

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

TERMODINÂMICA E MECÂNICA ESTATÍSTICA
DE BANHOS TÉRMICOS ACOPLADOS

Oswaldo de Medeiros Ritter

Tese apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para obtenção
do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis, 17 de dezembro de 2004

Agradecimentos

- Ao professor Wagner Figueiredo, pela orientação competente, dedicação e amizade.
- Ao Dr. Maurício Girardi pela ajuda inestimável e amizade.
- Ao professor Paulo Cesar D'Ajello pelo estímulo e pelas discussões esclarecedoras sobre os temas abordados na Tese.
- Aos amigos e colegas Ildeu de Castro Moreira e Filadelfo Cardoso Santos com quem sempre aprendi muito e de quem guardo a influência no gosto pela física.
- Aos colegas e amigos pelo estímulo.
- Aos meus familiares pelo apoio.

Resumo

Neste trabalho investigamos algumas propriedades termodinâmicas de uma classe de sistemas em situações de não-equilíbrio. Estudamos alguns tipos de processos em que se estabelece um fluxo de energia entre dois banhos térmicos em temperaturas diferentes. O fluxo de energia é intermediado por um sistema descrito por um hamiltoniano com duas coordenadas generalizadas. Uma delas relaxa rapidamente quando o sistema está em contato com um banho térmico numa temperatura fixa, enquanto que a outra, a variável lenta, responde pela interação do sistema com outro banho térmico a uma temperatura mais baixa. O acoplamento entre estas variáveis leva a um fluxo de energia entre os banhos térmicos. Determinamos os estados estacionários do sistema e calculamos algumas propriedades como a produção de entropia, dissipação de energia, etc. Embora nesta situação o sistema esteja fora do equilíbrio, uma descrição termodinâmica é possível. Aplicamos o formalismo estudado a alguns problemas de interesse como, por exemplo, um sistema acoplado de gases ideais, um gás ideal interagindo com um oscilador harmônico e dois osciladores harmônicos acoplados. Mostramos que se as temperaturas dos banhos não são muito próximas, as relações de Onsager não se aplicam.

Também consideramos neste trabalho um par de sistemas que estão acoplados a uma fonte de trabalho reversível de modo a representar uma máquina térmica. O acoplamento entre esses banhos, inicialmente em diferentes temperaturas, é feito por meio de uma interação fraca. É crença bem estabelecida que qualquer acoplamento direto entre os banhos não traz senão dissipação de energia. No entanto, se as escalas dos tempos de relaxação associadas com esses problemas são muito diferentes, uma quantidade de trabalho extra pode ser obtida. Este trabalho adicional ganho devido ao acoplamento direto pode ser maior do que a dissipação adicional. Mostramos que, dependendo da natureza dos sistemas que estão interagindo, é necessário considerar a contribuição de segunda ordem ou mesmo de ordem mais alta no parâmetro de acoplamento para observar esse efeito. São feitas aplicações do formalismo analisando o acoplamento

entre dois gases ideais, entre osciladores harmônicos e para um acoplamento do tipo de Hénon-Heiles.

Abstract

In this work we investigate some thermodynamical properties of a class of systems in nonequilibrium situations. We studied some kinds of processes in which a flux of energy is established between two heat baths at different temperatures. The energy flow is mediated by a system described by an Hamiltonian with two generalized coordinates. One of them relaxes quickly when the system is in contact with a heat bath at fixed temperature, while the second one, the slow variable, mimics the interaction of the system with another heat bath at a lower temperature. The coupling between these variables leads to an energy flow between the heat baths. We determined the steady states and we calculated some properties as the entropy production, energy dissipation, etc. Although the system is a nonequilibrium one, a thermodynamic approach is possible. We applied the formalism to some interesting problems like, for instance, a coupled system of ideal gases, an ideal gas interacting with a harmonic oscillator, and two coupled harmonic oscillators. If the temperatures of the heat baths are not too close, the Onsager relations do not apply.

We also considered in this work a pair of systems which are coupled to a reversible work source to represent a heat engine. The coupling between these systems, initially at different temperatures, is made by a weak interaction. It is a well established belief that any direct coupling is a way to dissipate energy. However, if the relaxation time scales associated with these systems are very different an extra amount of work can be obtained. This additional work gained due to the direct coupling can be greater than the additional dissipation. We show that depending on the nature of the interacting systems it is necessary to look at the second or even higher order contributions in the coupling parameter to observe this effect. Applications are presented for the coupling between two ideal gases, between harmonic oscillators and for the coupling of the Henón-Heiles type.

