

REGIMES DISSIPATIVOS E COEFICIENTES
DE TRANSPORTE NÃO-LINEARES

Eduardo de Campos Valadares

Orientador: Prof.Dr. Roberto Luzzi

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em Física.

maio/1981

A meus pais e avós

Agradecimentos

- Ao Prof. Luzzi, cujo incentivo e dedicação me estimularam a preocupar com as questões abordadas nesta Tese.
- Ao Prof. N. Bernardes pelas agradáveis discussões sobre física básica, que permanecerão sempre vivas na minha memória.
- Aos Profs. Aurea Vasconcelos, Armando Moreira, G. Cabreira, Alfredo O. de Almeida e M. Fóglio, que me proporcionaram material e comentários críticos, valiosos ao longo da elaboração deste trabalho. Aos colegas A. Sampaio e A. Algar, te pelo estímulo constante.
- Aos amigos da Província de Minas (extinta): Rafael, Vaz de Melo, Rob e Nando; ao Vitor e Petô, enfim a todos que tornaram a minha estada em Campinas a mais divertida possível.
- Às Bibliotecárias deste Instituto pela paciência e atenção demonstradas.
- À Srta. Ana Toma pelo excelente trabalho de datilografia.
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

Resumo

A Termodinâmica dos Processos Irreversíveis é revista dum ponto de vista básico. Um esquema fenomenológico estendendo o tratamento fenomenológico clássico dos problemas de transporte (processos simultâneos e mutuamente interferentes) incluindo as relações de Onsager é proposto. Relações não-lineares entre gradientes de quantidades intensivas (forças) e correntes (fluxos) são introduzidas ("regime não-linear efetivo"), as quais conduzem às relações lineares usuais ("regime linear") como um limite assintótico. Um exemplo ilustrativo é apresentado (Efeito Termoelétrico) e outros casos são indicados. Finalmente são feitos alguns comentários críticos sobre o domínio de validade do formalismo introduzido.

Abstract

Irreversible Thermodynamics is reviewed from a basic standpoint. A phenomenological scheme extending the classical phenomenological approach to transport problems (simultaneous and mutually interfering processes) including Onsager's relations is proposed. Non-linear relations between gradients of intensive quantities (forces) and currents (fluxes) are introduced ("non-linear effective regime") which lead to the usual linear relations ("linear regime") as an asymptotic limit. An illustrative example is presented (Thermoelectric effect) and other cases are indicated. Finally, some critical comments on the validity's domain of the formalism introduced are made.

Indice

CAPÍTULO I	01
1.1 - Histórico. Organização da Tese.....	02
1.2 - Referências.....	06
CAPÍTULO II	07
Resumo.....	08
2.1 - Equilíbrio Termodinâmico: Conceitos Básicos....	08
2.2 - Flutuações, Equilíbrio Termodinâmico e Fenôme- nos Dissipativos.....	18
2.3 - Critérios de Estabilidade. Princípios de Le Châtelier e Le Châtelier-Braun.....	26
2.4 - Termodinâmica dos Processos Irreversíveis: Fun- damentos.....	33
2.5 - Referências.....	43
CAPÍTULO III	45
Resumo.....	46
3.1 - Introdução.....	47
3.2 - Regime Linear.....	49
3.3 - Regime não-linear. Coeficientes de Transporte não-lineares.....	52
3.4 - Cálculo de Condutividades. Efeito Termoelétrico	58
3.5 - Representação de Impedâncias versus a Represen- tação de Condutâncias.....	66
3.6 - Comentários Críticos.....	68
3.7 - Referências.....	69
CONCLUSÕES.....	70

*A abóbada do céu se parece a
uma taça emborcada. Sob ela
em vão erram os sábios.*

(Omar Khayyam - Rubaiyat)

1.1 - Histórico. Organização da Tese

O estudo de sistemas dissipativos existe de longa data. O primeiro a aplicar métodos termodinâmicos a estes sistemas foi Thomson (1854), tendo analisado diversos fenômenos termoelétricos e estabelecido as relações que levam o seu nome. Mais tarde Boltzmann (1887) tentou justificar o método de Thomson. Inúmeros autores fizeram uso do mesmo: Helmholtz (1877) no tratamento teórico de células eletrolíticas, Eastmann na explicação do efeito Soret, Bridgmann no estudo de efeitos galvânico e termoelétricos, e outros. O método de Thomson como ele próprio reconheceu, não é de todo justificável, devendo o seu sucesso mais à intuição do seu criador.

Os fenômenos dissipativos foram retomados em seus aspectos mais básicos e gerais por Onsager (1930, 1931). O método empregado por Onsager consiste na aplicação da teoria de flutuações de Einstein (1910) na derivação das relações recíprocas de Thomson o que proporciona um resultado que independe das características (microscópicas) subjacente aos processos. Posteriormente, Callen, Prigogine, Meixner e outros aplicaram o método desenvolvido por Onsager a uma ampla classe de fenômenos (ver, por exemplo, De Groot, referência (1)). Com isto foi desenvolvido um novo campo de pesquisas, mais conhecido por Termodinâmica dos Processos Irreversíveis. Vários autores procuraram dar uma justificativa teórica para os métodos empregados na TPI, os quais incorporam a relação de

Gibbs, empregada na determinação da taxa de produção entropia, uma grandeza fundamental na descrição de processos dissipativos, já que variações da entropia estão ligadas diretamente com o grau de irreversibilidade dos mesmos. Neste sentido, podemos mencionar os trabalhos de Prigogine (2), Reik (3) e outros que partindo da equação de Boltzmann e, através do formalismo de Chapman - Enskog, o qual incorpora a noção de equilíbrio local, estabelecem uma ponte entre o tratamento da Teoria Cinética e a TPI. Ao lado dos métodos de origem termodinâmica, foram desenvolvidas várias técnicas com base em Mecânica Estatística para tratar fenômenos dissipativos (Kubo, Tomita, Nakano, e outros) com a determinação de coeficientes de transporte a partir de funções de correlação calculadas usando-se distribuições estatísticas de equilíbrio.

Mais recentemente Prigogine e sua escola (4) propôs o conceito de sistemas longe do equilíbrio e estruturas dissipativas, tentando abordar fenômenos biológicos numa base físico-química, derivada de suas pesquisas.

Neste trabalho retomamos as relações fenomenológicas utilizadas por Onsager⁽⁵⁾ na descrição de fenômenos dissipativos acoplados (e.g. efeitos térmicos produzidos por gradientes elétricos e vice-versa) e procuramos introduzir coeficientes de transporte não-lineares, partindo da chamada função dissipativa. A distribuição de assuntos obedece a seguinte ordem.

O segundo capítulo encerra uma discussão dos principais pontos da Termodinâmica Clássica (sistemas simples, potenciais termodinâmicos, critérios de estabilidade, segunda lei, etc.) com vistas a discutir os limites desta descrição e

preparar terreno para a formulação de processos dissipativos. Para isto é necessário falar de flutuações e introduzir a hipótese de Onsager. Esta hipótese permite fundamentar a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis numa base bem geral (Teoria das Flutuações). A TPI é revista nos seus aspectos básicos e a derivação de Onsager das relações de Thomson é apresentada.

O terceiro capítulo retoma as relações fenomenológicas que aparecem na TPI e os conceitos básicos (fluxos, forças termodinâmicas, função dissipativa, etc.) A imposição de relações não-lineares entre forças e fluxos exige que generalizemos a expressão da função dissipativa. São distinguidos três regimes:

- i) Regime linear: gradientes externos *fracos*; relações lineares entre forças e fluxos ($X_i = R_{ik}^0 J_k$).
- ii) Regime não-linear efetivo: gradientes externos *fracos*; a relação entre forças e fluxos é não-linear, a não-linearidade sendo traduzida através de forças efetivas (feedback). Analiticamente, uma eventual expansão da expressão das forças (fenômenos vetoriais simultâneos em meios isotrópicos) pode ser escrita na forma:

$$X_i = R_{ik}^0 J_k + R_{iklm}^{(3)} J_k J_l J_m + R_{iklmnp}^{(5)} J_k J_l J_m J_n J_p + \text{etc.} \quad (1)$$

A idéia de forças efetivas é expressa por:

$$X_i^{\text{ef.}} = R_{ik} J_k, \quad \text{onde} \quad R_{ik} = R_{ik}^0 (1 + \sum_{i,k} \alpha_{ik} J_i J_k)$$

- iii) Regime não-linear: gradientes externos *fortes*; os coefi-

cientes $R_{ikl}^{(2n+1)}$, $n \geq 2$, que aparecem em (1), comparecem na expressão das forças como função dos fluxos, não sendo mais possível substituí-los por um valor efetivo.

Nos limitamos a considerar neste trabalho apenas os regimes (i) e (ii), tomando o primeiro como uma aproximação assintótica do segundo. Ao longo do desenvolvimento do esquema sugerido chamamos a atenção para as grandezas de significado físico, salientando o papel das "forças efetivas". O formalismo desenvolvido é aplicado a um exemplo (efeito termoelétrico) com fins ilustrativos, sendo sugeridos alguns casos onde os eventuais efeitos não-lineares possam ser tratados através do esquema proposto. A impossibilidade de existir neste esquema expressões para forças em função dos fluxos e vice-versa ao mesmo tempo é demonstrada. Ao final deste capítulo comentamos sobre as limitações da extensão proposta e a necessidade de se realizar comparações experimentais bem como um tratamento teórico mais amplo. Nas conclusões revemos brevemente os pontos principais do último capítulo.

1.2 - Referências

1. S.R. de Groot and P.Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics (North - Holland, Amsterdam, 1962).
2. I. Prigogine, Physica 15, 271 (1949).
3. H.G. Reik, 7. Physik 148, 156, 333 (1957).
4. I. Prigogine and G. Nicolis, Self-organization in Non-equilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).
5. L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405 (1931)
ibid. 38, 2265 (1931)

Nada em rigor tem começo e coisa alguma tem fim, já que tudo se passa em ponto numa bola; e o espaço é o avesso de um silêncio onde o mundo dá suas voltas.

(João Guimarães Rosa - A estória do homem do pinguelo)

Resumo

Neste capítulo são revistos os aspectos mais relevantes da Termodinâmica Clássica. É adotado um ponto de vista postulatório. Enfatizamos as limitações do método termodinâmico na descrição de sistemas macroscópicos. A anexação de flutuações ao conceito de equilíbrio termodinâmico é ressaltada. Frisamos a importância das flutuações na descrição de sistemas fora do equilíbrio. Finalmente são introduzidos os pontos básicos da Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, com uma derivação das relações recíprocas com base na evolução temporal das flutuações (hipótese de Onsager).

2.1 - Equilíbrio Termodinâmico : Conceitos Básicos

Na natureza o que mais comumente se observa é o movimento. Quando contemplamos massas líquidas, por exemplo, sempre as vemos em movimento, ora produzido artificialmente, ora decorrente de processos naturais (enxurradas ocasionadas por chuvas, corrente sanguínea, etc.). O que notamos claramente é que o movimento permeia o mundo macroscópico. Por vezes este movimento cessa (cessa a chuva, ocasiona-se a morte, etc.). Então se torna mais fácil estudar o líquido. Já não precisamos de nos preocupar em caracterizar-lhe o movimento (na maior parte das vezes turbulento; na melhor das hipóteses, laminar). O estado de repouso permite-nos analisar o líquido de modo mais simples. Podemos confinar uma pequena porção do mesmo. Supomos então que o líquido é homogêneo. Confiná-lo significa o mesmo que poder separá-lo, tornando-o in

sensível ao resto do mundo (o que é algo hipotético, porém teoricamente muito útil). Reduzimo-lo assim ao que denominamos sistema simples. Para melhor caracterizá-lo, devemos acrescentar que deste modo queremos dizer: homogeneidade macroscópica, isotropia, neutralidade elétrica, inércia química, contornos suficientemente extensos para que efeitos de superfície possam ser desprezados, ausência (ou melhor, impermeabilidade a) campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais.

Resta ainda saber se este líquido, sob as condições enunciadas, agora denominado sistema, é estável, ou seja, se permitirmos que uma pequena perturbação atue sobre o mesmo, não importando por ora sua natureza, o sistema permanecerá estável ou não. Existem três categorias de sistemas no que diz respeito à estabilidade. Designamos de estáveis os sistemas cujas características principais permanecem essencialmente as mesmas para perturbações cujas magnitudes vão desde valores infinitesimais até valores razoavelmente grandes. Outros sistemas, quando submetidos a perturbações infinitesimais não se alteram; contudo, uma perturbação finita é capaz de induzi-los a mudanças qualitativas - denominados sistemas metaestáveis. E finalmente existem aqueles que quando perturbados em qualquer escala, sofrem transformações significativas, denominados sistemas instáveis. Para fins ilustrativos, podemos mencionar uma perfeita analogia em mecânica, e a terminologia é quase a mesma: um corpo no fundo de um poço quando afastado de sua posição usual, volta à situação original, daí a denominação de equilíbrio estável. Num poço duplo, uma vez perturbado o suficiente, transpõe a barreira entre os dois poços: equilíbrio metaestável. No topo de uma colina, rola ao menor toque - equilíbrio instável.

