite transformar as médias em produtos de médias de pares.

Tomando como exemplo o caso do segundo momento do fluxo injectado tem-se,

$$\begin{aligned} \langle \xi(s) \xi(t) \xi(t') \xi(s') \rangle &= \langle \xi(s) \xi(t) \rangle \langle \xi(t') \xi(s') \rangle + \\ &\quad + \langle \xi(s) \xi(t') \rangle \langle \xi(t) \xi(s') \rangle + \langle \xi(s) \xi(s') \rangle \langle \xi(t) \xi(t') \rangle \\ &= \delta(s-t) \delta(s'-t') + \delta(t'-s) \delta(s'-t) + \delta(s'-s) \delta(t'-t). \end{aligned} \quad (5.46)$$

Levando então a cabo as contas nas quais se tem em atenção os limites de integração chega-se, no limite em que $\theta \gg m/\gamma$ à expressão,

$$\langle J_{\text{inj}}^2(\theta) \rangle = \langle J_{\text{dis}}^2(\theta) \rangle = 2 \frac{\gamma}{m} (k_B T)^2 \theta + \left(\frac{\gamma}{m} k_B T \theta\right)^2. \quad (5.47)$$

¹² Isso pode acontecer de forma rudimentar, e.g., considerando que a partícula é ligada a um material perfeitamente elástico ou — como acontece em sistemas nanométricos — através de uma armadilha óptica.

ou numa linguagem extensiva, de cumulantes,

$$\langle J_{\text{inj}}^2(\theta) \rangle_c = \langle J_{\text{dis}}^2(\theta) \rangle_c = 2 \frac{\gamma}{m} (k_B T)^2 \theta. \quad (5.48)$$

Note que os cumulantes são as quantidades físicas por natureza que devem ser extensivas de forma a respeitarem os princípios termodinâmicos instituídos por Carnot.

Da determinação da variância fica desde já sugerido que é altamente provável que os dois fluxos tenham a mesma distribuição. O cálculo apresentado pode ser prosseguido para momentos/cumulantes de ordem superior, *e.g.*,

$$\langle J_{\text{inj}}^3(\theta) \rangle_c = \langle J_{\text{dis}}^3(\theta) \rangle_c = 12 \frac{\gamma}{m} (k_B T)^3 \theta. \quad (5.49)$$

Por cálculos subsequentes verifica-se que a distribuição para tempos longos é de facto igual para os casos dissipado e injectado,

$$p_\theta(|J|) = \frac{1}{Z} \exp \left[- \frac{(|J| - \frac{\gamma}{m} k_B T \theta)^2}{4 k_B T |J|} \right], \quad (J > 0). \quad (5.50)$$

Note que esta distribuição parece, mas não é uma Gaussiana, já que tem um termo dependente do fluxo no denominador do argumento!

5.3. Distribuição de potência

Como já dissemos, se a quantidade J representa a quantidade de calor, a sua derivada temporal corresponde a uma potência. De acordo, temos a potência dissipada,

$$\begin{aligned} j_{\text{dis}}(t) &\equiv \frac{dJ_{\text{dis}}}{dt} \\ &= -\gamma [v(t)]^2, \end{aligned} \quad (5.51)$$

que é não-positiva por definição, e a potência injectada,

$$\begin{aligned} j_{\text{inj}}(t) &\equiv \frac{dJ_{\text{inj}}}{dt} \\ &= \sigma \xi(t) v(t), \end{aligned} \quad (5.52)$$

que pode assumir qualquer valor real. Contudo, vimos já que no longo curso o fluxo total injectado é positivo. Se tal pode à primeira vista parecer inesperado, a realidade é que a não-negatividade de J_{inj} está relacionada com a não-positividade de J_{dis} de forma a que a condição de estado estacionário seja garantida.

Claramente as potências j_{inj} e j_{dis} são estocásticas; por conseguinte, as duas quantidades também são descritas por distribuições de probabilidade que não têm qualquer razão para serem iguais a Eq. (5.50). Basta ter em conta o domínio de valores das duas quantidades.

Na situação estacionária, a distribuição de j_{dis} é calculada sem muita dificuldade por aplicação da lei da conservação da medida. A potência dissipada nada mais é do que uma simples modificação da varíavel,

$$p(j_{\text{dis}}) dj_{\text{dis}} = p(v) dv. \quad (5.53)$$

Após breve álgebra,

$$p(|j_{\text{dis}}|) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\gamma T}} \exp \left[- \frac{m}{2\gamma T} |j_{\text{dis}}| \right], \quad j_{\text{dis}} > 0. \quad (5.54)$$

que tem a mesma forma de uma distribuição χ^2 .

No caso da potência injectada a conta já não é tão simples. Caso a velocidade fosse independente do valor do ruído a solução passaria por calcular a distribuição da forma seguinte,

$$p(|j_{\text{dis}}|) = \int \int p(f_{\text{inj}}) p(v) \delta(j_{\text{inj}} - v f_{\text{inj}}) dv df_{\text{inj}}. \quad (5.55)$$

Contudo, a velocidade e o ruído não são descorrelacionados, consequentemente no caso estacionário.

$$\begin{aligned} v(t+\tau) [\sigma \xi(t)] &= \frac{\sigma^2}{m} \exp \left[- \frac{\gamma}{m} \tau \right] \int_{t_0}^{t+\tau} \\ &\exp \left[- \frac{\gamma}{m} (t-t') \right] \xi(t) \xi(t') dt'. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Aplicando médias,

$$\begin{aligned} C_{fv}(\tau) &\equiv \langle f_{\text{inj}}(t) v(t+\tau) \rangle_c = \frac{\sigma^2}{m} + \\ &\exp \left[- \frac{\gamma}{m} \tau \right] \int_{t_0}^t \exp \left[- \frac{\gamma}{m} (t-t') \right] \delta(t'-t) dt' \\ &= \frac{1}{2} \frac{2\gamma k_B T}{m} \exp \left[- \frac{\gamma}{m} \tau \right] = \frac{\gamma k_B T}{m} \exp \left[- \frac{\gamma}{m} \tau \right] \Theta[\tau]. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Quando τ é negativo, o valor da correlação será obrigatoriamente nulo já que ξ não dependerá de nada (nem de si). Além do mais note que o valor da correlação é precisamente o valor da potência média.

Pode então levar-se a cabo o seguinte cenário; a velocidade será proporcional à velocidade mais um "erro", η , distribuído de forma gaussiana com a mesma largura da velocidade,

$$v = \underset{(\equiv f_{\text{inj}})}{c \xi} + \rho \eta, \quad (5.58)$$

onde,

$$\begin{aligned} c &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{C_{fv}(\tau)}{\hat{\sigma}^2}, & \hat{\sigma}^2 &= \lim_{\tau \rightarrow 0} 2\gamma T \delta(\tau), & + \\ \rho &= \sqrt{1 - \frac{m c^2}{T \hat{\sigma}^2}}, & \langle \eta^2 \rangle_c &= \omega^2 = \frac{T}{m}. \end{aligned} \quad (5.59)$$

Vem então que a distribuição de potência injectada será igual a,

$$p(j_{\text{inj}}) = \int \int p(\xi) p(\eta) \delta(j_{\text{inj}} - \sigma v \xi) \delta(v - c \xi - \rho \eta) d\xi d\eta. \quad (5.60)$$

O cálculo revela então que a potência injectada,

$$p(j_{\text{inj}}) = \frac{2c}{\pi \rho \hat{\sigma} \omega} \exp \left[\frac{c}{\rho^2 \omega^2} j_{\text{inj}} \right] K_0 \left[\frac{\sqrt{c^2 + \rho^2 \omega^2}}{\rho^2 \omega^2 \hat{\sigma}} |j_{\text{inj}}| \right], \quad (5.61)$$

onde K_0 [] corresponde à função de Bessel de segunda ordem, que decai exponencialmente. Esta parte da função é totalmente simétrica, porém reside o factor exponencial que é dependente do sinal da potência.