Sumário

1	Introdução	8
2	Processos Estocásticos	15
2.1	Introdução	15
2.2	Equação de Langevin	15
2.3	Processos Estocásticos: algumas noções	18
2.4	As equações de Chapman-Kolmogorov e Fokker-Planck	21
3	Formalismo do Estado Adiabático Estacionário	26
3.1	Introdução	26
3.2	O Formalismo	27
3.3	Produção de entropia e dissipação de energia	36
3.4	Aplicações	46
3.4.1	Dois Osciladores Harmônicos	46
3.4.2	Dois Gases Ideais	49
3.4.3	Gás Ideal e Oscilador Harmônico	52
3.4.4	Osciladores Harmônicos com acoplamento do tipo Henón-Heiles	54
4	Otimização da Máquina Térmica Clássica	56
4.1	Introdução	56
4.2	Rendimento da máquina térmica	58
4.2.1	A roda dentada	58
4.2.2	Termodinâmica em tempo finito	62
4.3	Mecânica Estatística de um conjunto de osciladores	66
4.4	Trabalho útil e dissipação	75
4.4.1	Introdução	75
4.4.2	Formalismo	77

4.4.3	Aplicações	85
4.4.3.1	Gases ideais modelando os banhos	85
4.4.3.2	Osciladores harmônicos com acoplamento do tipo Henón-Heiles	88
4.4.3.3	Osciladores harmônicos com acoplamento quártico	91
5	Conclusões e Perspectivas	94

Capítulo 1

Introdução

A grande maioria dos processos que ocorrem na natureza envolvem situações fora do equilíbrio e, como se sabe, não existe nenhuma teoria completa e detalhada para tratar tais fenômenos. Por outro lado, a termodinâmica estatística é uma teoria bem estabelecida que pode ser desenvolvida a partir da teoria de Gibbs dos “ensembles”. Alguns livros bem conhecidos tornaram-se referências fundamentais no campo da termodinâmica estatística de equilíbrio, entre os quais destacamos Callen [1] e Landau e Lifshitz [2]. Em muitas situações, porém, estamos mais interessados nos processos do que numa clara definição dos estados. Falamos então mais em taxas dos processos físicos e nas propriedades gerais que podem ser obtidas sem olhar para os detalhes do sistema. O objetivo da termodinâmica fora do equilíbrio é amplo e dirigido para descrever processos físicos, químicos e biológicos. Neste trabalho, discutiremos algumas situações fora do equilíbrio que, devido a algumas características especiais, são passíveis de uma descrição termodinâmica.

Após um século do estabelecimento dos alicerces da termodinâmica nossa compreensão da natureza certamente mudou bastante. Onde a ciência clássica falava de equilíbrio, permanência e estabilidade, mencionamos agora flutuações, instabilidades, evolução para o caos, etc. Durante esse período mudamos nossa visão sobre a estrutura da matéria, revisamos nossos conceitos básicos de espaço e tempo, aprofundamos nossa visão sobre a formação e evolução do universo, aprendemos que, mesmo sistemas simples, clássicos, podem apresentar comportamento complexo e de difícil descrição matemática, isto para citar apenas algumas dessas mudanças que ocorreram na física. É evidente que avançamos em muitas outras áreas do conhecimento como por exemplo,

a biologia, a química, etc. Para onde quer que olhemos, deparamo-nos com processos irreversíveis cuja simetria temporal foi quebrada. Nesse contexto, passado e futuro exercem papéis distintos.

As inovações que permitiram às máquinas a vapor converterem, com eficácia, calor em movimento, além de darem início à revolução industrial, propiciaram o surgimento de uma ciência nova: a termodinâmica. Como muitas vezes acontece em ciência, a termodinâmica, tendo começado com objetivos bem práticos, evoluiu e desenvolveu uma descrição geral das transformações entre os estados da matéria. Posteriormente, a mecânica estatística forneceu a conexão entre o mundo microscópico e os fenômenos macroscópicos descritos pela termodinâmica.

A termodinâmica e a mecânica estatística são teorias complementares e bem estabelecidas [1, 2]. A termodinâmica é uma teoria fenomenológica extremamente poderosa e bem sucedida para descrever estados de equilíbrio de sistemas macroscópicos. Tem a vantagem de prescindir de qualquer hipótese sobre a constituição microscópica dos corpos materiais. O trabalho de Gibbs mostrou sua tremenda generalidade através de sua relação com a física estatística, formulada em termos de ensembles. Devido a este caráter geral da distribuição de Gibbs, a termodinâmica produz relações universais, aplicáveis independentemente dos detalhes microscópicos.