Resumindo, no que se segue suporemos um sistema (não importa sua natureza, seja líquido, sólido ou gás) nas condições que caracterizam um sistema simples, estável e não sujeito a vínculos dependentes do tempo.

Estamos preparados agora para introduzir os conceitos termodinâmicos. Um sistema nas condições descritas acima é o que se pode ter de mais simples na natureza. Sua caracterização deve envolver portanto um reduzido número de variáveis e funções com as propriedades de continuidade e derivadas contínuas, de modo que as expansões usuais possam ser feitas sem dificuldade. O mais natural é supor que uma única função seja suficiente para garantir uma descrição macroscópica do sistema, i. e. uma descrição que não envolva detalhes finos, como peculiaridades estruturais, unidades constitutivas da matéria - nada é mencionado a respeito da natureza microscópica subjacente, seja visto sob o ângulo de partículas elementares, como prótons, elétrons, etc., seja do ponto de vista de interações descritas por campos. A finalidade da Termodinâmica Clássica é uma descrição simples (melhor seria dizer "grossa") de sistemas simples. Nada de detalhes, apenas variáveis que expressam uma medida macroscópica - os comprimentos envolvidos contêm unidades microscópicas (e.g. raio de Bohr) da ordem de 10^{13} , número de partículas (moléculas) da ordem de 10^{23} (número de Avogadro) e energias tomadas como a soma das energias destas unidades, embora quando mencionarmos a expressão energia interna não nos referiremos senão ao resultado de uma soma, sem fazer menção sobre a origem das diversas contribuições envolvidas. É interessante fazer uma breve digressão, para lembrar que na descrição de sistemas microscópicos (Mecânica Quântica), uma única função retém toda a

informação disponível sobre o sistema, a saber, a função de onda.

A homogeneidade mencionada no primeiro parágrafo é traduzida do seguinte modo: se subdividirmos um dado sistema num grande número de unidades, de modo que ainda preservem as características macroscópicas, poderemos tratar o sistema como a soma de vários subsistemas. Para que isto fique claro em termos analíticos, suponhamos que tenhamos inicialmente uma função que descreva o sistema original, cujos argumentos são variáveis grossas como número de partículas, energia interna e volume. Esta função recebe o nome de entropia^(*). Então cada subsistema terá sua entropia, energia interna própria, etc. A entropia original será a soma algébrica das entropias de todos subsistemas envolvidos. A entropia se atribui o caráter de extensiva. O mesmo se pode dizer da energia interna, do número de partículas e do volume. Devemos ressaltar a simplicidade desta hipótese, pois os subsistemas considerados são tidos como isolados uns dos outros, não possuindo qualquer grau de correlação. Este ponto será retomado mais adiante.

Tendo em vista esta função que caracteriza o sistema de modo único, a entropia, vem à mente a questão do valor que assume, uma vez que o sistema simples considerado tenha atingido o que se denomina equilíbrio termodinâmico, estado final alcançado pelo sistema, quando cessam todos os processos que provocam variações macroscópicas. De novo lançamos mão de analogias, lembrando que em mecânica, a descrição de um dado sistema (trajetória) é obtida através de princípios va

(*) Postula-se a entropia como uma função crescente da energia

riacionais. Esta forma de enunciar o problema é simples, compacta e elegante. Numa descrição de caráter geral como pretende a termodinâmica clássica, é plausível admitir-se a existência de algo semelhante. Para que possamos futuramente introduzir os elementos básicos de termodinâmica dos processos irreversíveis, tal como existe agora como teoria, é necessário assinalar que podemos definir uma função como a entropia apenas quando o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico. A termodinâmica é uma descrição essencialmente estática. Nela inexistente qualquer grandeza com unidade de tempo. Quando se fala em variação, se associa apenas a idéia de "antes" ou "depois". Etapas intermediárias são ignoradas. Assim, quando um sistema tem um ou mais de seus vínculos relaxados, este sofre reajustes, de modo que a função de entropia, assume um valor final (frisando, ela só é definida para os estados inicial e final) que é maior que o inicial^(*). Este é o enunciado da segunda lei da termodinâmica.

Se tomarmos dois estados vizinhos de equilíbrio, diferindo de quantidades diferenciais nas variáveis extensivas que caracterizam o sistema (por ora consideraremos apenas o volume, o número de partículas e a energia interna) e uma vez que a entropia é uma grandeza postulada como extensiva, segue-se

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN \quad (1)$$

(*) Este valor é tal que as variáveis deixadas livres se ajustam de modo que a entropia atinge um valor máximo (i.e., as derivadas primeiras da entropia com respeito às variáveis móveis são nulas e as derivadas segundas negativas)

Define-se:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad , \quad T \text{ é denominada temperatura absoluta}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad , \quad P \text{ é designada por pressão}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \quad , \quad \mu \text{ é o chamado potencial químico}$$

(aqui supomos a presença de apenas um componente químico)

Quando dividimos duas grandezas extensivas obtemos uma outra que não depende das dimensões do sistema. A esta se atribui o caráter de intensiva. Caso o sistema seja dividido em sub-sistemas, cada um deles terá o mesmo valor das variáveis intensivas pertinentes ao sistema original. São intensivas, portanto, a temperatura, a pressão e o potencial químico. A expressão (1) pode ser reescrita através dos novos símbolos:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

ou

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{primeira lei}) \quad (2)$$

Resumidamente: o conteúdo energético (energia interna) do sistema é alterado pelas variações de entropia TdS , que tem unidades de energia e é denominada calor, por trabalho externo, $-pdV$, ou por variações no número de partículas, μdN . Como são feitas, termodinamicamente, estas variações? Por meio do que se convencionou chamar reservatórios. Estes últimos são sistemas muito maiores que o sistema considerado,

tal que ambos constituem um terceiro sistema, isolado. Variações finitas são feitas através de um número enorme de variações infinitesimais, obrigando o sistema a ajustar suas grandezas intensivas às do reservatório. Este artifício permite - calcular variações de entropia, produzidas por processos irreversíveis - i.e. uma vez decorridos não se pode retornar ao estado inicial sem que haja necessidade de intervenção externa - através de transformações lentas, quase estáticas, onde o sistema passa gradualmente, de um estado de equilíbrio a outro.

Como fazemos menção acima às variáveis intensivas, ocorre-nos a lembrança de que estas são usualmente (experimentalmente) mais acessíveis do que as variáveis extensivas correspondentes. Então, como representar situações onde qualquer uma das variáveis intensivas mencionadas permaneça fixa e constante? Ressaltamos que isto é possível somente se o sistema está em contato com reservatórios, que mantêm o valor da variável intensiva invariável frente às mudanças que se processam no sistema assinalado graças às suas dimensões, que lhe garantem uma inércia infinita. Para responder à pergunta, recordamos as propriedades da função entropia - é homogênea, ou seja, extensiva. Podemos a partir da expressão (2) escrever, pelo teorema de Euler sobre funções homogêneas:

$$U = TS - pV + \mu N$$

ou

$$U \equiv U(S, V, N) \quad (3)$$

Para nossos objetivos, basta mencionar que a transformação que permite obter de (3) uma nova função capaz

de descrever o sistema tão satisfatoriamente como a entropia ou energia interna e que tenha como argumentos, derivadas dos originais ($\frac{\partial S}{\partial U}$, no caso da temperatura) se inclui entre as chamadas transformações de contato. Se a função original é a entropia, as novas funções são obtidas através das transformações de Massieu. Estas, dada a interpretação da entropia como medida de irreversibilidade, são as utilizadas, quando se parte de formalismo termodinâmico para descrever fenômenos que se desenvolvem fora do contexto de equilíbrio (i.e. fora do escopo da Termodinâmica Clássica). Caso seja a energia interna a função original, tem-se as transformações de Legendre. A título de exemplo mencionamos os potenciais termodinâmicos mais comuns (assim denominados em analogia com a terminologia usada em mecânica e eletricidade para descrever variações de certas grandezas entre um estado inicial e o final, que independem da trajetória intermediária) conhecidos pelos nomes de energia livre de Helmholtz (temperatura mantida constante), entalpia (pressão constante) e energia livre de Gibbs (pressão e temperatura constantes).

Até agora foram mencionados apenas sistemas simples. Contudo, a inclusão de efeitos elétricos (polarização elétrica) e magnéticos (magnetização) apenas introduz variáveis extensivas extras, de modo que a função de entropia passa a apresentar novos argumentos. A presença de campos gravitacionais introduz novos termos na expressão do potencial químico (energia potencial gravitacional). Se por acaso o sistema for constituído de uma solução diluída, o potencial químico do solvente "sente" a presença do soluto apenas como um termo perturbativo (soluções de Van't Hoff). Quando se tratar de eletrólitos fortes, as interações Coulombianas, que

são de longo alcance, introduzem um termo não quadrático na expressão do potencial químico do solvente (caso se pensasse apenas em termos de um efeito perturbativo, esta contribuição deveria ser quadrática, como numa expansão de Taylor). Uma gota de líquido num campo gravitacional tem um considerável efeito de superfície. O potencial termodinâmico carrega uma contribuição devido a estes efeitos, proporcional à área da gota. Outros exemplos específicos existem para evidenciar a flexibilidade do aparato termodinâmico e os inúmeros arranjos realizáveis para enquadrar os diversos sistemas dentro desta descrição macroscópica.

A idéia de potencial termodinâmico pode ser ainda mais explicitada lembrando-se que subjacente à sua existência subsiste sempre um estado de equilíbrio termodinâmico, independente do modo pelo qual foi atingido. Não importa se por meios mecânicos, elétricos, de modo lento ou rápido, etc. Em outras palavras, as propriedades do sistema num tal estado são independentes de sua história, ou seja, os sistemas para os quais a noção de estado de equilíbrio é aplicável não podem possuir (guardar) memória.

A Termodinâmica Clássica tem por objetivo uma descrição macroscópica. Historicamente, um considerável esforço teórico foi realizado na segunda metade do século passado (Boltzmann)⁽⁴⁾ e no início deste século (Gibbs, Einstein)^(5,6) no sentido de dotá-la de uma fundamentação microscópica. Segundo esta descrição existe um número enorme de estados microscópicos através dos quais o sistema transita rapidamente (em termos de escala macroscópica). O postulado básico deste tratamento (Mecânica Estatística), que estabelece a Termodinâmica como resultado de médias sobre os estados mi

microscópicas pertinente ao estado macroscópico do sistema, é de que estes são equiprováveis para sistemas isolados. Assim, para uma medida fazer sentido no âmbito mecânico-estatístico, é necessário que esta seja realizada durante um intervalo de tempo suficientemente grande para que o sistema percorra todas os estados microscópicos compatíveis com as condições de contorno (usualmente este tempo é determinado considerando-se um comprimento característico do sistema e a velocidade do som no meio).

Caso estas condições sejam violadas, o que ocorre quando os mecanismos microscópicos não forem suficientemente eficientes, ou seja, quando os tempos de medidas forem inferiores aos tempos de relaxação do sistema, de modo que este se detenha num estado microscópico particular (uma situação mais provável no caso de sólidos) ou que os tempos de transição entre microestados sejam longos comparados aos tempos de medida, tem-se situações de não-equilíbrio que se contrastam com os fenômenos tratados no contexto da Termodinâmica Clássica: temperaturas negativas, lasers, etc.

Quando nos referimos anteriormente à potenciais, sempre tivemos em mente funções "lisaš"

À medida que as rugosidades características da matéria se evidenciam, um novo tratamento se torna necessário, o qual deve ser incorporado à estrutura da Termodinâmica. As flutuações representam o elemento chave, que marca a transição entre uma descrição estritamente macroscópica (lisa) e uma de caráter microscópico (rugosa). Por outro lado é natural se pensar em levar a Termodinâmica a níveis mais profundos, no sentido de incorporar-lhe elementos que evidenciem simetrias

de caráter estrutural, deixadas de lado na abordagem tradicional. O quanto se deve incorporar à descrição termodinâmica nestes termos é uma questão aberta.

Aqui nos interessa, no momento, ressaltar o duplo papel representado pelas flutuações. O primeiro se refere ao que foi mencionado no parágrafo anterior. O segundo, que toca mais explicitamente os pontos básicos que norteiam este trabalho, está relacionado com o fato das flutuações representarem uma ponte entre a termodinâmica estática e a descrição que se atem ao estudo de sistemas fora de equilíbrio, envolvendo processos dinâmicos, encampados no que é conhecido atualmente por Termodinâmica dos Processos Irreversíveis. Passamos agora a analisar mais detidamente o caráter das flutuações mencionado acima.