Façamos então um apanhado da situação: o nosso sistema atinge um estado estacionário para o qual a troca e produção de entropia deverão equivaler-se, ou em termos de fluxos $\langle J_{\text{inj}}(\theta) \rangle = \langle J_{\text{dis}}(\theta) \rangle$. Desta forma a simetria temporal que caracteriza um estado estacionário é preservada. Já se viu que a potência dissipada é sempre negativa, mas a potência injectada poderá assumir qualquer valor real; mais, as duas distribuições não serão iguais. Daí que nos possamos perguntar: *quanto poderá existir de potência negativa injectada por comparação com um mesmo valor positivo de tal forma que em média continuemos a ter, para tempo grande, $\langle j_{\text{inj}}(\theta) \rangle + \langle j_{\text{dis}}(\theta) \rangle = 0$?* Uma forma de avaliar esta anti-simetria é através do cálculo da razão das distribuições de $\pm j_{\text{inj}}$. Assim, no estado estacionário,

$$\frac{p(|j_{\text{inj}}|)}{p(-|j_{\text{inj}}|)} = \exp\left[2\frac{c}{f^2\omega^2}|j_{\text{inj}}|\right]. \quad (5.62)$$

Concluamos a descrição deste caso com duas observações:

- É importante ter em mente que a potência dissipada é uma quantidade proporcional a $\xi(t)$, logo tem uma estatística singular tal como transparece das definições na Eq. (5.59), i.e., $\langle j_{\text{inj}}^2 \rangle_c \sim \lim_{\tau \rightarrow 0} \delta(\tau)$.
- No limite em que $\rho = 0$ — equivalente a uma relação unívoca entre a velocidade e a força estocástica η , a integração dá a mesma forma que a distribuição da potência dissipada j_{dis} ,

$$p(j_{\text{inj}}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\gamma T j_{\text{inj}}}} \exp\left[-\frac{m}{2\gamma T} j_{\text{inj}}\right], \quad (5.63)$$

e a relação de flutuação não teria sentido.

A Eq. (5.62) permite-nos avaliar a razão entre a probabilidade de um aumento ou diminuição de entropia do sistema que se encontra num estado de não-equilíbrio.¹³ Relações deste tipo são conhecidas por **relações de flutuação** e têm um papel crucial na termodinâmica moderna e subsequente caracterização de sistemas fora do equilíbrio. Na secção seguinte abordaremos com mais detalhe este tipo de relações.

6. RELAÇÕES DE FLUTUAÇÃO

Fizemos já menção ao facto de as flutuações de relação serem uma forma de quantificar a relação entre aumento e a diminuição de entropia num sistema. No caso descrito pela Eq. (5.62) essa análise é feita ao longo de uma mesma trajectória realizada pelo sistema (no nosso caso a partícula). Isto traz-nos novamente à segunda lei da termodinâmica,

mais precisamente à discussão sobre conciliação entre a irreversibilidade macroscópica com a reversibilidade microscópica. Como sabemos, a evolução dinâmica dos elementos consituíntes de um sistema segue uma lei de reversão temporal tal que ao fazer-se evoluir o filme em sentido reverso implica, nomeadamente: uma troca de sinal no tempo leva a um troca de sinal na velocidade e a preservação do sinal da posição. Assim sendo, suponhamos que uma dada partícula, tem num instante de tempo $t = 0$ posição e velocidade definidas por $x(0)$ e $v(0)$, evolui de acordo com um protocolo específico, Ψ , [e.g., um termo no Hamiltoniano $\mathcal{H}(x, p, t)$ que podemos activar] até um tempo θ atingindo um estado de posição $x(\theta)$, velocidade $v(\theta)$. Se aplicarmos um operador de reversão temporal,

$$\hat{Q} \equiv \hat{T} Q, \quad (6.1)$$

tal que,¹

$$\begin{aligned} \hat{T} \underline{x}(\theta - t) &= \underline{x}(t) \\ \hat{T} \underline{v}(\theta - t) &= -\underline{v}(t) \\ \hat{T} \underline{\Psi}(\theta - t) &= \underline{\Psi}(t), \end{aligned} \quad (6.2)$$

deveria ser possível recuperar toda a trajectória com probabilidade 1 — nomeadamente, $\underline{x}(\theta) = \underline{x}(0)$ — por conta da natureza determinista das nossas equações. Nesse sentido, a observação de Lodschmidt é perfeitamente válida. No entanto, seria necessário termos o **conhecimento total e completo** de todas as equações de movimento para que fosse possível passar-se o filme em modo reverso e recuperar a equação inicial. Por exemplo, no caso da partícula Browniana, em vez de termos o movimento da nossa partícula (focal) dado pela equação de Langevin, necessitaríamos de ter a descrição completa do fenómeno, o que incluiria as equações de movimento do meio aquoso, o que levaria o número de equações para algo da ordem de várias vezes o número de Avogadro. Como já discutimos, existe uma parte dos eventos sobre os quais não temos interesse efectivo ou sobre os quais simplesmente não temos controlo. É com o intuito de ultrapassar esse obstáculo que recorremos a considerações estocásticas para que o objectivo principal — o de fazer uma descrição quantitativa do comportamento termoestatístico do nosso sistema² — seja sucedido. Noutras palavras, para conseguirmos tratar o problema que nos interessa pagamos o preço da perda de informação através do granulamento grosso³ de tal maneira que em último caso teríamos a perda da propriedade de reversibilidade.

Apesar dessa a perda de reversibilidade parecer um facto incortornável, podemos colocar-nos a seguinte situação: Suponhamos que temos um *sistema tipo Langevin* (em que

¹ A setinha para a esquerda sob as observáveis indica que o tempo é considerado no sentido tradicional e vice-versa.

² Ou numa linguagem de Carnot, o nosso *working body*.

³ Perda de informação essa que se vai alastrando com o decorrer do tempo e que relaciona com o aumento de entropia.