A termodinâmica do século 19 teve enorme sucesso, mas limitou-se quase que por inteiro à descrição de situações de equilíbrio que constituem, sem dúvida, um domínio de investigação importante, mas insuficiente para o atual estágio do conhecimento. Seguramente houve várias razões para isso. Na verdade, a física clássica sempre enfatizou os conceitos de estabilidade e equilíbrio. Um exemplo interessante e elucidativo nos é fornecido pela análise das flutuações. Sabemos que a estrutura da matéria leva necessariamente ao aparecimento de flutuações. Essas flutuações, no entanto, nos sistemas em equilíbrio ou próximos dele, geralmente não tem efeito. Assim, sempre que uma flutuação afasta o sistema do equilíbrio, surge uma resposta que tenta devolver o sistema ao estado de equilíbrio, caracterizado por um valor extremo de um potencial termodinâmico.

O mesmo não acontece no caso de sistemas submetidos a condições de não-equilíbrio. Nesse caso, as flutuações podem ampliar-se devido a processos dissipativos e conduzir à novas estruturas.

No século 19, uma situação fora do equilíbrio era vista como uma perturbação impedindo temporariamente o aparecimento da estrutura identificada com a ordem no equilíbrio. Por outro lado, para a termodinâmica de equilíbrio, a estabilidade é

um conceito importante. No contexto da termodinâmica, a teoria da estabilidade foi introduzida por Gibbs. Para sistemas em equilíbrio termodinâmico, a estabilidade pode ser facilmente formulada em termos de potenciais termodinâmicos, tais como, a energia livre. Já no caso de sistemas fora do equilíbrio, a situação se torna um pouco mais complicada.

Embora a física clássica tenha apostado no equilíbrio e estabilidade, pode-se dizer agora que, no mínimo, esta qualificação se aplica somente a aspectos muito limitados. Para onde quer que olhemos, descobrimos processos evolucionários que levam à diversificação e crescente complexidade. Não é demais citar o surgimento de fenômenos caóticos em sistemas clássicos muito simples. Por outro lado, embora a caracterização dos estados de equilíbrio pela termodinâmica e pela mecânica estatística tenha-se provado extremamente útil, é fora de dúvida que, muitas vezes, nosso principal interesse está mais nos processos do que nos estados. Em particular, mais do que os estados de equilíbrio, são os processos vitais, de que se ocupa a biologia, que intrigam nossa imaginação. Assim, é natural que há bastante tempo tenham-se feito tentativas importantes de estender a termodinâmica para abarcar também situações fora do equilíbrio, embora essas tentativas não tenham ainda desembocado numa teoria geral e completa para essas situações.

A busca em compreender a termodinâmica fora do equilíbrio [3] e dos processos irreversíveis começa com W. Thomson (Lord Kelvin) em 1854. Ele analisou vários fenômenos termoelétricos e estabeleceu as famosas duas relações que levam seu nome. A primeira dessas relações expressa a conservação de energia. A segunda relação foi obtida das duas leis da termodinâmica e da suposição adicional a respeito das chamadas “contribuições reversíveis” ao processo. Mais tarde, a segunda relação de Thomson foi obtida corretamente por Onsager que mostrou ser esta uma consequência da invariância das equações microscópicas de movimento sob reversão temporal. O método de Thomson foi aplicado para outros fenômenos irreversíveis com relativo sucesso, mas um modelo para a descrição macroscópica de processos irreversíveis não poderia ser desenvolvido deste modo.

De forma independente do desenvolvimento teórico iniciado por Thomson, um certo número de físicos tentava, na virada do século, estabelecer formulações mais refinadas da segunda lei da termodinâmica para situações fora do equilíbrio. Em 1850 Clausius introduziu o conceito de “calor não compensado” como uma medida da irreversibilidade em sistemas não necessariamente isolados termicamente da vizinhança. Duhem, Natanson, Jaumann, Lohr e, mais tarde, Eckart tentaram obter expressões para a ta-

xa de variação da entropia local em sistemas não uniformes. Obtiveram expressões relacionando a não uniformidade com a irreversibilidade. Similarmente, De Donder relacionou o “calor não compensado”, numa reação química, com a afinidade. A discussão dos processos irreversíveis segundo essas linhas se prolongou por muito tempo ainda.