2.2 - Flutuações, Equilíbrio Termodinâmico e Fenômenos Dissipativos

Correspondente aos papéis representados pelas flutuações, existem dois tipos de abordagens, os quais não apresentam nenhuma diferença intrínseca de caráter físico, constituindo apenas tratamentos matemáticos distintos. A primeira classe de flutuações, denominadas independentes do tempo ou correlações de tempo zero, se insere no contexto da termostática convencional. A segunda, corresponde às funções de correlação dependentes do tempo e estão relacionadas diretamente com a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis. A importância das primeiras não se restringe apenas ao fato de serem casos limites das últimas, mais complicadas. De fato, as fun

ções de correlação de tempo zero tem assumido uma importância considerável no estudo de transições de fase. Tem-se mostrado (8,9) que as mesmas estão relacionadas com o calor específico e outras grandezas termodinâmicas que apresentam comportamento não-analítico (singularidades) nas vizinhanças imediatas dos pontos críticos das transições. Assim se evidencia a importância das flutuações no que tange a estabilidade dos sistemas macroscópicos (ver próxima seção).

No âmbito experimental, exaustivos estudos de espalhamento de luz em sólidos e líquidos tem sido realizados com o fito de estudar estes fenômenos. As flutuações assumem então um papel importante na compreensão das transições, estabelecendo-se a que se denota por correlações de longo alcance, com a conseqüente "quebra" da independência entre os diversos subsistemas, aludida na primeira seção deste capítulo (então relacionada com a homogeneidade dos potenciais termodinâmicos, em especial da entropia). Neste particular é digno de nota o fato das funções de correlação independem do modo como a divisão do sistema em subsistemas é feita (i.e., os subsistemas podem ser tomados arbitrariamente, desde que suas dimensões sejam múltiplas de um comprimento típico do sistema (*), cujo valor tende a infinito quando o sistema se aproxima do ponto crítico). Esta hipótese, empregada por Kadanoff, proporciona o estabelecimento de relações entre os diversos coeficientes críticos que aparecem nas teorias de transição de fase (SCALING LAWS). Mais ainda, estas relações independem das peculiaridades do sistema considerado (forma da Hamiltoniano).

(*) Chamado comprimento de correlação

O ponto de partida considerado inicialmente para a obtenção de uma função de distribuição de probabilidades das variáveis flutuantes ⁽¹¹⁾ e, conseqüentemente, as funções de correlação de tempo zero, é a inversão da fórmula de Boltzmann, que relaciona a entropia à probabilidade ω do estado Γ correspondente, a saber:

$$S(\Gamma) = k \ln \omega(\Gamma) + \text{cte} \quad (4)$$

Para que esta expressão faça sentido físico são necessárias algumas considerações. Em primeiro lugar devemos lembrar que a entropia é definida usualmente apenas para estados de equilíbrio. A extensão da mesma para incluir sistemas fora do equilíbrio requer a consideração de sistemas que possam ser vistos como coleções de pequenos subsistemas, estando os mesmos em "equilíbrio local". Não nos alongaremos neste tema, pois viremos a retomá-lo mais adiante. Para prossequirmos é preciso antes que caracterizemos o estado Γ . Para tal é necessário um conjunto de variáveis extensivas $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ (tomadas como nulas no equilíbrio, do modo como este é definido na Termodinâmica Clássica). Aqui é indispensável cautela, pois estas variáveis dependem do problema específico em mão (por exemplo, volume, massa, carga elétrica, etc.). Caso não se disponha de senão uma parte destas variáveis, por exemplo, $\alpha_1, \dots, \alpha_\lambda, \lambda < n$, o tratamento se restringe aos casos para os quais a entropia, uma vez fixadas $\alpha_1, \dots, \alpha_\lambda$, é maximizada para as variáveis restantes, originalmente mencionadas. São feitas ainda hipóteses ergódicas: o sistema é isolado, sendo portanto fixa sua energia, e percorre continuamente os estados definidos pelas variáveis α_i ($i = 1, \text{etc.}$), passando con

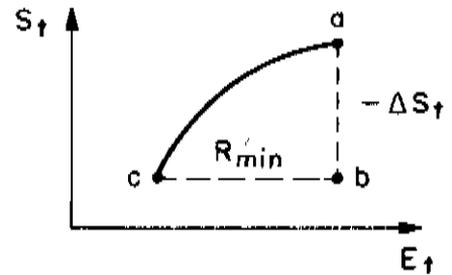
secutivamente de estados de menor para os imediatos de maior probabilidade. Finalmente, tomando-se a Mecânica Estatística por base, segue-se que um estado (definido por um ponto em algum espaço de fase) tem probabilidade nula (medida nula). É necessário portanto se definir regiões que contenham estados vizinhos. Assim se associa $\bar{\omega}$ estados compreendidos entre os intervalos α_i e $\alpha_i + d\alpha_i$ ($i = 1, \text{etc}$), uma função de probabilidades

$$d\omega = e^{\left[S(\alpha_1, \text{etc}) - S_0 \right] / k} \prod_i d\alpha_i \quad (5)$$

O próximo passo consiste em expandir a entropia $S(\Gamma)$ em torno de S_0 , o seu valor máximo, correspondente ao estado de equilíbrio termodinâmico, levando-se em conta que as derivadas primeiras são nulas e desprezando-se os termos de ordem superior à segunda. Assim obtêm-se uma gaussiana, que pode ser definida pelos valores médios das diversas grandezas e pelos segundos momentos (funções de correlação). A aproximação empregada é justificada pelo fato de k (constante de Boltzmann) ser muito pequena e as flutuações proporcionarem um afastamento muito pouco significativo do equilíbrio ($\alpha_i = 0$).

A diferença ΔS_t entre o valor da entropia $S(\alpha_1, \text{etc})$ e S_0 apresenta uma interpretação física interessante. Imaginemos um sistema isolado e façamos uma divisão do mesmo: uma diminuta parte, que denominaremos corpo, e o sub-sistema complementar, que designaremos por reservatório. Seja $S_t = S_t(E_t)$ a expressão da entropia para o sistema total onde E_t é a energia total, constante. Vamos supor agora que o corpo não se encontre em equilíbrio com o reservatório. A entro-

pia do sistema total passa a diferir do valor inicial, suposto um estado de equilíbrio (ponto a na figura abaixo), de uma quantidade $\Delta S_t < 0$ (já que o estado inicial, sendo de equilíbrio, tem entropia máxima). Esta diferença corresponde ao segmento ab da figura, cujo comprimento é igual a $-\Delta S_t$. Por outro lado, se pensarmos em levar o sistema de um estado de equilíbrio ao estado b de modo reversível, isto só será possível através de uma intervenção externa por meio de uma fonte de trabalho. Naturalmente o estado de equilíbrio em pauta não coincide com o estado a, pois houve alteração na energia total do sistema. O estado de equilíbrio considerado corresponde ao ponto c da curva (ver figura). O segmento bc representa, portanto, o trabalho mínimo necessário para trazer o corpo, inicialmente em equilíbrio térmico com o reservatório ao estado b, de modo reversível. Como o corpo constitui uma pequena parte do sistema como um todo, os processos que porventura estejam envolvidos nas considerações feitas acima não conduzem a variações importantes da energia e da entropia totais. Assim, segue-se do gráfico que:



$$\Delta S_t = -\frac{dS_t(E_t)}{dE_t} R_{min}$$

e uma vez que $\frac{dE_t}{dS_t} = T_0$, a temperatura de equilíbrio do sistema, i.e. a temperatura do reservatório, obtêm-se:

$$\Delta S_t = S - S_0 = \frac{-R_{min}}{T_0} \quad (6)$$

Resta assinalar que é desnecessária a expansão realizada acima para $S(i_1, \text{etc}) - S_0$. A gaussiana obtida conduz a um valor correto apenas para os segundos momentos. Para momentos de ordem mais alta esta distribuição é inadequada (12).

Passamos agora a tratar das funções de correlação dependentes do tempo. Como foi mencionado no início desta seção, as diferenças entre este tipo de correlação e as tratadas anteriormente são apenas de caráter formal. Os princípios básicos são essencialmente os mesmos em ambos os casos. A introdução do aspecto temporal permite, contudo, expor as flutuações sob novas formas. Como anteriormente consideram-se variáveis α_i (agora $\alpha_i = \alpha_i(t)$), equilíbrio local, etc. Novamente, as variáveis flutuantes são tomadas como variáveis aleatórias gaussianas (através de considerações análogas sobre a fórmula de Boltzmann).

O problema agora reside na seguinte questão: como decai um sistema de um estado de não-equilíbrio produzido por uma flutuação espontânea? Esta pergunta constitui o ponto chave para se estabelecer a conexão entre flutuações e termodinâmica dos processos irreversíveis. Onsager, em seus trabalhos clássicos (13-16), postula que este decaimento obedece, na média, as leis (empíricas) para o decaimento do estado de não-equilíbrio referido para o de equilíbrio, quando o primeiro é produzido pela súbita remoção de um vínculo (*). Este enunciado pode ser visto de modo mais pictórico, imaginando-se as flutuações como sofrendo a ação de forças aleatórias e respon

(*) ou seja, o sistema reage de modo idêntico, independente do fato da flutuação em pauta ser espontânea ou produzida por meios externos.

dendo a estas forças através das leis fenomenológicas que descrevem a resposta macroscópica (equações hidrodinâmicas). A origem da força estocástica provém do movimento ergódico relativamente rápido das coordenadas e momentos de sistema, não detectados. Assim, além dos coeficientes que aparecem devido à expansão da diferença $S - S_0$, temos agora taxas de processos irreversíveis, i.e. taxas que indicam a mudança de variáveis termodinâmicas de um estado, quando o mesmo é conhecido.

Caso nosso interesse se limite a considerar dois instantes separados por um longo intervalo de tempo, a probabilidade conjunta dos estados considerados em cada instante é igual ao produto das probabilidades independentes. Isto quer dizer que estes estados são estatisticamente independentes^(*). Assim a probabilidade conjunta da sucessão de estados está relacionada com a soma das entropias de cada estado. Caso o lapso de tempo não seja longo, os estados se tornam correlacionados estatisticamente. É precisamente as leis que regem o comportamento irreversível que nos dão as correlações, em virtude do postulado que conecta estas leis com o curso médio das flutuações.

Como antes, estas correlações, juntamente com as médias (valores de equilíbrio) das variáveis flutuantes, são suficientes para determinar a probabilidade conjunta para dois instantes, já que as flutuações são supostas como constituindo processos gaussianos. Isto quer dizer que se tivermos correlações para todos os pares de instantes, a probabilidade

(*) Nos referimos aqui à sistemas que "esquecem" seus estados iniciais num intervalo de tempo "razoavelmente" curto. O que importa, contudo, é precisamente a escala de tempo escolhida. Como caso limite temos sistemas Markoffianos. (ver adiante).

conjunta de dois estados para qualquer número de instantes fica completamente determinada.

Escolher as variáveis α_i requer uma dose de cautela: elas devem ser variáveis aleatórias Markoffianas. Em outras palavras, a estatística do futuro do sistema não depende de seu passado mas apenas de seu estado atual. A "escolha apropriada" das variáveis termodinâmicas impõe limitações quanto ao tipo do sistema a ser estudado. Para se estabelecer a conexão entre flutuações e as equações fenomenológicas que descrevem os processos dissipativos usuais (relações de Onsager) são excluídos sistemas rotatórios (forças de Coriolis e sistemas sujeitos a campos magnéticos externos, pois o princípio básico que justifica este tratamento, o princípio de reversibilidade das equações microscópicas, é violado quando ocorre qualquer um desses dois casos. A generalização para estes casos é apresentada no rodapé da página (35). Em virtude deste princípio, num modelo cinético, as variáveis termodinâmicas devem ser somas algébricas de (um grande número de) variáveis moleculares, sendo além disso funções pares daquelas variáveis moleculares que sejam funções ímpares do tempo (como velocidades moleculares). Assim uma reversão do sentido do tempo não alteraria o valor destas variáveis.

Ao confinarmos nossa escolha a variáveis gaussianas, ficamos sujeitos a considerar restrições suplementares. O sistema considerado deve ser constituído de um número "considerável" de partículas independentes e o equilíbrio deve ser estável pelo menos para intervalos da ordem dos tempos de medidas usuais. Isto requer também que os sistemas assinalados sejam "envelhecidos", i.e. sejam mantidos isolados durante um

lapso de tempo suficientemente longo para que as condições iniciais sejam "esquecidas". Esta hipótese de estacionaridade é sempre invocada no tratamento de flutuações com as finalidades mencionadas acima.

Os aspectos analíticos destas idéias serão examinados quando tratarmos explicitamente das equações fenomenológicas que descrevem fenômenos dissipativos (seção 2.4).