¹³ $j = J/\theta \implies j = ST/\theta$

parte dos termos colocamos em forma estocástica) que iniciou com determinadas condições. Entretanto, por aplicação do protocolo fazemos o sistema a evoluir durante um determinado tempo θ fazendo-o atingir um determinado estado $\underline{Q}(\theta)$, tendo para tal realizado uma certa trajectória $\left\{ \underline{Q} \right\}$. Nesse instante, revertemos o nosso protocolo fazendo o sistema evoluir reversamente; se o sistema é determinista, *ergo*, totalmente conhecido por nós, ele voltará ao estado inicial de certeza seguindo a trajectória reversa $\left\{ \overleftarrow{Q} \right\}$ tal como já o discutimos. Porém, havendo um desconhecimento parcial do comportamento microscópico do sistema, essa probabilidade é diferente de 1, mas não é necessariamente igual a zero!⁴ A questão a colocar é então a seguinte: **Qual a probabilidade de (o Universo conjugar a nosso favor) e por aplicação reversa do protocolo de evolução sermos capazes de percorrer a trajectória reversa?** Essa avaliação é feita por meio de uma relação de flutuação.

Para tal vamos voltar à nossa Equação de Langevin e modificá-la ligeiramente. Isto é, vamos considerar que o parâmetro σ passa a ser uma variável que se encontra ligada ao protocolo do sistema. Desta maneira partimos de uma dada distribuição de probabilidade, $p_i(O)$, e atingiremos uma outra forma final para $p_f(O)$.

Sendo que σ^2 está ligado com a temperatura, podemos supor que aplicando um protocolo tal que vamos alterando a temperatura do meio de maneira pré-estabelecida e ao longo de um determinado tempo θ . No tratamento apresentado, consideraremos o intervalo de tempo θ fatiado em N segmentos tal que no limite podemos considerar $N \rightarrow \infty$ e o intervalo de tempo entre $\delta t = \theta/N \rightarrow dt$. Além do mais, no intervalo de tempo δt é possível considerar σ um parâmetro. Ou seja, temos um sistema completamente fora de equilíbrio que é possível de ser considerado em contacto com um reservatório a temperatura T_i em cada intervalo de tempo e a cada um desses instantes ele entra em equilíbrio. Olhando a evolução do sistema num intervalo de tempo entre os instantes $(i-1)\delta t$ e $i\delta t$. Levando em conta os nossos resultados, nomeadamente Eqs. (5.9) e (5.14),⁵ a densidade de probabilidade de termos um valor $v(i\delta t)$ dado que no sistema evolui de um valor $v((i-1)\delta t)$ é dada por,⁶

$$\begin{aligned} \underline{p}_{\rightarrow}(v(i\delta t) | v((i-1)\delta t)) = & \\ & \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{k_B T(i\delta t)}{m} \{1 - \exp[-2\frac{\gamma}{m}\delta t]\}}} \\ & \times \exp\left[-\frac{\left\{v(i\delta t) - v((i-1)\delta t) \exp[-\frac{\gamma}{m}\delta t]\right\}^2}{2 \frac{k_B T(i\delta t)}{m} \{1 - \exp[-2\frac{\gamma}{m}\delta t]\}}\right], \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde utilizamos a relação de flutuação-dissipação Eq. (5.24).

A Equação de Langevin é um processo estocástico cuja evolução apenas depende do valor no instante imediatamente anterior, essa propriedade é aquela que caracteriza um processo Markoviano que probabilisticamente se define através da chamada cadeia de Markov, de tal forma que,

$$\underline{p}_{\rightarrow}(v(\theta), \dots | v(0)) \equiv \prod_{i=1}^N \underline{p}_{\rightarrow}(v(i\delta t) | v((i-1)\delta t)). \quad (6.4)$$

Se assumirmos agora a inversão temporal podemos também a probabilidade de termos a cadeia reversa,

$$\begin{aligned} \underline{p}_{\leftarrow}(v(\theta), \dots | v(0)) = \underline{p}_{\leftarrow}(-v(0), \dots | -v(\theta)) \equiv \\ + \prod_{i=1}^N \underline{p}_{\leftarrow}(-v((i-1)\delta t) | -v(i\delta t)). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Podemos então calcular-se a relação de flutuação,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}_{\rightarrow}(v(\theta), \dots | v(0))}{\underline{p}_{\leftarrow}(v(\theta), \dots | v(0))} = \sum_{i=1}^N \ln \left\{ \underline{p}_{\rightarrow}(v(i\delta t) | v((i-1)\delta t)) - \right. \\ \left. + \underline{p}_{\leftarrow}(-v((i-1)\delta t) | -v(i\delta t)) \right\}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Como δt deve ser pequeno,⁷ podemos expandir as exponenciais oriundas da Eq. (6.3) até primeira ordem donde se retira,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}_{\rightarrow}(v(\theta), \dots | v(0))}{\underline{p}_{\leftarrow}(v(\theta), \dots | v(0))} = - \sum_{i=1}^N \frac{m}{2k_B T(i\delta t)} \\ \times \left[v(i\delta t)^2 - v((i-1)\delta t)^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Na equação anterior não é difícil identificar o somatório como sendo a diferença de energia cinética no infinitésimo de tempo. Anteriormente, já vimos que a variação de energia no sistema é causada exclusivamente pelo fluxos dissipado e injectado. Por intermédio das definições expressas nas Eqs. (5.37) e (5.39) temos então,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}_{\rightarrow}(v(\theta), \dots | v(0))}{\underline{p}_{\leftarrow}(v(\theta), \dots | v(0))} = - \sum_{i=1}^N \frac{J(i\delta t) - J((i-1)\delta t)}{k_B T(i\delta t)} \\ = - \frac{1}{k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta S^T(i\delta t)}{k_B} = \frac{\Delta S_{\text{ext}}(\theta)}{k_B}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

onde $\Delta S_{\text{ext}}T$ representa a quantidade de calor transferida pelo meio, que vale $-\Delta S^T T$, onde $\Delta S^T T$ é a quantidade de calor recebida pelo sistema.

Porém, a nossa conta não se encerra aqui. Note-se que $\underline{p}_{\rightarrow}(v(\theta), \dots | v(0))$ não representa a probabilidade de uma dada cadeia (neste caso trajectória); falta amarrar a ponta inicial em ambas as trajectórias através da distribuição de partida, $p(v(\theta), \dots, v(0)) = p(v(\theta), \dots | v(0)) p_i(v(0))$. Devemos lembrar que a distribuição de partida na trajectória

⁴ Por exemplo, a probabilidade de fazer uma chave vencedora na *mega sena* por sorteio aleatório vale $1/C_{60,6} = (50063860)^{-1} \neq 0$.

⁵ Neste caso, o instante inicial anteriormente definido por 0 passa a ser $[i-1]\delta t$.

⁶ Esta função corresponde ao propagador que é a solução da Equação de Fokker-Planck. Mais detalhes podem ser encontrados no livro de C. W. Gardiner.

⁷ Lembre-se que procuramos definir uma abordagem de limite diferencial.

reversa deverá corresponder à distribuição de chegada da trajectória para a frente, ou seja,

$$\underline{p}_f(v(\theta)) = \underline{p}_i(v(0)). \quad (6.9)$$

Daqui temos que,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}_f(v(0))}{\underline{p}_f(v(\theta))} &= \ln \underline{p}_i(v(0)) - \ln \underline{p}_f(v(\theta)), \\ &= \frac{\Delta S_v(\theta)}{k_B}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

onde utilizámos a Eq. (5.40). Tal como acontece com a $S_x(\theta)$ que calculámos no caso do movimento Browniano a variação ΔS_v não tem relação directa (térmica) com a interacção entre o reservatório e o sistema, é uma entropia adiabática que resulta da aplicação do protocolo e pode assim olhar-se como uma variação de natureza interna.