Em 1931, Onsager [4] estabeleceu suas conhecidas “relações de reciprocidade” que ocorrem nas leis fenomenológicas lineares que descrevem um grande número de processos irreversíveis. Estas relações de reciprocidade refletem, no nível macroscópico, a invariância sob reversão temporal das equações microscópicas de movimento. A descoberta das relações de Onsager confirmou que, pelo menos na vizinhança do equilíbrio, os métodos termodinâmicos podem fornecer informações úteis. Isto levou a uma extensão da termodinâmica clássica para o que poderia ser chamado de “termodinâmica linear fora de equilíbrio” e que cobre uma gama ampla de situações em que os fluxos ou taxas dos processos irreversíveis são funções lineares das “forças termodinâmicas” (ou afinidades, como o gradiente de temperatura). Aplicações típicas foram realizadas a sistemas com fluxos de calor, correntes elétricas e reações químicas. A suposição básica é a presença de equilíbrio termodinâmico local e a tarefa básica é calcular a produção de entropia. Neste ponto, cabe enfatizar que, nesse caso, não se pode falar de novas estruturas. Tratamos, na verdade, com estruturas de equilíbrio modificadas pelas restrições impedindo o sistema de atingir o equilíbrio.

Em 1945, Casimir reformulou as relações de reciprocidade de modo que elas pudessem ter validade para uma classe mais ampla de fenômenos irreversíveis.

Finalmente, Meixner em 1941 e, mais tarde, Prigogine [5] desenvolveram uma teoria fenomenológica consistente dos processos irreversíveis, em que incorporaram tanto o teorema de Onsager, quanto o cálculo explícito, para um certo número de situações físicas, da assim chamada intensidade de fonte de entropia, que outra coisa não é senão o calor não compensado de Clausius. Nascia assim, um novo campo da termodinâmica de processos irreversíveis que se desenvolveu rapidamente em várias direções.

Para sistemas bastante afastados do equilíbrio o caso é bem diferente, tendo sido esta uma situação geradora de confusão. Um típico exemplo de sistema muito afastado do equilíbrio é o vidro comum. Algumas tentativas foram feitas no sentido de se aplicar uma teoria termodinâmica (intrinsecamente de equilíbrio) para descrever o comportamento do vidro. Em anos recentes, Nieuwenhuizen [6, 7] investigou a possibilidade de introduzir uma variável de estado extra para sistemas com comportamento similar ao do vidro. A variável adicional escolhida foi a idade do sistema, ou ainda, a taxa de resfriamento, segundo a qual o estado vítreo foi formado. Assim, uma temperatura

efetiva é introduzida e identificada com a variável extra de estado. A temperatura efetiva que ocorre na termodinâmica e aquela que aparece nas relações de flutuação-dissipação são de fato as mesmas, permitindo que as relações termodinâmicas sejam colocadas numa forma gibbsiana. Numa linha similar, Allahverdyan e Nieuwenhuizen [8] estudaram sistemas em que aparece um fluxo de energia entre dois banhos térmicos com diferentes temperaturas. O fluxo de energia é intermediado por um sistema descrito por dois conjuntos de coordenadas generalizadas com tempos de relaxação muito diferentes. Nesta Tese estendemos alguns dos resultados obtidos por esses autores e apresentamos novas aplicações do formalismo [9, 10].

Jarzynski [11] recentemente introduziu uma outra formulação que permite obter alguma informação termodinâmica, como por exemplo, a de que a diferença de energia livre entre dois estados quaisquer A e B de um sistema independe do caminho seguido entre esses dois estados bem como da taxa segundo a qual os parâmetros são modificados ao longo do caminho. Esse resultado pode ser obtido com a suposição de acoplamento fraco entre um sistema e o reservatório e utilizando as equações de Hamilton para o sistema. Como consequência direta dessa formulação, pode-se determinar a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de um sistema fora do equilíbrio, quando este relaxa na direção de seu estado de equilíbrio. Um exemplo muito interessante desse tipo ocorre com um sistema interagindo, como no estudo das máquinas térmicas, com dois reservatórios de calor em temperaturas diferentes [12]. Esse exemplo tem sido utilizado com frequência como uma generalização do equilíbrio usual, e tem sido estudado como um dos modelos mínimos possuindo propriedades de não equilíbrio facilmente controladas. Na verdade, ele coloca em questão o problema clássico da termodinâmica da determinação da quantidade máxima de trabalho que pode ser extraído de um sistema fora do equilíbrio, durante sua relaxação para o estado de equilíbrio. Geralmente, não são consideradas interações entre os banhos térmicos, pois a opinião geral, expressa na literatura estabelecida [1, 2], é que a dissipação é o principal, quando não o único efeito de qualquer interação direta. Recentemente, Nieuwenhuizen e Allahverdyan [8] chamaram a atenção para o fato de que numa interação direta entre os banhos pode haver transferência de energia ao invés de dissipação de energia como efeito físico principal. Mais adiante discutiremos um pouco mais a respeito dos sistemas em que isso acontece.