2.3 - Critérios de Estabilidade. Princípios de Le Châtelier e Le Châtelier-Braun

Quando dizemos que a entropia atinge um valor máximo num determinado estado de equilíbrio termodinâmico, fica definido que suas derivadas primeiras com relação aos diversos argumentos são nulas e as segundas derivadas negativas. Esta última condição possibilita estabelecer critérios de estabilidade. Sendo a entropia um máximo, qualquer variação δS é negativa. O oposto ocorre quando consideramos a energia livre de Helmholtz ou a energia livre de Gibbs. Este enunciado decorre unicamente do fato da entropia maximizada ser agora a soma da entropia do sistema propriamente dito e dos reservatórios específicos em contato com o mesmo. Isto conduz, uma vez consideradas as definições de calor (matematicamente expressa por $T_0 dS$) e de cada um dos respectivos potenciais, ao enunciado equivalente à maximização da entropia (total) de que estes potenciais atingem um valor mínimo.

Os critérios de estabilidade mecânica e térmica são expostos de modo mais geral através do que se conhece por

estabilidade intrínseca: um sistema isolado é considerado como constituido de duas partes - uma diminuta comparada ã outra. Suponhamos que a primeira apresente, por exemplo, energia e volume variáveis, constituindo um sistema em contato com reservatórios que mantêm constantes temperatura e pressão. A situação assim idealizada permite empregar a desigualdade (implícita) estabelecida acima para a energia livre de Gibbs, pertinente ao problema. Assim:

$$\delta G = \delta(U - T_0 S + P_0 V) > 0$$

ou

$$\delta U - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0 \quad (7)$$

Expandindo-se a energia interna U em série de Taylor e considerando termos de até segunda ordem, lembrando-se que a mesma é função da entropia e do volume, temos:

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial S} (\delta S) + \frac{\partial U}{\partial V} (\delta V) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (\delta S) (\delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right]$$

Uma vez que

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T_0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P_0$$

Segue-se daí:

$$\delta U = T_0 \delta S - P_0 \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (\delta S) (\delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] \quad (8)$$

Da desigualdade (7) e do resultado acima, temos finalmente:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (\delta S)(\delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0 \quad (9)$$

As condições necessárias e suficientes para que a forma quadrática do lado esquerdo desta desigualdade seja positiva definida são bem conhecidas. De um modo geral, a expressão quadrática : $V(x) = \sum a_{ij} x_i x_j$ $i, j = 1, \dots, n$ ($a_{ij} = a_{ji}$)

x é um vetor de coordenadas x_i

é positiva definida se e somente os cofatores do determinante simétrico $|a| = |a_{ij}|$ forem positivos. Para o caso acima temos então:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (11)$$

A desigualdade (10) fornece:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_V} > 0$$

Como $T > 0$, uma vez que a entropia é uma função crescente da energia, segue-se que $c_V > 0$ para sistemas estáveis.

Por outro lado, o membro esquerdo da desigualdade (11) pode ser colocado na forma de um jacobiano, de modo que podemos reescrevê-la como:

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]}{\partial (S, V)} > 0$$

ou

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} > 0$$

Das propriedades gerais dos jacobianos (8), temos:

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = \frac{\frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)}}{\frac{\partial (S, V)}{\partial (T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

Como $c_V > 0$, isto equivale a:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0, \quad \text{donde} \quad k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$$

A condição de $c_V > 0$ reflete a estabilidade térmica do sistema, expressando o fato de que a adição de calor ao mesmo aumenta sua temperatura. A desigualdade $k_T > 0$, por outro lado, se relaciona com a estabilidade mecânica do sistema, indicando que uma expansão isotérmica do mesmo diminui a sua pressão. Quando qualquer destas desigualdades deixa de existir, o sistema se torna instável.

Os critérios enunciados acima são um tanto específicos. A fim de ampliar a abordagem da questão de estabilidade, consideraremos uma outra colocação do problema. Para isto, tomemos um sistema isolado composto de um meio (reservatório) e de um corpo imerso neste meio. Seja S a entropia

total do sistema e y uma certa grandeza que caracterize o corpo de modo que a condição de S máxima, supondo esta variável "livre", seja:

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0$$

Embora o corpo venha a se encontrar em equilíbrio consigo próprio (equilíbrio interno), não há nenhuma obrigatoriedade de estar em equilíbrio com o meio. Seja agora x uma outra grandeza termodinâmica referente ao mesmo corpo, tal que se além da relação acima tivermos $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, segue-se que o corpo se encontra não somente em equilíbrio interno, mas também em equilíbrio com o meio. Introduzindo as notações

$$X = - \frac{\partial S}{\partial x} \quad , \quad Y = - \frac{\partial S}{\partial y}$$

a condição de equilíbrio termodinâmico completo, ou seja entropia máxima, fica representada pelas igualdades:

$$X = 0 \quad , \quad Y = 0$$

Como anteriormente, devemos ter as seguintes desigualdades:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0 \quad (12)$$

e

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (13)$$

correspondendo precisamente às condições necessárias e suficientes para que uma variação da entropia devido à altera-

ções das variáveis x e y seja negativa.

Suponhamos que uma pequena perturbação exterior provoque o rompimento do equilíbrio estabelecido entre o corpo e o meio. Suponhamos ainda que a grandeza y não seja afetada diretamente por esta perturbação. Se Δx corresponder à variação de x , a variação da grandeza X no instante em que a perturbação foi acionada será:

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x$$

A variação de x com y mantida constante viola naturalmente a condição $Y = 0$, i.e. o equilíbrio interno do corpo. Após o restabelecimento do equilíbrio, a grandeza $X \equiv \Delta X$ (no estado de equilíbrio inicial $X = 0$) terá o valor:

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x$$

A comparação entre os dois valores de ΔX é realizada fazendo-se novamente uso das propriedades dos jacobianos (mesma referência citada acima):

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}$$

O denominador do segundo membro é positivo como estabelecido acima (relação (12)). Levando em conta a desigualdade (13), segue-se:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0 \quad (14)$$

ções das variáveis x e y seja negativa.

Suponhamos que uma pequena perturbação exterior provoque o rompimento do equilíbrio estabelecido entre o corpo e o meio. Suponhamos ainda que a grandeza y não seja afetada diretamente por esta perturbação. Se Δx corresponder à variação de x , a variação da grandeza X no instante em que a perturbação foi acionada será:

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x$$

A variação de x com y mantida constante viola naturalmente a condição $Y = 0$, i.e. o equilíbrio interno do corpo. Após o restabelecimento do equilíbrio, a grandeza $X \equiv \Delta X$ (no estado de equilíbrio inicial $X = 0$) terá o valor:

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x$$

A comparação entre os dois valores de ΔX é realizada fazendo-se novamente uso das propriedades dos jacobianos (mesma referência citada acima):

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}$$

O denominador do segundo membro é positivo como estabelecido acima (relação (12)). Levando em conta a desigualdade (13), segue-se:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0 \quad (14)$$

$$\text{ou } |(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{y=0}| \quad (15)$$

Estas últimas desigualdades constituem o chamado princípio de Le Châtelier. Expresso verbalmente: processos espontâneos induzidos por um desvio do equilíbrio tendem a restaurar a condição de equilíbrio do sistema. Embora este enunciado pareça bem claro e explícito como expressão do princípio de Le Châtelier, uma outra interpretação é possível. Esta, de significado mais profundo, é conhecida como princípio de Le Châtelier-Braun. Para enunciarla, consideremos um sistema afastado do equilíbrio através de alguma perturbação imposta. A perturbação induz diretamente um processo que, pelo princípio de Le Châtelier, reduz a perturbação. Todavia, vários outros processos são desencadeados simultaneamente de modo indireto. O princípio de Le Châtelier-Braun estabelece que estes processos indiretamente induzidos influem na redução da perturbação externa.

Conquanto à primeira vista estes critérios pareçam ligados à dinâmica dos processos, um exame das conclusões e premissas envolvidas na derivação acima (prestemos atenção, por exemplo, na expressão utilizada: "após o restabelecimento do equilíbrio"; ou ao fato de inexistirem referências à taxas de variação) demonstra que são puramente estáticos. Contrariamente, na seção anterior é feita uma menção explícita da evolução temporal (hipótese de Onsager). Aqui vemos claramente a distinção entre os enunciados cabíveis dentro do discurso da Termodinâmica Clássica sobre sistemas fora do equilíbrio e os contidos no escopo da chamada Termodinâmica dos Processos Irreversíveis. Por outro lado as flutuações intrínsecas (ruído) são "irreduzíveis", i.e., convivem com o estado de equilíbrio,

na expressão clássica do termo, sem sofrerem atenuação, como prescreve o princípio de Le Châtelier. De fato, o estado de equilíbrio perde, com a introdução de flutuações, a conotação de perfeita definição. À "vista grossa" tudo permanece inalterado (Termodinâmica Clássica); todavia, olhos mais atentos reconhecem pequenas discrepâncias. Estas se tornam fundamentais na explicação de fenômenos como o movimento browniano⁽¹⁰⁾, que se manifesta em escala macroscópica.

2.4 - Termodinâmica dos Processos Irreversíveis: Fundamentos

O principal aspecto da descrição dinâmica frente à estática é, obviamente, a introdução da escala temporal. Contudo, no estudo de sistemas macroscópicos a transição da última para a primeira merece uma atenção especial. De fato, para nos referirmos à taxas de evolução temporal é preciso que estas façam sentido quando nos utilizarmos das relações termodinâmicas usuais como ponto de partida. A termodinâmica dos processos irreversíveis procura contornar problemas desta natureza, restringindo-se apenas a sistemas fora do equilíbrio que se encontram no estágio de equilíbrio local. Esta expressão denota que o sistema embora globalmente inhomogêneo, seja localmente (i.e. em regiões pequenas macroscopicamente falando, mas grandes do ponto de vista microscópico) homogêneo e satisfaça em cada ponto (ponto no sentido acima) as relações termodinâmicas usuais; contudo, agora as variáveis extensivas apresentam dependência temporal. Esta hipótese encontra apoio, como assinalado no primeiro capítulo, na solução da equação de Boltzmann, via o formalismo de Chapman-Enskog.

Tendo em mente estas considerações, podemos passar agora ao enunciado das leis fenomenológicas. Suponhamos um sistema, tal que o conjunto de variáveis termodinâmicas x_1, \dots, x_n permita definir o estado do mesmo completamente. É conveniente supor que nestas grandezas já estejam excluídos os valores de equilíbrio, de modo que estas variáveis expressem diretamente o grau de afastamento deste estado. Uma vez fora do equilíbrio, o sistema tenderá, pelos critérios vistos na seção anterior, a evoluir de modo que a entropia atinja de novo um valor máximo. As leis fenomenológicas que descrevem esta evolução estabelecem que a velocidade com que a grandeza x_j varia no tempo, \dot{x}_j , é função apenas das variáveis x_1, \dots, x_n , i.e.

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \dots, x_n)$$

Supondo que o sistema se encontre relativamente próximo do equilíbrio (x_j pequeno), podemos expandir a expressão acima, lembrando que os termos constantes da expansão são nulos e que apenas termos de primeira ordem são importantes. Assim:

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ij} x_j$$

Na expressão acima fazemos uso da convenção usual de soma sobre índices repetidos. De agora em diante empregaremos sempre esta convenção para designar somas.

Por outro lado, como vimos anteriormente, a tendência do sistema evoluir para o equilíbrio é medida pela grandeza:

$$X_i = - \frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (17)$$

usualmente denominada "força termodinâmica". Uma vez atingido o equilíbrio, $X_i = 0$ (a entropia \bar{e} máxima). Fazemos mais uma expansão, agora de X_i , função das variáveis x_i , considerando a penas termos lineares. A expressão (16) permite expressar as forças em termos das velocidades \dot{x}_i , denominadas "fluxos". Assim:

$$X_i = -R_{ik} \dot{x}_k \quad (18)$$

ou invertendo-se esta relação:

$$\dot{x}_i = -L_{ij} X_k \quad (19)$$

Os coeficientes $-R_{ik}$ e $-L_{ik}$ são denominados impedâncias e condutâncias, respectivamente, e dependem de variáveis como composição, temperatura e os valores de campos magnéticos e força de Coriolis eventualmente envolvidos.

Onsager demonstrou que $R_{ik} = R_{ki}$ ou equivalente, $L_{ik} = L_{ki}$ (*), invocando basicamente a invariância das leis microscópicas frente à inversão temporal (i.e. substituindo-se t por $-t$ nas equações microscópicas). A relação (18) é a expressão geral das leis fenomenológicas de transporte, quando estes processos se desenvolvem próximo do equilíbrio. Esta relação se apresenta sob as mais diversas formas, como a lei de Fourier que descreve a condução do calor, a lei de Fick que regula o transporte de matéria (difusão), a lei de Ohm ligada à condução elétrica em metais, etc. e a extensão destas leis para incluir fluxos acoplados, e.g. condução anisotrópica (calor,

(*) Quando estiverem presentes campos magnéticos ou forças de Coriolis, estas relações devem ser expressas como $L_{ik}(H) = L_{ki}(-H)$, H designando qualquer destes campos. Caso contrário são introduzidas assimetrias que invalidam estas relações.

eletricidade), efeitos termoelétricos, difusão térmica, etc. Estes últimos fenômenos ilustram o conteúdo da equação (19). Se fizermos os L_{ij} nulos para todo $i \neq j$, cada corrente (fluxo) passa a depender apenas da força X_j diretamente associada (por exemplo, gradiente de temperatura no caso de condução térmica ou gradiente do potencial químico no fenômeno de difusão). Assim os L_{ij} representam uma medida da interferência do processo j no curso do processo i . Estes acoplamentos se referem apenas a processos da mesma natureza, isto é, processos escalares (como reações químicas) não se acoplam a processos vetoriais (condução térmica ou elétrica). Isto exprime o teor do chamado princípio de Curie, relacionado com a simetria dos processos (17).