Lembrando que por questões de simplicidade estamos apenas concentrados na observável velocidade, podemos então verificar que a relação entre a trajectória e a sua contraparte reversa corresponde à variação total de entropia,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))}{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))} &= \frac{1}{k_B} (\Delta S_{\text{ext}}(\theta) + \Delta S_v(\theta)) \\ &= \frac{\Delta S_{\text{total}}(\theta)}{k_B}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

6.1. Revendo a Segunda Lei da Termodinâmica

Como já foi possível depreender, nomeadamente através das Eqs. (5.37) e (5.50), a variação ΔS corresponde a uma quantidade estocástica dependente da trajectória. Consequentemente, podemos pensar na sua caracterização estatística, mais precisamente através da sua distribuição de probabilidade $L(\Delta S_{\text{total}})$. Para tal, a relação de flutuação Eq. (6.11) é-nos de extrema valia, pois permite definir de forma prática a função característica,

$$\mathcal{M}_S(\alpha) \equiv \langle \exp[\alpha S] \rangle = \int L(S) \exp[\alpha S] dS. \quad (6.12)$$

Pela Eq. (6.11) vemos que,

$$\exp \left[\frac{\Delta S_{\text{total}}(\theta)}{k_B} \right] = \frac{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))}{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))}. \quad (6.13)$$

A ponderação sobre os valores de entropia feita pela distribuição $L(S)$ na variável entropia, terá como contraparte do lado direito a ponderação feita pela probabilidade da trajectória respectiva,⁸ $\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))$. Por razões

⁸ Não é difícil compreender que valores de entropia diferentes implicam a geração de trajectórias diferentes. Essa diferença pode surgir na definição da trajectória ou no estado final.

de extrema simplificação é no entanto mais fácil calcular a função geradora para $-\Delta S_{\text{total}}$. Assim temos,

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[-\frac{\Delta S_{\text{total}}(\theta)}{k_B} \right] \right\rangle &= \int \dots \int \underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0)) + \\ &\times \frac{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))}{\underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0))} dv(\theta) \dots dv(0) \\ &= \int \underline{p}_f(v(\theta), \dots, v(0)) dv(\theta) \dots dv(0) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (6.14)$$

Daqui podemos ligar os nossos cálculos probabilísticos com o Princípio de Clausius através da desigualdade de Jensen,

$$\left\langle \exp \left[-\frac{\Delta S_{\text{total}}(\theta)}{k_B} \right] \right\rangle \geq \exp \left[-\frac{\langle \Delta S_{\text{total}}(\theta) \rangle}{k_B} \right], \quad (6.15)$$

donde,

$$\langle \Delta S_{\text{total}}(\theta) \rangle = \Delta S_{\text{total}}(\theta) \geq 0. \quad (6.16)$$

Recuperamos assim o princípio de não-decrescimento da entropia total, mas tal como referido na primeira parte do texto, esta propriedade surge como descrição do comportamento médio de um sistema. Num ensemble de \mathcal{N} cópias equivalentes de um sistema no qual aplicamos o mesmo protocolo Ψ entre um tempo $t_0 = 0$ e um instante final θ existirá um número de cópias para as quais $\Delta S_{\text{total}}(\theta) < 0$; no entanto, esse número diminuirá drasticamente com o aumento do número de constituintes do sistema levando em conta que o peso das flutuações cai como $1/\sqrt{N}$.

Noutras palavras, de acordo com as Eqs. (3.10) e (3.11),⁹ com o aumento do número de partículas as flutuações das quantidades termodinâmicas vão tornando-se cada vez mais irrelevantes e daí se tornar perfeitamente aceitável a substituição da indicação de média pela indicação da observável *tout court*.

6.1.1. O Estado Estacionário

Como adenda, podemos ver que quando o nosso sistema se encontra num estado estacionário não existe produção global de entropia (embora exista produção parcial como já demon-

⁹ Aqui consideramos as flutuações de temperatura como um sucedâneo de flutuações de calor que se relaciona com a entropia.

strámos) temos então,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{p}(v(\theta), \dots, v(0))}{\overline{p}(v(\theta), \dots, v(0))} &= 0 \\ \frac{\underline{p}(v(\theta), \dots, v(0)) \underline{p}_i(v(0))}{\overline{p}(v(\theta), \dots, v(0)) \overline{p}_f(v(\theta))} &= 1 \quad (6.17) \\ &\Downarrow \\ \underline{p}(v(\theta) | v(0)) \underline{p}_i(v(0)) &= \overline{p}(v(\theta) | v(0)) \overline{p}_f(v(\theta)). \end{aligned}$$

A relação estabelecida pela Eq. (6.17) é frequentemente confundida com a relação de balanço detalhado. Por isso vários comentários cabem a esse respeito; primeiramente, a relação de balanço detalhado,

$$p(O_i | O_j) p_{\text{eq}}(O_j) = p(O_j | O_i) p_{\text{eq}}(O_i) \quad (6.18)$$

é uma equação que estabelece a condição de equilíbrio do sistema. Nomeadamente, a Eq. (6.18) é exactamente a condição que emerge da equação mestra para anulamento da produção/troca de entropia de qualquer espécie, *i.e.*, $dS_i/dt = 0$ e $dS_{\text{total}}/dt = \sum_i dS_i/dt = 0$, que no mais se encontra relacionada com propriedades físicas do sistema. Isto significa que não existe qualquer acção sobre o sistema. Em segundo lugar, a condição de balanço detalhado não apresenta qualquer referência ao ordenamento temporal, *i.e.*, a alterações ocorridas no sistema não devem ter dependência no tempo. Dito de outra forma, a relação de balanço detalhado estabelece qual deve ser a relação entre todas as probabilidades de transição entre estados levando em conta a sua probabilidade de ocupação que seguem o peso de Boltzmann. **O que na realidade a Eq. (6.17) nos diz é que no estado estacionário as trajectórias devem ser equivalentes por reversão temporal. Tal propriedade é a assinatura de estado estacionário.**

Como já referimos, equações funcionalmente equivalentes às Eqs. (5.62) e (6.11) são ubíquas em termodinâmica moderna. Grande parte dessas relações de flutuação tem a forma da Eq. (5.62), *i.e.*, reflectem a razão entre as probabilidades de se medirem valores de O e $-O$ para uma variável termodinâmica numa dada trajectória definida por meio de uma variável $\{\mathbf{z}\}$. No exemplo da equação de Langevin que temos utilizado, $\{\mathbf{z}\}$ corresponde a $\{v(0), \dots, v(\theta)\}$. A probabilidade desta quantidade vale,

$$p(O)|_{\rightarrow} \equiv \langle \delta(x - O) \rangle|_{\rightarrow}; \quad (6.19)$$

aqui como na Eq. (6.14), a média sobre amostras corresponde a uma média sobre trajectórias,

$$p(O)|_{\rightarrow} = \int \underline{p}(z(0)) \underline{p}(z(\theta), \dots, z(0)) \delta(x(\{\mathbf{z}\}) - O) d\mathbf{z}. \quad (6.20)$$

Se $O = \Delta S_{\text{total}}$, é possível utilizar a relação de flutuação para as trajectórias. Impondo a condição de equivalência entre a condição inicial e a condição final da trajectória reversa.¹⁰

Pela Eq. (6.17), obtém-se então,

$$\frac{p(\Delta S_{\text{total}})|_{\rightarrow}}{p(-\Delta S_{\text{total}})|_{\leftarrow}} = \exp \left[\frac{\Delta S_{\text{total}}}{k_B} \right], \quad (6.21)$$

que conduz à função geradora Eq. (6.14).