O objetivo central desta tese é a investigação de sistemas bastante afastados do equilíbrio em contato com dois banhos térmicos. Nesses sistemas, estabelece-se um regime estacionário em que há um fluxo de energia entre os dois banhos térmicos em

diferentes temperaturas. Esse fluxo é intermediado por um sistema descrito por duas coordenadas generalizadas (ou que podem representar conjuntos de coordenadas generalizadas). A interação do sistema com o banho térmico na temperatura mais alta T_1 é feita através da variável rápida x_1 , enquanto o banho térmico na temperatura mais baixa interage com a variável lenta x_2 . O acoplamento entre os banhos é assegurado por um termo de interação envolvendo as duas variáveis x_1 e x_2 . Como já citamos acima, Allaverdyan e Nieuwenhuizen [8] desenvolveram um formalismo muito interessante para tratar esse tipo de problema quando existe uma grande separação entre os tempos de relaxação dessas variáveis. Esse formalismo desenvolvido para tratar da interação entre dois banhos térmicos, intermediada por um sistema com dois tempos de relaxação característicos e muito separados, será nossa referência principal neste trabalho. Analisamos alguns casos simples de sistemas hamiltonianos e verificamos a validade das relações de Onsager no intervalo considerado dos parâmetros utilizados.

Por outro lado, utilizando esse formalismo, Nieuwenhuizen e Allahverdyan [8] discutem a possibilidade de otimização da máquina térmica clássica e reabrem a discussão a respeito da conveniência de acoplamento direto entre os banhos. A máquina térmica utiliza dois banhos térmicos e trabalho útil é obtido a partir do calor trocado entre os banhos. É crença generalizada que, para obter a quantidade máxima de trabalho, deve-se evitar qualquer interação direta entre os banhos, pois isso só acarretaria dissipação de energia, uma vez que interação direta induziria um processo de relaxação irreversível. Assim, usa-se um terceiro corpo (“máquina”) para operar entre os banhos. Nieuwenhuizen e Allahverdyan consideram banhos térmicos finitos, colocados em contato direto através de um acoplamento fraco, fato esse que leva os sistemas a uma temperatura final comum. Os autores modelam os banhos térmicos finitos utilizando conjuntos de osciladores harmônicos com um termo quártico de acoplamento entre os banhos. Com essa escolha, basta considerar a contribuição de primeira ordem no parâmetro de acoplamento para extrair trabalho adicional. Na verdade, a escolha do acoplamento entre os banhos é muito importante para obter mais trabalho do que dissipação devido à interação direta. Neste trabalho representamos os banhos, utilizando diferentes modelos e, além disso, variamos a escolha do termo de acoplamento. Isto nos conduz, em alguns casos, à necessidade de considerar contribuições de ordem mais alta no parâmetro de acoplamento de modo que possamos extrair trabalho extra do sistema. Ao contrário da distribuição de Gibbs, esse estado estacionário depende das escalas de tempo subjacentes, e ainda contém informações sobre a dinâmica. Devido a isso, os autores chamam esse estado de *estado adiabático estacionário*. Na teoria desenvolvida,

não há necessidade de se especificar nem o hamiltoniano do sistema, nem a diferença entre as temperaturas dos banhos. Neste sentido, os resultados obtidos parecem ser de grande generalidade.