O problema envolvido na aplicação das relações de Onsager a qualquer conjunto de processos consiste primordialmente na identificação da expressão adequada da "força" X_i . O emprego direto da definição (17) envolve o conhecimento prévio da entropia como função das variáveis x_j . Todavia, este procedimento pode ser evitado se considerarmos a taxa de produção de entropia em lugar da própria entropia. Uma expansão de Taylor nos dá, em primeira ordem:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x_j} \cdot dx_j = -X_j dx_j$$

Esta expressão nos permite obter a taxa de produção de entropia associada aos processos irreversíveis:

$$\frac{dS}{dt} = -X_j \cdot \dot{x}_j \quad (20)$$

a qual é normalmente mais acessível e permite obter expressões apropriadas para as forças. Contudo, ela sozinha não possibilita obter forças e fluxos de modo único, havendo um certo grau de arbitrariedade nas definições. Este ponto será retomado no próximo capítulo quando tratarmos da questão de extensão das leis fenomenológicas. Levando em conta a expressão (18) podemos escrever:

$$\frac{dS}{dt} = R_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k \quad (21)$$

que expressa a produção de entropia como função de apenas variáveis dinâmicas (dx_i/dt). Pela segunda lei esta taxa é sempre positiva, anulando-se no equilíbrio. Visto que é uma expressão quadrática, isto corresponde a impor-lhe a condição de ser positiva definida, de modo que os cofatores da matriz das impedâncias $R = [R_{ij}]$ sejam todos positivos. Por outro lado, a expressão (20) pode ser ainda escrita substituindo-se \dot{x}_i da relação (19):

$$\frac{dS}{dt} = L_{ik} X_i X_k = 2\Psi(X, X) \quad (22)$$

que dá a taxa de produção de entropia como função de apenas variáveis de estado (as forças $X_i = -\partial S/\partial x_i$). Os coeficientes L_{ik} estão submetidos às mesmas condições impostas às impedâncias $-R_{ik}$.

Sendo dS/dt uma função quadrática e homogênea dos fluxos ou das forças, podemos definir uma outra função Φ , que tenha um caráter de potencial, através da qual as relações fenomenológicas possam ser obtidas. Definindo-se:

$$\Phi(\dot{x}, \dot{x}) = \frac{1}{2} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} R_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k \quad (23)$$

denominanda função dissipativa, verificamos facilmente que

$$X_i = - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{x}_i} \quad (24)$$

As leis fenomenológicas podem ser ainda formuladas em termos de um princípio variacional (incluindo as relações recíprocas de Onsager). Trata-se de uma generalização de um princípio similar em hidrodinâmica, que expressa a condição de dissipação mínima, apresentando a forma:

$$\frac{dS}{dt}(\dot{x}) - \Phi(dx/dt, dx/dt) = \max.$$

A condição de dissipação mínima está embutida nesta expressão para processos de condução^(*) onde a taxa $\dot{S}(\dot{x})$ é especificada: fluxos estacionários de calor, significando que não há acúmulo de calor em nenhum ponto do interior do sistema, daí $\dot{S}(\dot{x})$ conter somente contribuições de fluxos nos contornos, onde seus valores são conhecidos. Sendo assim, a função dissipativa, $\Phi(\dot{x}, \dot{x})$, que mede a taxa de "dissipação" da energia livre, assume um valor mínimo.

Finalmente, para encerrarmos este capítulo, reexaminamos as equações fenomenológicas do ponto de vista de flutuações (ver final da seção 2.2). As equações determinísticas (18) e (19) representam os valores médios das equações associadas à evolução das variáveis α_i , previamente introduzi

(*) de calor

das. Cumpre assinalar que estas variáveis tem um caráter mais fundamental que as variáveis x_j , ou seja, embora a formulação estabelecida até agora não mencione explicitamente leis básicas (de caráter mecânico), existe uma hierarquia entre as descrições abordadas. As equações de evolução para as variáveis α_j diferem das relações (18) e (19) apenas pela inclusão de forças estocásticas, mais diretamente ligadas à natureza granular da matéria, que se adicionam às forças $X_j^* = - \frac{\partial S}{\partial \alpha_j}$. Assim temos:

$$- R_{ij} \dot{\alpha}_j = X_i^* + \epsilon_i \quad (25)$$

de modo que $- R_{ij} \langle \dot{\alpha}_j \rangle = \langle X_i^* \rangle$ é idêntica à equação (18). Aqui o símbolo $\langle \rangle$ se refere a dois tipos de médias, supostas iguais: temporal e a obtida por meio da função de distribuição introduzida na seção 2.2. (relação (5)), o que constitui uma forma da chamada hipótese ergódica.

Como foi mencionado anteriormente, as variáveis α_j são gaussianas; as forças extras ϵ_j devem ser markoffianas ("memória curta"), o que requer que tenhamos as seguintes relações:

$$S = S_0 + \frac{1}{2} S_{ij} \alpha_i \alpha_j + \text{termos de ordem superior (desprezados nesta análise)} \quad (26)$$

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}$$

e

$$\langle \epsilon_i(t), \epsilon_j(t + \tau) \rangle = 0, \quad \tau \neq 0 \quad (27)$$

i.e., os valores de ϵ_i em instantes distintos estão completamente descorrelacionados. Devemos lembrar que estas forças variam numa escala de tempo muito menor que a das variáveis α_i ou das forças X_i^* .

Da relação (26) temos:

$$X_i^* = - \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = - S_{ij} \alpha_j \quad (28)$$

A equação (25) assume então a forma:

$$R_{ij} \dot{\alpha}_j = S_{ij} \alpha_j - \epsilon_i \quad (29)$$

Uma vez que as variáveis $\alpha_j(t)$ são simétricas frente à inversão de tempo ou, em outras palavras, é indiferente se tomarmos o valor médio da grandeza α_j antes ou depois de medirmos a grandeza α_j , podemos escrever:

$$\langle \alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau) \rangle = \langle \alpha_i(t + \tau) \alpha_j(t) \rangle \quad (30)$$

Tomando a derivada de ambos os membros desta igualdade com relação a τ e fazendo $\tau = 0$, obtemos:

$$\langle \alpha_i \dot{\alpha}_j \rangle = \langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle \quad (31)$$

Devemos ter o cuidado com relação à esta última passagem, pois se considerarmos a operação equivalente, expressa por:

$$\langle \alpha_i(t - \tau) \alpha_j(t) \rangle = \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau) \rangle$$

(condição de estacionaridade dos processos)

observamos que a derivada \bar{a} direita com relação a τ ($\tau + 0^+$) e a esquerda ($\tau + 0^-$) não coincidem. Isto revela que a notação diferencial é um acessório inapropriado, sendo mais rigoroso usar diferenças finitas. Apenas estas últimas são acessíveis à observação experimental, já que medidas sucessivas não podem ser feitas arbitrariamente próximas no tempo. Tendo em vista estas precauções, as relações (29) e (30) nos permitem estabelecer:

$$R_{ij} \langle \alpha_i \dot{\alpha}_j \rangle = S_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \epsilon_i \alpha_i \rangle$$

e

$$R_{ji} \langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle = S_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \epsilon_j \alpha_j \rangle$$

Uma vez que $\langle \epsilon_i \alpha_i \rangle = \langle \epsilon_j \alpha_j \rangle = 0$, $S_{ij} = S_{ji}$ e $\langle \alpha_i \dot{\alpha}_j \rangle = \langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle$, segue-se que (13,14):

$$R_{ij} = R_{ji}$$

que constituem as relações de Onsager. Caso existam campos magnéticos H ou estejam envolvidos sistemas rotatórios com velocidade Ω , que são funções ímpares do tempo, as relações acima assumem a forma:

$$R_{ij}(H) = R_{ji}(-H)$$

$$R_{ij}(\Omega) = R_{ji}(-\Omega)$$

Relações análogas às expressões (21), (22) e

(23) podem ser construídas com as variáveis α_i . O princípio de dissipação mínima reflete agora a "trajetória" mais provável, i.e. a "trajetória" $\alpha_i(t)$ que maximiza a função de probabilidade condicional $f(\alpha_2, t_2; \alpha_1, t_1)$ (probabilidade de α_2 ter o valor de $\alpha_2(t_2)$ no instante t_2 , tendo α_1 o valor $\alpha_1(t_1)$ no instante t_1), expressa pela forma exponencial (cf.(15)) proporcional a

$$\exp. \left\{ - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{k} \int_{t_1}^{t_2} \left[2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(X^*, X^*) - 2 \frac{d}{dt} S(\alpha) \right] dt \right\}$$

quando os $\alpha_i(t_2)$ e $\alpha_i(t_1)$ forem conhecidos, sendo finito o intervalo $t = t_2 - t_1$.

Com isto finalizamos a exposição dos principais enunciados da Termodinâmica Clássica e a extensão do método termodinâmico para abarcar a descrição de processos irreversíveis. Retomaremos alguns dos pontos aqui levantados no próximo capítulo, com o propósito de introduzir termos não-lineares nas expressões das leis fenomenológicas apresentadas nesta seção.

2.5 - Referências

1. H. B. Callen, Thermodynamics (Wiley, New York, 1960).
2. W. Pauli, Thermodynamik und Kinetische Gastheorie, Zweite Auflage (Verlag des Vereins der Mathematiker und Physiker an der ETH, Zürich, 1953).
3. G.H. Wannier, Statistical Physics (Wiley, New York, 1966)
4. L. Boltzmann, Lectures on gas Theory. Transl. by S.G. Brush (University of California Press, Berkeley, 1964).
5. J.W. Gibbs, Elementary principles in Statiscal Mechanics (Dover, New York, 1960).
6. A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) 11, 170 (1903).
7. H.B. Callen, in Nonequilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, edited by R.J. Donnelly, R. Herman and I. Prigogine (The University of Chicago Press, Chicago and London, 1965).
8. L.D. Landau et E.M. Lifchitz, Physique Stastique (Mir, Moscou, 1967).
9. L.P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes and J. Kane, Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967).
10. A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) 17, 549 (1905).
11. ibd. 33, 810 (1910).
12. L. Tisza and P.M. Quay, Ann. Phys. (New York) 25, 48 (1963).
13. L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405 (1931).
14. ibd. 38, 2265 (1931).

15. L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. 91, 1505 (1953).
16. ibd. 91, 1512 (1953)
17. S.R. de Groot and P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics
(North - Holland, Amsterdam, 1962).

CAPÍTULO III

*Quem tem apenas um momento de vi-
da não tem mais nada a dissimular.*

(Quinault - Atys)

Resumo

Retomamos a formulação fenomenológica dos problemas de transporte. Revemos brevemente as tentativas anteriores de extensão das relações lineares. A discussão de relações fenomenológicas não-lineares é retomada com base na expressão de Onsager para forças termodinâmicas, sendo aqui generalizada. Propomos um esquema que envolve autoconsistência das definições: forças termodinâmicas como funções (não-lineares) dos fluxos, introduzidas a priori, e as expressões destas forças obtidas a partir da função dissipativa. Este desenvolvimento formal nos leva a definir uma temperatura T , que apresenta uma dependência explícita nos fluxos. Trata-se, contudo, de uma temperatura virtual, introduzida para que a extensão proposta acompanhe de perto o tratamento fenomenológico usual. O caráter não linear desta extensão é enfatizado: os gradientes externos (forças) são supostos fracos, embora as "forças efetivas" (i.e. forças que levam em conta os efeitos internos do sistema produzidos por mecanismos de feed-back) sejam fortes o bastante para que desvios não-lineares das leis fenomenológicas usuais sejam significativas; neste caso temos o que designaremos por regime não-linear. Seria mais conveniente empregar a terminologia "regime não-linear efetivo" para distingui-lo do regime não-linear produzido pela imposição de gradientes externos fortes. A fim de exemplificar o método introduzido, calculamos as expressões para as condutividades térmica e elétrica para o caso do efeito termoelétrico. Outros exemplos são mencionados. Possíveis limitações do esquema proposto são discutidas.