6.2. A Relação de Crooks

Sob a premissa de que a trajectória por reversão nos deve conduzir ao equivalente da condição original, estamos no fundo a usar considerações equivalentes às condições de estacionaridade — em que a forma funcional da distribuição permanece constante — estabelecidas pela Eq. (6.17) e que nos garantem a equivalência de simetria temporal. Desta forma não é possível distinguir trajectórias para a frente no tempo de trajectórias reversas e os sinais \rightarrow (\leftarrow) tornam-se irrelevantes,

$$\frac{p(\Delta S_{\text{total}})}{p(-\Delta S_{\text{total}})} = \exp \left[\frac{\Delta S_{\text{total}}}{k_B} \right], \quad (6.22)$$

Sendo a entropia uma equação fundamental do sistema termodinâmico é possível retirarmos diversas relações de flutuação seguindo as linhas que já apresentamos. Por exemplo, suponha-se que nos encontramos num estado estacionário, particularmente um estado de equilíbrio cuja probabilidade é dada pela Eq. (3.7), e que por acção de um protocolo alteramos isotermicamente¹¹ o estado do sistema para um novo estado de equilíbrio de tal forma que esse protocolo realiza um trabalho ΔW durante essa transformação. Usando as relações termodinâmicas a variação de entropia do sistema é facilmente determinável,

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{\Delta W - \Delta F}{T}. \quad (6.23)$$

Inserindo esta última relação na Eq. (6.21),

$$\frac{p\left(\frac{\Delta W - \Delta F}{T}\right)|_{\rightarrow}}{p\left(-\frac{\Delta W - \Delta F}{T}\right)|_{\leftarrow}} = \exp \left[\frac{\Delta W - \Delta F}{k_B T} \right]. \quad (6.24)$$

Tenhamos agora em consideração as seguintes factos, a temperatura é constante ao longo do processo; por outro lado, a energia livre é uma função de estado cuja diferença apenas é independente da trajectória logo,

$$\frac{p(\Delta W)|_{\rightarrow}}{p(-\Delta W)|_{\leftarrow}} = \exp \left[\frac{\Delta W - \Delta F}{k_B T} \right], \quad (6.25)$$

que é conhecida como a **Relação de Crooks**. Ou seja, voltemos ao caso do sistema paradigmático do gás perfeito que se permite atingir o equilíbrio; sobre esse gás exercemos então um protocolo que se traduz na compressão do mesmo por realização de um trabalho ΔW que leva o nosso sistema a

¹⁰ Só desta forma é possível que a variação de entropia ΔS valha $-\Delta S$ na respectiva trajectória reversa (condição de reversibilidade).

¹¹ Isso não estamos a fazer qualquer menção ao carácter (ir)reversível da transformação. Lembre-se da situação experiência de expansão livre de um gás.

um novo estado de equilíbrio dedinido por um novo valor de energia livre. Se temos esses dois estados perfeitamente estabelecidos, podemos saber a variação do valor da função de estado. Podemos então aplicar este protocolo num número substancial de vezes de forma a termos um bom resultado estatístico, nomeadamente a probabilidade de ter sido realizado um trabalho ΔW (o que não é experimentalmente difícil) e daqui determinarmos $p(\Delta W)|_{\rightarrow}$. Podemos em seguida pensar a situação reversa e realizar a experiência da expansão do gás entre os dois estados de equilíbrio e determinar qual a probabilidade de o gás realizar um $\Delta W_g = -\Delta W$, com $p_{\text{exp}}(\Delta W_g) = p(-\Delta W)|_{\leftarrow}$. Através deste procedimento, podemos experimentalmente calcular a relação de Crooks para um dado sistema sob determinadas condições, *i.e.*, a relação de Crooks, quantificar a irreversibilidade de um processo termodinâmico, de tal forma que ambas as probabilidades são apenas equivalentes quando $\Delta W = \Delta F$, o que recordando a Eq. (2.2) é apenas possível quando o protocolo (transformação) aplicado é reversível.

6.3. A Igualdade de Jarzynski

Da relação de Crooks temos então que,

$$\begin{aligned} \exp\left[\frac{\Delta F}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{\Delta W}{k_B T}\right] &= \frac{p(-\Delta W)|_{\leftarrow}}{p(\Delta W)|_{\rightarrow}} \\ \exp\left[\frac{\Delta F}{k_B T}\right] \left\langle \exp\left[-\frac{\Delta W}{k_B T}\right] \right\rangle &= \\ = \int p(\Delta W)|_{\rightarrow} \frac{p(-\Delta W)|_{\leftarrow}}{p(\Delta W)|_{\rightarrow}} d(\Delta W) &\quad (6.26) \\ \left\langle \exp\left[-\frac{\Delta W}{k_B T}\right] \right\rangle &= \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B T}\right], \end{aligned}$$

e esta expressão é conhecida como **Igualdade de Jarzynski**. Esta igualdade pode ser escrita de uma outra forma,

$$\left\langle \exp\left[-\frac{\Delta W}{k_B T}\right] \right\rangle = \frac{Z(\{O\}_i, T)}{Z(\{O\}_f, T)}, \quad (6.27)$$

onde Z representa a função de partição que como já discutimos tem um caracter de função geradora. Esta formulação tem consequentemente a valia de exprimir a Igualdade de Jarzynski como uma relação entre funções geradoras. Novamente, podemos considerar a desigualdade de Jensen,

$$\begin{aligned} \left\langle \exp\left[-\frac{\Delta W}{k_B T}\right] \right\rangle &= \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B T}\right] \geq \exp\left[-\frac{\langle \Delta W \rangle}{k_B T}\right] \\ \langle \Delta W \rangle &\geq \Delta F, \end{aligned} \quad (6.28)$$

Temos então verificada a segunda lei da termodinâmica tal como estabelecida originalmente, com a igualdade a ser válida quando a nossa transformação isotérmica é também feita quase-estaticamente.

Quando analisamos a relação de Crooks fizemos referência ao facto desta quantificar a (ir)reversibilidade do

processo e dessa medida depender da variação de energia livre. No entanto, a especificação desta quantidade não é uma tarefa simples para a maioria dos sistemas. A igualdade de Jarzynski foi exactamente derivada tendo em conta essa finalidade: determinar diferenças de potencial termodinâmico.¹² Assim, podemos estabelecer um determinado estado de equilíbrio como o nosso estado padrão¹³ e apartir deste aplicar um protocolo que nos leve daí para um novo estado de equilíbrio relativamente ao qual pretendemos determinar a sua equação de estado por determinação do valor médio de $\langle \exp[-\Delta W / (k_B T)] \rangle$.