3.1 - Introdução

A idéia de relações de transporte não-lineares aparece frequentemente de modo implícito nos tratamentos de fenômenos de transporte. De fato os métodos matemáticos engendrados até o momento tem permitido lidar de modo genérico e flexível apenas quando a aproximação linear das equações subjacentes ao problema físico em questão é tida como satisfatória. Esta aproximação está intimamente ligada às condições experimentais usuais: Os gradientes de temperatura são usualmente pequenos, de modo que a lei de Fourier é satisfeita; para campos elétricos moderadamente intensos a lei de Ohm descreve o fenômeno de condução elétrica em metais de maneira satisfatória, etc. Contudo, é de se supor que esta aproximação tenha seus limites. De fato, inúmeros fenômenos macroscópicos são reconhecidamente descritos apenas por relações envolvendo termos não-lineares. Como exemplos mais conhecidos podemos citar os diversos regimes hidrodinâmicos, reações químicas, etc. Ao lado dos fenômenos mencionados acima, os quais são tratados analiticamente através de equações diferenciais não-lineares envolvendo grandezas macroscópicas, temos a tradicional equação de transporte de Boltzmann, e suas variantes (equação de Landau-Vlasov em plasmas, etc.) que pretende uma descrição eminentemente microscópica. Trata-se de uma complexa equação não-linear integro-diferencial. Como antes, a aproximação linear permite uma solução desta equação; um processo de médias estatísticas conduz a relações macroscópicas lineares nas diversas grandezas intensivas (temperatura, pressão, potencial quí

mico, etc.). Aqui se supõe de antemão que estes gradientes sejam pequenos, de modo que se possam empregar distribuições locais (hipótese de equilíbrio local). O "prosseguimento" das expansões, ou seja, a inclusão de termos de ordem superior nos gradientes, tem defrontado com inúmeras dificuldades, sejam de caráter matemático (ausência de métodos analíticos), sejam físicas (validade da equação de Boltzmann). O método de Chapman-Enskog dá origem, portanto, a apenas coeficientes de transporte lineares (condutividade elétrica, térmica, coeficiente de difusão, viscosidade, etc.)^(*). Outra maneira de se obter estes coeficientes, também de caráter microscópico, é o método mecânico-estatístico de Kubo, que fornece os mesmos coeficientes enunciados como funções de correlação. Contudo, este método pressupõe um pequeno afastamento do equilíbrio (tratamento perturbativo) e o cálculo de coeficientes de ordem superior se torna virtualmente impraticável. Outros meios de extensão das relações fenomenológicas retomam o método de Kelvin (Li,(1)), sem fornecer elementos teóricos novos, quase limitando o problema a uma mera expansão de Taylor. Do ponto de vista termodinâmico, Prigogine ressalta a inaplicabilidade de métodos variacionais clássicos (teorema da produção mínima de entropia) à sistemas que exijam uma descrição "não-linear". Neste trabalho enfocamos o problema da introdução de coeficientes de transporte não-lineares de um modo muito peculiar: partindo da formulação fenomenológica tradicional, procuramos generalizar formalmente as definições de forças, função dissipativa, etc. Ao longo deste desenvolvimento, chamamos a atenção

(*) Devemos mencionar as equações de Burnett, obtidas como uma continuação da expansão de Chapman-Enskog. Estas carregam, contudo, uma correção em segunda ordem, cuja eficácia tem sido frequentemente questionada.

para as grandezas que carreguem significado físico. A não linearidade é colocada num nível de manipulação algébrica. O ponto de partida é a função dissipativa, que ocupa um papel central dentro da Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, como visto no capítulo anterior. As considerações que realizamos na tentativa de levar a cabo este programa são expostas nas seções seguintes.

3.2 - Regime Linear

No capítulo anterior introduzimos a formulação de sistemas fora do equilíbrio através da linguagem de fluxos e forças. Salientamos que as relações entre estas grandezas são lineares. Para fins ilustrativos, consideraremos agora o caso de um sistema no qual ocorrem dois processos vetoriais simultâneos, sendo o sistema unidimensional. Assim podemos pensar, por exemplo, em fluxos estacionários e simultâneos de calor e eletricidade num fio condutor. Esta situação pode ser expressa simbolicamente do seguinte modo:

$$X_1 = R_{11}^0 J_1 + R_{12}^0 J_2 \quad (1)$$

$$X_2 = R_{21}^0 J_1 + R_{22}^0 J_2 \quad (2)$$

onde os J_i designam fluxos e os X_i forças termodinâmicas. Os coeficientes R_{ij}^0 são denominados impedâncias e dependem de grandezas características do meio (do ponto de vista fenomenológico), como condutividade elétrica, térmica, etc., além da temperatura e outras grandezas termodinâmicas, que apresen-

tam um significado definido devido ao fato do sistema se encontrar próximo do equilíbrio termodinâmico.

Quando um sistema físico for representado através de relações fenomenológicas do tipo (1) e (2), acompanhadas das considerações acima, então são válidas as relações de Onsager, ou seja, $R_{ij}^0 = R_{ji}^0$. Neste caso, no qual os fluxos J_i são estacionários, dizemos que o sistema se encontra no *regime linear* (de transporte). O índice o designará a partir de agora este regime. Sendo os processos de condução dissipativos, podemos escrever a taxa de produção de calor na forma:

$$\frac{dQ}{dt} = T_o \frac{dS^0}{dt} = X_1 J_1 + X_2 J_2 = X_i J_i \quad (3)$$

T_o representa a temperatura (estacionária) local^(*). Das expressões anteriores, temos:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_o} \left[R_{11}^0 J_1^2 + (R_{12}^0 + R_{21}^0) J_1 J_2 + R_{22}^0 J_2^2 \right] \quad (4)$$

Frisamos que todas as relações acima, a menos das relações de Onsager, são *fenomenológicas*. Isto quer dizer que não importam as diferenças formais entre estas relações e as apresentadas no capítulo anterior. Por exemplo, o fato de escolhermos as forças e fluxos a partir da expressão da taxa

(*) Supondo que as extremidades do fio estejam em contato com reservatórios térmicos cujas temperaturas sejam T_o e $T_o + \Delta T_o$, suporemos sempre que $\Delta T_o / T_o$ seja pequeno, de modo que a "temperatura do sistema" possa ser sempre aproximada por T_o . Isto equivale a dizer que grandezas termodinâmicas pertinentes, por exemplo, o calor específico, possam ser tomados em $T = T_o$. A temperatura T_o deve caracterizar de modo análogo todas as grandezas diretamente relacionadas com o fenômeno de transporte em pauta e que dependam da temperatura (condutividade térmica, elétrica, etc.).

de produção de calor em vez da taxa de produção de entropia, como anteriormente, significa apenas que a temperatura fica "em butida" nas impedâncias; contudo, uma vez que *todas* as impedâncias são igualmente afetadas, as relações de Onsager permanecem inalteradas. Em outras palavras, a descrição do *regime linear* não é alterada pela arbitrariedade mencionada. Neste particular, chamamos a atenção para o fato de que as relações acima foram empregadas no artigo original de Onsager (2), o qual nos forneceu o ponto de partida para este trabalho. São ainda de importância para as considerações sobre o *regime linear* a função dissipativa Φ , que deve ser distinguida da função dissipativa de Rayleigh, por um fator multiplicativo T_0 ($\Phi_{\text{Rayleigh}} = T_0 \Phi$), tal que:

$$2\Phi(J,J) \equiv \frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_0} \sum_{i,k} R_{ik}^0 J_i J_k \quad (5)$$

A função dissipativa, como assinalado por Rayleigh (3), representa o papel de um potencial. De fato, podemos obter os X_i a partir desta função:

$$\frac{1}{T_0} X_i = \frac{\partial \Phi(J,J)}{\partial J_i} \quad (6)$$

Ressaltamos que esta fórmula foi empregada originalmente por Onsager na descrição do fenômeno de condução térmica em meios anisotrópicos (cristais de baixa simetria). Supomos que a mesma seja aplicável aos fenômenos de transporte (lineares, fluxos estacionários) mencionados neste trabalho. O próximo passo será empregar as expressões acima, numa forma generalizada, a fim de introduzir a noção de "regime não-linear" e os

coeficientes de transporte não-lineares correspondentes.

3.3 - Regime não-linear^(*) · Coeficientes de Transporte não-lineares

Como enfatizamos no início deste capítulo, relações lineares correspondem a pequenos gradientes (de grandezas intensivas). Neste ponto podemos distinguir aqui dois significados para a palavra pequeno. Em primeiro lugar temos um gradiente externo ΔT_0 , o qual é imposto pela presença de, por exemplo, dois reservatórios; seja T_0 a temperatura de um deles e $T_0 + \Delta T_0$ a temperatura do outro. Sendo l um comprimento característico (no caso de um sistema unidimensional, o comprimento do fio), o gradiente externo será então $|\nabla T_0| \approx \frac{|\Delta T_0|}{l}$. Este gradiente supomos sempre pequeno. Por outro lado, devemos indagar como o sistema reage internamente a este gradiente. Um comportamento regido pelas relações que caracterizam o regime linear expostas acima indica que o sistema também vê o gradiente externo como pequeno. Este pode não ser o caso e então deparamos com o que denominaremos de regime não-linear. Supomos aqui que a linguagem de fluxos-forças seja adaptável a este "regime". Como exemplo ilustrativo de que uma linguagem pode não ser útil para todos os "regimes" podemos mencionar o caso de reações químicas, para as quais a linguagem termodinâmica é útil quando as reações se encontram próximas de equilíbrio; fora este "regime", a linguagem mais apropriada é a própria cinética das reações. Embora possam existir outros regime "não-lineares", o regime que temos em mente é aquele que se segue imediatamente ao regime linear. Neste caso supomos que uma ge

(*) mais precisamente: "Regime não-linear efetivo"

neralização das relações apresentadas na seção anterior permite uma descrição satisfatória dos processos dissipativos que por ventura venham a se desenvolver num dado sistema pela existência de "campos internos efetivos" como resposta a gradientes externos fracos.

Em primeiro lugar suporemos que neste caso as relações entre forças e fluxos sejam formalmente idênticas às expressões (1) e (2) da seção anterior; considerando-se um sistema isotrópico e unidimensional, com dois processos ocorrendo simultaneamente (e.g. fluxos estacionários de calor e eletricidade):

$$X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2 \quad (7)$$

$$X_2 = R_{21}J_1 + R_{22}J_2 \quad (8)$$

Agora, contudo, $R_{ik} \neq R_{ki}$

Um modo de expressar a condição de regime não-linear é supor que as impedâncias R_{ik} apresentem uma dependência nos fluxos. Esta dependência pode ser, em geral, complicada. Suporemos, todavia, uma dependência simples, para exemplificarmos o esquema proposto. Tomemos, por exemplo, a forma polinomial de grau mais baixo de modo que a propriedade de isotropia do sistema fique representada, ou seja, uma inversão de todas as forças termodinâmicas acarreta uma inversão de todos os fluxos; isto requer que $R_{ik}(J_1, J_2) = R_{ki}(-J_1, -J_2)$. Assim, devemos ter algo da forma:

$$R_{11} = R_{11}^0 + \alpha_{11}J_1^2 + \alpha_{12}J_1J_2 \quad (9)$$

$$R_{12} = R_{12}^0 + \alpha_{22} J_2^2 + \alpha_{21} J_1 J_2 \quad (10)$$

$$R_{21} = R_{21}^0 + \beta_{11} J_1^2 + \beta_{12} J_1 J_2 \quad (11)$$

$$R_{22} = R_{22}^0 + \beta_{22} J_2^2 + \beta_{21} J_1 J_2 \quad (12)$$

sendo que $R_{ik}^0 = R_{ki}^0$ (relações de Onsager)

ou seja, o esquema proposto pressupõe que a descrição linear seja recobrada quando os coeficientes dos termos quadráticos forem desprezíveis ou quando os gradientes externos forem muito fracos, embora o suficiente para que correntes sejam detectáveis. O fato das relações de Onsager serem exigidas requer que todas as condições subjacentes às mesmas sejam respeitadas (a inversão de um campo magnético eventualmente presente deve ser levada em conta, etc.). As expressões para os R_{ik} como funções dos J_i são um tanto arbitrárias. Contudo são suficientemente gerais para que as expressões das forças apresentem uma dependência "equilibrada", tanto em J_1 como em J_2 , i.e.:

$$X_1 = R_{11} J_1 + R_{12}^0 J_2 + \alpha_{11} J_1^3 + \alpha_{12} J_1^2 J_2 + \alpha_{21} J_1 J_2^2 + \alpha_{22} J_2^3 \quad (13)$$

$$X_2 = R_{21}^0 J_1 + R_{22}^0 J_2 + \beta_{11} J_1^3 + \beta_{12} J_1^2 J_2 + \beta_{21} J_1 J_2^2 + \beta_{22} J_2^3 \quad (14)$$

Resta saber se com estas expressões podemos construir uma função dissipativa, usando para isto a definição (5), com R_{ik} em lugar de R_{ik}^0 e, através da relação (6), obter de novo as forças, consistentemente com (13) - (14). É fácil de ver que este programa não produzirá os efeitos desejados. De fato, a função dissipativa é uma função homogênea para forças defini

das pela relação (6). Simbolicamente:

$$2\phi(J, J) = \frac{1}{T_0} \sum_i X_i J_i = \sum_i J_i \frac{X_i}{T_0} = \sum_i J_i \frac{\partial \phi}{\partial J_i}$$

Portanto, a única coisa que obteremos são coeficientes não-lineares nulos ($\alpha_{ij} = \beta_{ij} = 0$) e recobramos as relações lineares anteriores. Como então fazer uso da relação (6) sem incorrer no mesmo erro? A única saída é supormos que a temperatura que entra na definição da função dissipativa dependa dos fluxos, de tal modo que a existência de relações não-lineares seja compatível com a relação (6) (com T_0 substituída pela nova T). Partindo de considerações análogas às anteriormente feitas para as impedâncias, devemos supor que:

$$T = T_0(1 + a J_1^2 + b J_1 J_2 + c J_2^2)$$

As novas relações (generalizações das expressões vistas na seção anterior) assumem, portanto, a forma:

$$X_i = T \frac{\partial \phi}{\partial J_i} = T \frac{\partial}{\partial J_i} \left(\frac{\phi'}{T} \right) \quad (15)$$

onde

$$\phi' = \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k$$

Visto que, pelas considerações feitas acima, $\frac{\phi'}{T} = \frac{\phi'^0}{T_0}$ e

uma vez que $\frac{\partial}{\partial J_i} \left(\frac{\phi'^0}{T_0} \right) = \frac{1}{T_0} \frac{\partial}{\partial J_i} (\phi'^0)$ (T_0 não sofre a ação

da derivada), segue-se :

$$X_i = X_i^0 (1 + a J_1^2 + b J_1 J_2 + c J_2^2),$$

donde:

$$\alpha_{11} = a R_{11}^0 \quad (16)$$

$$\alpha_{12} = a R_{12}^0 + b R_{11}^0 \quad (17)$$

$$\alpha_{21} = b R_{12}^0 + c R_{11}^0 \quad (18)$$

$$\alpha_{22} = c R_{12}^0 \quad (19)$$

$$\beta_{11} = a R_{21}^0 \quad (20)$$

$$\beta_{12} = a R_{22}^0 + b R_{21}^0 \quad (21)$$

$$\beta_{21} = b R_{22}^0 + c R_{21}^0 \quad (22)$$

$$\beta_{22} = c R_{22}^0 \quad (23)$$

O tratamento formal desenvolvido acima deve ser examinado com cuidado. Em primeiro lugar devemos lembrar que a temperatura T_0 é a temperatura diretamente relacionada com as medidas experimentais (ou seja, T_0 é a temperatura que se pode medir e controlar, pois é justamente a temperatura do "reservatório" em contato com o qual o sistema se encontra). Quanto a T , temos em mente não uma temperatura que carregue com significado físico real; trata-se de uma temperatura virtual, introduzida com o fito de tornar o esquema teórico desenvolvido o mais próximo possível do tratamento fenomenológico tradicional, procurando, de certa forma, estendê-lo. As grandezas que carregam um significado físico digno de

nota são as novas forças X_j , que desempenham o papel de forças termodinâmicas efetivas. Os coeficientes a , b e c estão ligados a mecanismos internos de feed-back de modo que a força termodinâmica apresenta um valor efetivo. Trata-se, portanto, de um esquema que deve funcionar para sistemas onde o formalismo da TPI, embora em princípio adaptável aos mesmos, não possibilite uma descrição satisfatória (desvio do comportamento linear). Devemos ainda chamar a atenção para o tipo de expansão envolvido no esquema acima. O fato de havermos partido da função dissipativa nos permite ter uma aproximação válida em sexta ordem nos fluxos (o que pode ser visto facilmente da expressão de Φ'/T : os termos da quarta ordem desaparecem em virtude da manipulação algébrica). Assim, é um ponto fundamental do desenvolvimento aqui apresentado, a escolha da função a ser expandida.

Em suma, acreditamos que o tratamento desenvolvido constitua um caso peculiar de efeitos não-lineares. De forma análoga ao que se acontece com mecânica não-linear temos aqui efeitos de feed-back. É bem provável que os resultados expostos possam ser obtidos a partir de um esquema teórico mais geral. Contudo, o nosso intuito aqui é chamar a atenção para as limitações do esquema formulado. Em particular, devemos atentar para o caráter fenomenológico do esquema. Assim, a maneira mais imediata para se determinar suas limitações é através da comparação experimental. Salientamos que as condições experimentais devem conduzir a fluxos estacionários. Este é um ponto básico concernente ao tratamento exposto.

Em todas nossas considerações tivemos sempre em mente o caso particular de dois fluxos e duas forças. Uma

extensão para os casos onde o número de fluxos e forças é superior a dois é imediata. Isto torna, contudo, a algebra mais tediosa e requiere uma escolha mais cuidadosa das expressões para as impedâncias.

Os fenômenos escalares (reações químicas) podem ser tratados eventualmente de modo análogo. Contudo, a exigência das "impedâncias" serem funções pares dos fluxos deixa de ser necessária, o que faz com que os coeficientes não-lineares de ordem mais baixa sejam os de segunda ordem. Mais adiante voltaremos a comentar sobre estes fenômenos.

3.4 - Cálculo de Condutividades. Efeito Termoelétrico

Passaremos agora a considerar um caso particular de fenômenos acoplados. Escolhemos o exemplo do efeito termoelétrico tendo em mente fins ilustrativos. Experimentalmente, é uma questão que não sabemos responder se este efeito conduz a contribuições não-lineares detectáveis (em termos de nossa formulação as constantes a, b e c seriam neste caso muito pequenas). Contudo, é de se supor que em alguns semi-condutores estes efeitos possam vir a ser medidos (esta suposição é baseada no fato de existirem semi-condutores como o In Sb tipo n que apresentam desvios quadráticos da lei de Ohm; devemos salientar, contudo, que desconhecemos se estes materiais apresentam efeitos cruzados relevantes. Ver por exemplo, a referência⁽⁴⁾).

O primeiro passo para aplicarmos o formalismo desenvolvido ao fenômeno em questão é reconhecer que se

a - b = c = 0 recobramos as relações que descrevem o regime linear. Ou seja, os efeitos não lineares são introduzidos de tal modo que nos permite fazer uso das relações tradicionais. A única precaução que devemos ter é na hora de escolhermos as forças e fluxos. Ilustraremos isto no que se segue. No caso do regime linear, é lícito escrever^(*),

$$T_1 dS_1 = dU_1 - \mu_1 dN_1 \quad (24)$$

1 indica que esta relação é válida localmente. Supomos que a pressão seja constante como é usual em sólidos. Uma vez que gradientes das grandezas intensivas, no caso a temperatura e o potencial químico, acarretam correntes de energia (calor) e partículas, é natural que escrevamos:

$$\vec{Q} = T \vec{S} = \vec{U} - \mu \vec{J} \quad (25)$$

onde \vec{Q} designa corrente de calor, \vec{U} a corrente de energia total e \vec{J} a corrente de partículas^(†). A expressão acima se ajusta bem às nossas concepções usuais de corrente térmica, a saber, fluxo de energia de caráter puramente térmico. Uma vez que os fluxos são estacionários, podemos escrever as seguintes relações que espessam continuidade^(**):

(*) Como assinalamos no capítulo anterior, pág. 38 segundo parágrafo, fenômenos estacionários (e.g. condução de calor) não produzem variações de entropia senão nos contornos. A variação de entropia é atribuída, neste caso, ao resto do universo. Uma outra maneira de ver o problema, e que é adotada a seguir, enfoca o próprio sistema no qual se dão os fenômenos de transporte em pauta. No caso de um fio condutor cujos extremos estão em contato com reservatórios a temperaturas distintas, supondo que apenas se dê transporte de calor, imaginamos que entropia seja produzida no interior do fio a uma taxa que compense a diferença entre a taxa de diminuição de entropia do reservatório quente e a taxa de aumento de entropia do reservatório frio (Cf. Zemansky (5) pág. 192).

(**) Para uma discussão da passagem de sistemas discretos para sistemas contínuos, sugerimos ao leitor o livro de Callen (6).

(†) Leia-se densidade de corrente

$$\nabla \cdot \vec{U} = 0 \quad (26)$$

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (27)$$

Sendo o sistema unidimensional, isto implica que estas correntes não dependem da posição. Quanto à "corrente de entropia" \vec{S} uma vez que os processos são dissipativos, não são conservativos quanto a este fluxo, ou seja:

$$\nabla \cdot \vec{S} = \frac{dS}{dt} \quad (28)$$

Com estas relações podemos construir a expressão para a produção de entropia (cf. Callen, referência (7)).

$$\frac{dS}{dt} = \nabla \cdot \vec{S} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{U} - \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J} \quad (29)$$

Levando em conta as relações (25)-(26)-(27), podemos escrever imediatamente:

$$\nabla \cdot \vec{Q} = -(\nabla \mu) \cdot \vec{J} \quad (30)$$

Temos então:

$$\frac{dS}{dt} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{Q} - \frac{1}{T} (\nabla \mu) \cdot \vec{J} \quad (31)$$

Usualmente (cf. Callen (7), de Groot (8)) os autores param aqui e a partir desta última expressão estabelecem as forças como $\nabla(1/T_0)$ e $(1/T_0)\nabla\mu$. Como mencionamos anteriormente, esta escolha é arbitrária. A fim de ajustarmos as expressões das forças termodinâmicas ao nosso formalismo, faremos como Onsager a escolha das forças a partir da expressão da taxa de calor produzido $\frac{dQ}{dt} = T_0 \frac{dS}{dt}$.

Assim:

$$T_0 \frac{dS}{dt} = \left(-\frac{1}{T_0} \nabla T_0 \right) \cdot \vec{Q} - (\nabla \mu) \cdot \vec{J} \quad (32)$$

Desta expressão, escolhemos:

$$X_1^0 = \nabla \mu, \quad J_1 = -\vec{J} \quad (33)$$

e

$$X_2^0 = -\frac{1}{T_0} \nabla T_0, \quad J_2 = \vec{Q} \quad (34)$$

A taxa de produção de calor assume, deste modo, a forma genérica escrita anteriormente (relação (5)):

$$T_0 \frac{dS}{dt} = X_1^0 J_1 + X_2^0 J_2$$

No regime não-linear as forças X_1^0 e X_2^0 ficam corrigidas pelo fator comum $(1 + aJ_1^2 + bJ_1J_2 + cJ_2^2)$. Para determinarmos a , b e c devemos recorrer às medidas experimentais de condutividades (elétrica, térmica, etc.). As expressões analíticas destas grandezas são obtidas a partir de suas definições usuais (de regime linear) e generalizadas para o caso do regime não-linear. Começemos com k , a condutividade térmica. Esta grandeza é definida como a corrente de calor por unidade de gradiente de temperatura, quando é nula a corrente de partículas (J). Simbolicamente:

$$K_0 = \left(\frac{-Q}{\nabla T_0} \right)_{J=0} = \left(\frac{J_2}{X_2^0 T_0} \right)_{J_1=0} \quad (\text{regime linear})$$

Uma generalização natural desta definição para o caso do regime não-linear pode ser feita, a saber:

$$K = \left(\frac{J_2}{X_2 T} \right)_{J_1=0}$$

Quando a, b e $c \rightarrow 0$ esta expressão se reduz imediatamente à anterior. Podemos escrever então:

$$K = \left(\frac{J_2}{X_2^0 T_0} \right) (1 + cJ_2^2)^{-2} \approx K_0 (1 - 2cJ_2^2) \quad (33)$$

onde K_0 é obtido das relações lineares:

$$K_0 = \frac{J_2}{R_{22}^0 J_2 T_0} = \frac{1}{T_0 R_{22}^0}$$

A relação (30) implica que no regime linear $\nabla \cdot J_2 = 0$ quando $J_1 = 0$, i.e., neste caso J_2 não depende da posição. Suporemos que isto se dê também no regime não-linear, de modo que a constante c seja uma característica do material. À medida que J_2 é aumentada o valor de K se afasta do valor correspondente ao regime linear, K_0 . A expressão acima permite então obter c . O desvio de K de K_0 pode ser também escrito na seguinte forma:

$$K = \frac{K_0}{(1+cJ_2^2)^2} = K_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \quad (34)$$

ou seja, este desvio está diretamente ligado ao afastamento da temperatura virtual T do perfil linear de temperatura (externa) T_0 .

O mesmo podemos fazer com a condutividade elétrica, σ , definida como a densidade de corrente elétrica ($-eJ$)

por unidade de gradiente de potencial ($1/e \nabla u$), sendo o sistema isotérmico (cf. Callen, (7)) Assim:

$$\sigma_0 \equiv \left(\frac{-e^2 J}{\nabla u} \right)_{X_2^0=0} = \left(\frac{e^2 J_1}{X_1^0} \right)_{X_2^0=0}$$

Como acima, devemos ter para o regime não-linear:

$$\sigma = \left(\frac{e^2 J_1}{X_1} \right)_{X_2=0}$$

Novamente, se $a, b, c \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \sigma_0$.