Note-se que em toda a nossa descrição não fizemos qualquer especificação do protocolo que aplicamos, apenas nos interessa partir de um estado de equilíbrio¹⁴ e eventualmente chegar a outro. Consequentemente, podemos aplicar diferentes protocolos que nos levem sempre de um estado a outro, incluindo aqueles que deslocam o sistema para estados bem afastados do equilíbrio. Ainda sobre a natureza do protocolo, como foi referido, podemos começar por aplicar um dado protocolo e a determinada altura interrompê-lo deixando o sistema evoluir para o equilíbrio. Não existe nada nesta descrição que leve à invalidade da igualdade de Jarzynski. Logo, juntando os elementos apresentados neste parágrafo podemos entender que a igualdade de Jarzynski é válida para todo o tempo.

Como curiosidade devemos referir que embora trabalho anterior de Cohen e Gallavotti na obtenção de resultados em mapas deterministas¹⁵, assim como estudos realizados por outros pesquisadores, o trabalho de Jarzynski representa um marco a partir do qual várias destas relações se sucederam.

7. RELAÇÕES DE FLUTUAÇÃO PARA AS ENTROPIAS

A relação de Crooks e a igualdade de Jarzynski podem ser analisadas como resultantes das relações que envolvem a entropia. Se a relação entre a entropia total S_{total} e a quantidade termodinâmica O for linear podemos obter relações de flutuação sem grande dificuldade.

Por exemplo, um sistema padrão para estudar relações de flutuação pode a transformação da nossa equação de Langevin numa equação de Kramers,

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) - kx(t) - k'[x(t) - \ell(t)] + \sigma \xi(t), \quad (7.1)$$

onde, $\ell(t) = 0$ para $-\infty \leq t < 0$. Entre $t = 0$ e $t = \theta$, $\ell(t)$ cresce no tempo até atingir um valor $\ell(\tau) = \bar{\ell}$. Este cenário

¹² Tal como indica o título do trabalho original Jarzynski C (1997) Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys Rev Lett* **78**:2690.

¹³ Da mesma forma que é feito para a entropia, que seguindo o princípio de Clausius nos permite definir diferenças de entropia e a função de estado assumindo um padrão.

¹⁴ Mostra-se no entanto que é a igualdade de Jarzynski é válida para dinâmicas estocásticas de não-equilíbrio que geram situações não estacionárias.

¹⁵ Mapas ou sistemas caóticos, *e.g.*, o mapa padrão de Chirikov, são muitas vezes como representações simplificadas de sistemas físicos onde se podem estudar propriedades como produção de entropia, ergodicidade e envelhecimento.

corresponde a colocar a nossa partícula que anteriormente vivia solta numa nova situação em que a restringimos por meio de um potencial equivalente a duas molas elásticas. A determinada altura começamos a puxar uma delas de maneira que a sua posição de relaxamento passa a ser $\bar{\ell}$. Durante esse intervalo de tempo o calor que o sistema troca com o ambiente continua a ser dado pela $J_{\text{ext}} = J_{\text{dis}}(\theta) + J_{\text{inj}}(\theta)$. Porém, o processo de alteração do estado do sistema por acção do protocolo tem implicação na dinâmica (e consequentemente na estatística do problema). Ou seja, J_{ext} pode ser reescrito como a soma de contribuições,

$$J_{\text{ext}}(\theta) \equiv Q_{\text{exc}}(\theta) + Q_{\text{man}}(\theta).$$

A primeira prende-se com a evolução do sistema na trajectória definida — que acaba por ter uma génese informativa ao longo da trajectória que desenvolve — denominado calor em excesso, $Q_{\text{exc}}(\theta)$, e uma outra que se prende com a tentativa de manter numa determinada situação estacionária, $Q_{\text{man}}(\theta)$.

Daqui e como ambas as quantidades estão relacionadas linearmente com a entropia total, é possível definir relações para ambas as quantidades conhecidas como **relação de Hatano-Sasa**:

$$\left\langle \exp \left[-\frac{Q_{\text{exc}}(\theta)}{k_B T} - \frac{S_{\mathbf{z}}(\theta)}{k_B} \right] \right\rangle = 1, \quad (7.2)$$

e a **relação de Speck-Seifert**,

$$\left\langle \exp \left[-\frac{Q_{\text{man}}(\theta)}{k_B T} \right] \right\rangle = 1. \quad (7.3)$$

Da Eq. (7.2), por intermédio da desigualdade de Jensen retiramos uma nova desigualdade,

$$-\langle Q_{\text{exc}}(\theta) \rangle \leq T S_{\mathbf{z}}(\theta), \quad (7.4)$$

com a igualdade (como sempre) a ser válida no caso de um processo reversível. Um sistema de não-equilíbrio é por definição um sistema que apresenta dissipação permanente e que leva à quebra de balanço detalhado. No equilíbrio, não existe dissipação, logo $Q_{\text{man}}(\theta) = 0$, e por conseguinte $J_{\text{ext}}(\theta) = Q_{\text{exc}}(\theta)$. De uma maneira extremamente simplificada $Q_{\text{man}}(\theta)$ representa o preço energético de termos de manter as indicações de natureza temporal na Eq. (6.17).

7.1. Problemas de condução de calor

Até este ponto abordamos situações em que podemos discutir o carácter de equilíbrio do sistema, *e.g.*, se olharmos o problema do movimento Browniano como sendo composto por um sistema composto pela partícula e o meio aquoso onde o movimento se desenrola, estaremos a falar de um sistema em equilíbrio. Grande parte da confusão gerada prende-se com a definição de termostato utilizada e o facto das distribuições *estacionárias* serem equivalentes ao peso de Boltzmann. No entanto, sob um ponto de vista formal — e dada a permanente dissipação de calor por conta da acção de forças de dissipação que implica em produção de entropia

— modelos como aqueles que temos estudado pode ser entendidos como extensões naturais da mecânica estatística de equilíbrio para situações de estado estacionário.

Porém, é possível pensar em sistemas puramente de fora de equilíbrio, por exemplo um sistema no qual temos partes do sistema em contacto com regiões a diferente temperatura. Pela nossa descrição do primeiro capítulo sabemos já que a existência de diferenças (ou numa formulação contínua, um gradiente) de temperatura gera um fluxo de calor no sistema definido pela lei de Fourier,

$$J_Q = -\kappa \nabla T,$$

em que κ representa a conductividade do sistema.

Partindo da nossa Equação de Langevin-Kramers, podemos definir um pequeno modelo de condução de calor em que em vez de uma partícula num banho térmico a temperatura T , temos duas partículas idênticas acopladas, em meios separados que são mantidos a temperaturas constantes T_1 e T_2 . As nossas equações de movimento são,¹

$$\begin{cases} m \frac{dv_1}{dt} = -\gamma v_1 - k x_1 - k_a (x_1 - x_2) + \sigma_1 \xi_1(t) \\ m \frac{dv_2}{dt} = -\gamma v_2 - k x_2 - k_a (x_2 - x_1) + \sigma_2 \xi_2(t) \end{cases}, \quad (7.5)$$

onde $\sigma_1 = \sqrt{2\gamma T_1}$, $\sigma_2 = \sqrt{2\gamma T_2}$ e as forças estocásticas de tipo ruído branco também não são correlacionadas entre si,

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (7.6)$$

Neste caso, temos quatro forças externas (duas de dissipação e duas de injeção) e quatro forças internas sendo que duas delas acoplam os dois sistemas. Para $k_a = 0$, as duas partículas são independentes e o seu comportamento é descrito pelas relações que introduzimos anteriormente. A existência de acoplamento leva a que cada partícula realize trabalho sobre a outra levando a um potência transmitida entre ambas,

$$\begin{aligned} J_{1 \rightarrow 2} &\equiv \frac{1}{2} \frac{dW_{1 \rightarrow 2} - dW_{2 \rightarrow 1}}{dt} \\ &= \frac{1}{2} [F_{1 \rightarrow 2} v_2 - F_{2 \rightarrow 1} v_1] \\ &= (x_1 - x_2) \frac{v_1 + v_2}{2}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Dito de outro modo, a potência transferida é igual ao produto do afastamento entre as partículas pela velocidade do centro de massa. Com algum trabalho algébrico² podemos verificar que,

$$\mu_J \equiv \langle J_{1 \rightarrow 2} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\gamma k_a^2}{m k_a^2 + \gamma(k + k_a)} \Delta T, \quad (7.8)$$

¹ A dependência explícita no tempo é deixada cair por questão de praticidade.

² Detalhes sobre o cálculo podem ser encontrados em Morgado WAM and Duarte Queirós SM (2014) Thermostatistics of small nonlinear systems: Gaussian thermal bath. *Phys Rev E* **90**:022110

onde $\Delta T = T_1 - T_2$ e da Eq. (7.8) define-se a *condutância*,³

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{\gamma k_a^2}{m k_a^2 + \gamma(k + k_a)}.$$

O fluxo transferido, $J_{1 \rightarrow 2}$, é uma quantidade estocástica, por isso calculamos uma média. Devemos assim estabelecer qual é a estatística ou a forma probabilística. Por exemplo, o cálculo da variância dá,

$$\sigma_J^2 = \frac{k_a^2}{m\gamma(k + 2k_a)} T_{ef}^2,$$

em que T_{ef} define uma temperatura efectiva para o sistema $T_{ef} \equiv (T_1 + T_2)/2$. O cálculo do valor dos cumulantes restantes cumulantes permite-nos encontrar a função característica do fluxo,

$$\mathcal{M}_J(\varphi) \equiv \frac{1}{\sqrt{[1 - (\mu_J + \sigma_J)\varphi][1 - (\mu_J - \sigma_J)\varphi]}}, \quad (7.9)$$

donde podemos determinar qualquer momento estatístico,

$$\langle J^n \rangle = \left. \frac{d^n \mathcal{M}_J(\varphi)}{d\varphi^n} \right|_{\varphi=0}. \quad (7.10)$$

Já vimos que em teoria de probabilidade, a Eq. (7.9) define completa e precisamente a distribuição de probabilidade, mas nem sempre é possível a partir desta forma ter uma ideia global da distribuição da probabilidade, tal como $p(J_{1 \rightarrow 2})$ já que $\mathcal{M}_J(\varphi)$ não é genericamente invertível.⁴ Podemos contudo tentar entender a sua forma. Olhando para a forma de $\mathcal{M}_J(\varphi)$ somos capazes de entender que $\mu_J \pm \sigma_J$ representam os limites do intervalo típico de valores da potência transferida. Se $T_1 = T_2$, a potência média transferida é nula. Neste caso, a obtenção da distribuição é possível dando,

$$p(J_{1 \rightarrow 2}) = \frac{1}{\pi \sigma_J} K_0 \left[\frac{|J_{1 \rightarrow 2}|}{\sigma_J} \right], \quad (7.11)$$

onde $K_0[\cdot]$ representa a função de Bessel de segundo tipo. A partir daqui podemos analisar o caso em que $T_1 \neq T_2 \Rightarrow \mu_J \neq 0$. Se ambas as partículas estão em contacto com reservatórios à mesma temperatura sabemos que a potência transferida terá que em média ser igual nos dois sentidos. *Mas, o que acontece quando as temperaturas são diferentes? Será possível à partícula mais fria transferir calor à partícula mais quente?* A resposta quantitativa a esta pergunta pode ser dada analisando a relação entre as probabilidades $p(J_{1 \rightarrow 2})$ e $p(-J_{1 \rightarrow 2})$ que pode ser expressa numa relação de flutuação,

$$\lim_{J_{1 \rightarrow 2} \rightarrow \infty} \frac{p(J_{1 \rightarrow 2})}{p(-J_{1 \rightarrow 2})} = \exp \left[2 \frac{\mu_J}{\sigma_J^2} J_{1 \rightarrow 2} \right], \quad (J_{1 \rightarrow 2} > 0).$$

Para sistemas que incluem dois reservatórios a temperaturas diferentes — sobretudo quando estes se relacionam com sistemas pequenos — é sempre possível medir transferência de calor da parte fria para a sua parte quente. Com relação à transferência da parte quente para a parte fria, essa probabilidade decresce exponencialmente com o aumento da diferença de temperatura.

Ou seja, e mais uma vez os nossos resultados, nomeadamente a Eq. (7.9), sugerem que também à lei de Fourier lhe falta a componente estatística,

$$\langle J_Q \rangle = -\kappa \nabla T,$$

Daí que a Lei de Fourier deve ser escrita da forma acima, apresentando indicação de valor médio.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste conjunto de lições revisitamos as leis da Termodinâmica, nomeadamente a segunda lei da termodinâmica e o Princípio de Clausius de forma a enquadrá-las em problemas contemporâneos frequentemente caracterizados pela finitude dos sistemas, que actualmente têm grande relevância em problemas de nanotecnologia (nanomotores) e biotecnologia, *e.g.*, o transporte intracelular de fármacos. Noutras palavras, a diferença substancial da termodinâmica moderna é que esta continua a focar-se nas relações entre trabalho, energia e calor, mas de sistemas que não necessitam ser macroscópicos — e possivelmente bem fora do limite termodinâmico — e que também por esse motivo não estão num estado de equilíbrio. Nestes casos, as flutuações são relevantes. Consequentemente, em vez de assumirmos uma abordagem completamente determinista das leis da termodinâmica, devemos assumir um tratamento probabilista de tal forma que as leis da termodinâmica tradicionais são recuperadas quando se nos concentramos numa análise dos valores médios. Dito de outro modo, todo o formalismo conhecido desde há cerca de 200 anos mantém-se profundamente válido — tal como teria que ser após quase 200 anos de verificações experimentais — sendo a abordagem contemporânea uma extensão dos resultados de equilíbrio. Vimos assim que existe de facto a hipótese de se conciliar a reversibilidade temporal microscópica com a suposta irreversibilidade de um sistema macroscópico: quanto o sistema é pequeno, as flutuações são muito significativas e então é possível encontrarem-se desvios significativos do comportamento médio e fenómenos como o decréscimo de entropia mostram-se verosímeis. Como o aumento do número de graus de liberdade o peso das flutuações vai decrescendo e cada vez mais se torna improvável verificar situações de decréscimo de entropia, ou a reconstrução de uma trajectória reversa. Numa perspectiva teórica, podemos recorrer à teoria cinética para entender a questão do aumento de entropia recorrendo à sua interpretação de quantidade de informação que temos sobre o sistema; pequenos sistemas podem ser mais facilmente tratados e fazendo recurso a um menor número de operações de granulamento grosso

³ Veja que estamos numa situação discreta em que nos referimos ao fluxo entre partículas e não ao fluxo de calor entre pontos.