Esta expressão pode ser escrita:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - aJ_1^2 - bJ_1J_2 - cJ_2^2) \quad (35)$$

onde

$$\sigma_0 = \left(\frac{e^2 J_1}{X_1^0} \right)_{X_2^0=0} = e^2 \left(\frac{R_{22}^0}{R_{11}^0 R_{22}^0 - R_{12}^0 R_{21}^0} \right)$$

Uma vez que a expressão (35) deve ser tomada levando-se em conta que $X_2 = 0$, ou seja, $R_{21}^0 J_1 + R_{22}^0 J_2 = 0$, podemos reescrevê-la em termos apenas de J_1 :

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 - \left[a - \left(\frac{R_{21}^0}{R_{22}^0} \right) b + \left(\frac{R_{21}^0}{R_{22}^0} \right) c \right] J_1^2 \right\} (0(J_1^4)) \quad (36)$$

Suporêmos que J_1 independa da posição, como é assinalado na relação (27). Para determinarmos a, b e c , precisamos ter em mãos mais uma condutividade, que possa ser obtida experimentalmente. Para isto consideremos a condutividade Λ definida

como densidade de corrente elétrica por unidade de gradiente de temperatura, sendo o gradiente de potencial elétrico nulo ($(1/e) \nabla \mu = 0$). No regime linear temos, portanto:

$$\Lambda_0 = \left(\frac{-eJ}{\nabla T_0} \right) (\nabla \mu)_{J_1=0} = \left(\frac{eJ_1}{T_0 X_2^0} \right) X_1^0 = 0$$

No regime não-linear esta condutividade assume a forma:

$$\Lambda = \left(\frac{eJ_1}{TX_2} \right) X_1 = 0$$

que reduz imediatamente a Λ_0 quando a, b e $c \rightarrow 0$.

Das expressões de T, X_1 e X_2 e da relação acima para Λ temos:

$$\Lambda \approx \Lambda_0 (1 - 2aJ_1^2 - 2bJ_1J_2 - 2cJ_2^2)$$

ou

$$\Lambda \approx \Lambda_0 \left\{ 1 - \left[2a - 2 \left(\frac{R_{11}^0}{R_{12}^0} \right) b + 2 \left(\frac{R_{11}^0}{R_{12}^0} \right)^2 c \right] J_1^2 \right\} (0(J_1^4)) \quad (37)$$

onde

$$\Lambda_0 = \frac{e}{T_0} \left(\frac{R_{12}^0 R_{12}^0 - R_{11}^0 R_{22}^0}{R_{12}^0} \right)$$

É fácil de ver que os desvios quadráticos de K_0, σ_0 e Λ_0 determinam univocamente a, b e c (*). De fato, das ex

(*) Existem outras possibilidades para se obter estas constantes, a partir das medidas de λ ($\lambda \equiv (J_1/TX_2)_{J_2=0}$), δ ($\delta \equiv (J_1/X_1)_{J_2=0}$), etc. As escolhas das condutividades que permitam determinar a, b e c dependerá da disponibilidade experimental das mesmas.

pressões (33), (36) e (37) obtemos um sistema de equações lineares envolvendo a, b e c, cuja matriz \bar{e} é da forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & - \left(\frac{R_{21}^0}{R_{22}^0} \right) & \left(\frac{R_{21}^0}{R_{22}^0} \right)^2 \\ 1 & - \left(\frac{R_{11}^0}{R_{12}^0} \right) & \left(\frac{R_{11}^0}{R_{12}^0} \right)^2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

cujo determinante \bar{e}

$$\frac{R_{21}^0}{R_{22}^0} - \frac{R_{11}^0}{R_{12}^0} = \frac{R_{12}^0 R_{21}^0 - R_{11}^0 R_{22}^0}{R_{12}^0 R_{22}^0} \neq 0,$$

uma vez que o sistema, já no regime linear, \bar{e} é dissipativo ($R_{11}^0 R_{22}^0 - R_{12}^0 R_{21}^0 > 0$). Isto ilustra um aspecto importante de todo o tratamento aqui apresentado: o regime linear \bar{e} um patamar a partir do qual a noção de regime não-linear \bar{e} construída. O primeiro \bar{e} uma solução assintótica do segundo. Deste modo a medida dos valores de a, b e c nos permite determinar os oito coeficientes de transporte α_{ij} e β_{ij} .

Este mesmo tratamento pode ser aplicado aos processos macroscópicos que possam ser descritos por relações lineares do tipo (1) e (2). São candidatos à extensão não-linear: processos que envolvam a interdifusão de gases em meios porosos, hiperfiltração, fenômenos eletrocinéticos, etc. (para uma caracterização destes processos, remetemos o leitor à re

ferência (9).

No que toca fenômenos escalares (reações químicas), devemos esclarecer que é necessário considerar reações químicas "congeladas", i.e. mantidas estacionárias pela injeção de componentes no meio reativo. O formalismo desenvolvido se aplica particularmente à reações de isomerização, que foram as tratadas inicialmente por Onsager^{(2)(*)}. Um problema subsiste, cuja importância ultrapassa o contexto das reações. Até agora expressamos forças em função de fluxos; contudo, no caso das reações químicas é usual se representar as taxas de variação das concentrações dos produtos como função das forças (afinidades). No caso do formalismo linear isto não representa dificuldade, pois trata-se de uma simples inversão de matrizes (cf. seção 2.4). No caso do regime ser não-linear este tipo de inversão não é mais válida. Mostraremos isto na próxima seção.

3.5 - Representação de Impedâncias versus a Representação de Condutâncias

É igualmente legítimo partir-se das relações fluxos como funções das forças. Isto corresponde a construir a função $\Psi(X, X)$ introduzida no capítulo anterior (relação (22)). Novamente encontraremos os mesmos problemas que surgem quando tentarmos aplicar a fórmula de Onsager (agora na forma:

(*) No caso de reações triangulares monomoleculares encontramos dificuldades em aplicar o formalismo pela ausência de dados experimentais, sendo noticiado na literatura dificuldades como medida de constantes de reação. Além disso as reações apresentadas não são "congeladas" cf. referência (10).

$\frac{J_i}{T} = \frac{\partial}{\partial X_i} (\Psi_i)$). Se, como antes, escrevermos a temperatura como $T = T_0(1 + a'X_1^2 + b'X_1X_2 + c'X_2^2)$, veremos facilmente que ambas as formulações são serão compatíveis no caso limite $a = b = c = a' = b' = c' = 0$, ou seja, apenas no regime linear. Isto pode ser formalizado do seguinte modo. Na representação das impedâncias obtivemos que $X_i = X_i^0 (1 + aJ_1^2 + bJ_1J_2 + cJ_2^2)$ considerando-se que existam apenas dois fluxos, acoplados. Por outro lado: $X_i^0 = R_{ik}^0 J_k$. Portanto:

$$X_i = (1 + aJ_1^2 + bJ_1J_2 + cJ_2^2) R_{ik}^0 J_k$$

ou

$$J_i = L_{ik}^0 X_k (1 - aJ_1^2 - bJ_1J_2 - cJ_2^2)$$

Uma vez que os termos nos fluxos são quadráticos é razoável substituímos a relação linear $J_i = L_{ik}^0 X_k$ nestes termos. A expressão obtida deve ser comparada com a expressão fornecida pelo formalismo na representação das condutâncias, i.e., $L_{ik}^0 X_k^0 (1 + a'X_1^2 + b'X_1X_2 + c'X_2^2)$. Desta comparação obtemos a' , b' e c' como uma combinação linear de a , b e c . Contudo, estas mesmas relações deveriam ser obtidas das expressões para a temperatura: $T = T_0(1 + aJ_1^2 + bJ_1J_2 + cJ_2^2)$ e $T = T_0(1 + a'X_1^2 + b'X_1X_2 + c'X_2^2)$. As novas relações obtidas para a' , b' e c' diferem das anteriores de um sinal. Logo $a' = b' = c' = -a = -b = -c = 0$.

A ausência de uma ligação entre as duas formulações é uma deficiência do formalismo apresentado. Mesmo nos fenômenos de transporte descritos por relações lineares a formulação em termos de condutâncias explicita mais claramente o fenômeno físico em pauta. (cf. Callen, (11)). Como se trata

de um esquema fenomenológico, suporemos sempre que uma das duas formulações se ajuste melhor ao fenômeno em vista e que a discrepância mencionada não acarrete maiores problemas.

3.6 - Comentários Críticos

Para finalizarmos este trabalho, devemos chamar a atenção para as limitações do mesmo. Seu caráter fenomenológico^(*) implica que suas limitações devam ser procuradas na comparação com dados experimentais. Esta comparação não pôde ser feita, pela razão de não dispormos de tais dados, de modo a chegarmos a um resultado concludente. Contudo, analisando as restrições apontadas na determinação das condutividades (seção 3.4) quanto a constância das correntes (têrmica no caso da condutividade têrmica e elétrica nas condutividades σ e Λ), somos levados a crer que o formalismo apresentado deva levar a limitações experimentais. Ressaltamos, contudo, que se trata de uma tentativa nova de se formular fenomenologicamente os problemas de não-equilíbrio relacionados com a extensão dos tratamentos clássicos (fluxos, forças, função dissipativa, relações de Onsager, etc.). Estudos mais amplos que este devem ser feitos no sentido de tentar dar uma base teórica para o mesmo. Mas, sobretudo, são necessários estudos experimentais que forneçam dados sobre o comportamento não-linear na natureza.

(*) Por ser fenomenológico exclui necessariamente questões relacionadas com a validade da hipótese de equilíbrio local e outras de caráter microscópico fundamental.

3.7 - Referências

1. J.C.M. Li, J. Appl. Phys., 33, 616 (1962).
2. L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405 (1931).
3. J.W.S. Rayleigh, the Theory of Sound, 2. ed., Vol. I. (Dover, New York, c 1945).
4. R.J. Sladek, Phys. Rev., 120, 1589 (1960).
5. M.W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, 4. ed. (Mc Graw - Hill/Kōgakusha, Tokyo, c 1957).
6. H.R. Callen, Thermodynamics (Willey, New York, 1960).
7. H. B. Callen, Phys. Rev. 73, 1349 (1948).
8. S.R. de Groot and P.Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962).
9. P. Chartier, M.Gross et K.S. Spiegler, Applications de la Thermodynamique du non-équilibre (Hermann, Paris, 1975).
10. R.P. Rasgooi, R.C. Srivastava and K.Singh, Trans. Faraday Soc., 61, 854 (1965).
11. H.R. Callen, Phys. Rev. 85, 16 (1952).

CONCLUSÕES

"Do luar não há mais nada a dizer, a não ser que a gente precisa ver o luar!"

(Gilberto Gil - Luar)

Os principais pontos levantados neste trabalho podem ser resumidos do seguinte modo:

- 1) Trata-se de um esquema no qual se pretende uma extensão formal da TPI, no tratamento de efeitos cruzados. O ponto de partida é a função dissipativa tomada como um potencial, através do qual as forças termodinâmicas são derivadas.
- 2) A não-linearidade entra como um mecanismo de feed-back. Os gradientes externos impostos (e.g. ∇T_0) supostos pequenos, são vistos internamente de dois modos:
 - *fracos* e então temos o regime linear, com a aplicabilidade das leis fenomenológicas usuais: relações lineares entre forças e fluxos.
 - *efetivos*; neste caso o sistema reage aos campos externos de modo que internamente vigore $X_i = X_i^0 (1 + \sum_{j,k} \alpha_{ijk} J_j J_k)$, i.e. X_i assume o papel de uma força termodinâmica efetiva. Os coeficientes α_{ijk} são característicos do material e estão relacionados com mecanismos internos de feed-back. Estes coeficientes possibilitam determinar todos os coeficientes de transporte não-lineares envolvidos.
- 3) A determinação dos coeficientes α_{ijk} , relacionada com medidas de condutividades, envolve correntes estacionárias e independentes da posição. Acreditamos que este ponto encerre uma restrição à aplicabilidade do esquema proposto.
- 4) Se pensarmos em termos de uma expansão, chamamos a atenção

para o duplo caráter do esquema proposto: de um lado inclui algo como "campo efetivo"; de outro, uma expansão da função produção de entropia nos fluxos, a qual garante uma aproximação válida para termos de quarta ordem nos mesmos (inclusive).

- 5) Trata-se de um esquema essencialmente fenomenológico. Questões como validade da noção de equilíbrio local e outras de caráter microscópico estão necessariamente excluídas.
- 6) É bem provável que o esquema que fizemos constitua um caso assintótico, que possa ser obtido de um esquema mais geral.
- 7) Sendo um esquema fenomenológico, nada mais sensato do que pô-lo a prova através de comparações experimentais.