⁴ Aliás, existem distribuições de probabilidade para as quais apenas se conhece a forma analítica da sua função característica. O exemplo mais famoso é o caso das chamadas distribuição de Lévy, $\mathcal{M}_x(\varphi) = \exp[-|\varphi|^\alpha]$ com $0 < \alpha < 2$.

ao passo que sistemas macroscópicos envolvem uma maior perda de informação e que basicamente inviabilizam a possibilidade reverter a trajectória.

A utilização da entropia — para além de equação fundamental que nos descreve o estado macroscópico de um sistema ou com o calor trocado pelo sistema com o seu entorno — como uma medida de informação do sistema pode ter a sua origem associada ao Demónio de Maxwell e hoje em dia é de facto possível mostrar que ao termos informação num dado sistema podemos extrair dele trabalho. Esta é uma das formas em que se pode enunciar o Princípio de Landauer que habitualmente é explicitado na necessidade de realizar trabalho sobre um sistema caso pretendamos eliminar informação que nele exista.

Utilizando um sistema paradigmático de não-equilíbrio encontramos relações que nos permitem a possibilidade de reverter a trajectória bem como de quantificar a possibilidade de termos um aumento de entropia por contraponto a uma diminuição da mesma. Nas duas situações (sendo que a segunda foi calculada) verificamos que a razão entre probabilidades é igual à exponencial da variação total de entropia. Como entropia total consideramos as duas contribuições a não-adiabática (relacionada com as trocas de calor com o reservatório) e a abiabática que tem raiz na mudança de distribuição de probabilidades devido o sistema executar uma dada trajectória entre um estado inicial e um estado final. Dessas relações podemos determinar a relação de Crooks relativo à razão entre a probabilidade de se exercer uma dada quantidade de trabalho ΔW e o sistema realizar um trabalho $-\Delta W$ na trajectória reversa variando o sistema entre dois estados equivalente a uma variação de energia livre ΔF . A relação de Crooks permite então analisar o grau de irreversibilidade do sistema pois quando $\Delta W = \Delta F$, temos uma situação de reversibilidade.

A relação de Crooks permite-nos então encontrar a função geradora do trabalho realizado pelo sistema durante a transição de potencial termodinâmico de valor ΔF . Essa expressão não é mais do que a igualdade de Jarzynski que tem o poder de fornecer informação sobre estados de equilíbrio a partir de transformações de não-equilíbrio. Da igualdade de Jarzynski podemos recuperar a mesma desigualdade que se origina do Princípio de Clausius, $\langle \Delta W \rangle \geq \Delta F$. Mais uma vez, fica realçado o papel profundamente estatístico da termodinâmica com flutuações, daí que surge o valor médio de ΔW .

O significado probabilístico das relações termodinâmicas estende-se também a fenómenos de transporte. Recorrendo a um pequeno sistema explicitamente fora de equilíbrio no qual existe uma corrente de calor, tivemos a possibilidade de verificar que também os fluxos ou as correntes que podemos determinar através das relações de Onsager dizem respeito ao comportamento médio do sistema. Consequentemente, um ponto interessante a analisar é verificar como as flutuações se afectam entre si; novamente, isto pode ser feito recorrendo através de uma descrição probabilística — em particular, através da função geradora — ou uma função estatística. Neste caso particular podemos pensar como flutuações do fluxo de calor e de partículas de relacionam entre si. Este tipo de estudo é relevante em problemas de nanoelectrónica, onde

pretendemos ter fluxos de partículas (corrente eléctrica), mas que por via dos efeitos combinados (Seebeck/Peltier) levam ao desenvolvimento de correntes de calor.

Por fim mencionemos que todo o tratamento que fizemos, mesmo que fora de equilíbrio, foi feito no âmbito térmico. Isto é, sempre assumimos o nosso sistema com um reservatório térmico: um sistema macroscópico com o qual o nosso sistema focal troca calor. Este não é contudo o único tipo de reservatório termodinâmico. Relembrando a primeira lei da termodinâmica, sabemos que é possível transformar energia em trabalho e calor, este último que se relaciona com a entropia. Daqui entendemos que podemos ter reservatórios de trabalho, tal como acontece no caso de vários motores moleculares biológicos; por exemplo, o mecanismo de locomoção da cinesina ocorre por conta do aproveitamento da energia libertada pela hidrólise do ATP para se locomoverem. Desta forma, o microtúbulo sobre o qual a cinesina se movimenta funciona como um reservatório de trabalho (a energia de hidrólise é usada em trabalho de locomoção do transportador). Através do princípio de Landauer vimos que ao termos informação a respeito de um sistema somos capazes de extrair trabalho deste; trabalho que pode ser transformado em variação de energia do sistema e calor trocado por este com o meio envolvente (veja por exemplo Deffner S and Jarzynski C (2014) *Phys Rev X* 3:041003). Um outro tipo de reservatório são reservatórios atérmicos, como reservatórios de Poisson. Gases granulares pouco densos — *i.e.*, meios em que não temos um número muito grande de colisões de tal forma que o teorema central do limite não pode ser aplicado — são um bom exemplo de reservatórios de atérmicos. Para estes reservatórios, a estatística da interacção entre o sistema e o reservatório não é definida por distribuições Gaussianas, ou seja, a sua caracterização envolve cumulantes de ordem superior a dois. Quando os sistemas são lineares esta propriedade não tem impacto significativo na análise do problema. Especificamente, é possível definir-se uma temperatura canónica para sistemas atérmicos e fazê-la equivaler a uma verdadeira temperatura recuperando-se grande parte do formalismo. Contudo, para situações em que o sistema é não-linear esses cumulantes de ordem superior que agora aparecem assumem um papel semelhante a reservatórios de energia de ordem superior e efeitos muito curiosos podem emergir, nomeadamente a possibilidade de se verificar um fluxo de calor médio do reservatório mais frio para o mais quente. Por conseguinte, é necessário ter atenção à transposição pura e simples de conceitos desenvolvidos sobre determinadas premissas para âmbitos não abrangentes.

Todos estes conceitos termodinâmicos podem ser aplicados numa série de problemas, em particular o conceito de temperatura; esta pode ser associada a flutuações de uma observável característica do nosso problema/sistema. Com esta variável definida podemos construir uma "termodinâmica" a esse sistema estocástico, mesmo até para casos em que o sistema é eminentemente não físico como acontece com flutuações de preço em mercados financeiros. Nesse caso a volatilidade dos preços (grosso modo o desvio padrão das flutuações de preço) pode ser definida como a temperatura efectiva do sistema.

Pedidos de cópias desta publicação devem ser enviados aos autores ou ao:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brasil
E-mail: alinecd@cbpf.br/valeria@cbpf.br
<http://portal.cbpf.br/publicacoes-do-cbpf>

Requests for copies of these reports should be addressed to:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brazil
E-mail: alinecd@cbpf.br/valeria@cbpf.br
<http://portal.cbpf.br/publicacoes-do-cbpf>