No capítulo 2 discutimos, de maneira breve, a equação de Langevin e a dedução da equação de Fokker-Planck correspondente [13, 14, 15, 16]. No capítulo 3 esboçamos o formalismo do estado adiabático estacionário desenvolvido por Nieuwenhuizen e Allahverdyan bem como os procedimentos para se calcular tanto a taxa de produção de entropia quanto a taxa de dissipação de energia dos estados estacionários do sistema. Neste capítulo analisamos quatro exemplos de aplicação do formalismo. Começamos, na seção 3.4.1, com o exemplo usado por Allahverdyan e Nieuwenhuizen de dois osciladores harmônicos com um termo de interação quártico. Nas seções 3.4.2 e 3.4.3 discutimos o caso de dois gases ideais interagindo entre si e de um gás ideal interagindo com um oscilador harmônico, respectivamente. Finalmente, na seção 3.4.4 estudamos o exemplo de dois osciladores com um termo de interação do tipo Henón-Heiles. No capítulo 4 abordamos a questão da máquina térmica e seu rendimento. Antes de analisar o trabalho de Allahverdyan e Nieuwenhuizen sobre a otimização da máquina térmica, revisitamos o famoso exemplo de Feynman da roda dentada [17] e discutimos os limites de rendimento mais realistas propostos por F. Curzon e B. Ahlborn [18] num trabalho que já se tornou referência obrigatória na área. Na seção 4.3 desse capítulo, apresentamos o trabalho de G. W. Ford, M. Kac e P. Mazur [19], que constitui um dos primeiros trabalhos importantes a utilizar conjuntos de osciladores harmônicos para descrever banhos térmicos. A parte central do capítulo é dedicada ao trabalho de Allahverdyan e Nieuwenhuizen, acerca da otimização da máquina térmica em situações envolvendo subsistemas como os descritos pelo formalismo do estado adiabático estacionário, desenvolvido no capítulo anterior. Aqui, os banhos são os subsistemas e analisamos as implicações decorrentes de um acoplamento direto entre os mesmos. Apresentamos algumas situações em que não basta utilizar apenas a contribuição de primeira ordem no parâmetro de acoplamento. Após a apresentação do formalismo na seção 4.4.2, discutimos três aplicações, que são basicamente as mesmas apresentadas no capítulo anterior com as necessárias adaptações. Finalmente, no capítulo 5 fazemos um balanço dos resultados obtidos e discutimos alguns possíveis desdobramentos decorrentes dos mesmos.

Capítulo 2

Processos Estocásticos

2.1 Introdução

Os processos aleatórios estão presentes na natureza de forma intrínseca através das flutuações que aparecem tanto no nível microscópico quanto macroscópico. A mecânica estatística, tanto de equilíbrio quanto de não-equilíbrio, procura estudá-los e desenvolver métodos eficazes de tratar esses processos. Os processos analisados nesse trabalho são estocásticos e, portanto, precisamos de alguns procedimentos típicos dessa área. Neste capítulo, vamos rever alguns métodos básicos [13, 14, 15, 16] que serão utilizados ao longo do texto. Em linhas gerais, discutiremos a equação de Langevin e apresentaremos uma breve dedução da equação de Fokker-Planck.

2.2 Equação de Langevin

Vamos iniciar nosso estudo dos processos estocásticos revisitando o problema clássico do movimento browniano estudado pela primeira vez em 1827 pelo botânico inglês Robert Brown. Ele estudou o movimento irregular dos grãos de pólen imersos num fluido. Na verdade, o movimento é bem mais geral e ocorre em suspensões de diversos tipos de partículas microscópicas em fluidos não excessivamente viscosos. Einstein e Smoluchowski desenvolveram, de maneira independente, as primeiras teorias sobre o movimento browniano.

Seguindo a segunda lei da dinâmica newtoniana, podemos escrever

$$\dot{\vec{v}} = \frac{\vec{F}}{m} = -\beta\vec{v} + \vec{\eta}(t), \quad (2.1)$$

que é a famosa equação de Langevin, onde consideramos a força externa devido à ação de um campo igual a zero. O primeiro termo do lado direito da equação é o termo de atrito e $\vec{\eta}(t)$ é o termo correspondente à força aleatória e possui as seguintes propriedades:

$$\langle \vec{\eta}(t) \rangle = 0, \quad (2.2)$$

$$\langle \eta(t)\eta(t+s) \rangle = \phi(t, s), \quad (2.3)$$

onde $\phi(t, s)$ só é apreciavelmente diferente de zero numa pequena vizinhança em torno de $s = 0$. Por simplicidade, a partir das equações 2.2 e 2.3, a notação vetorial foi abandonada, sem com isso alterar nossa linha de pensamento fundamental. O termo $\eta(t)$ é uma variável estocástica, isto é, uma variável aleatória dependente do tempo com as propriedades expressas pelas equações 2.2 e 2.3.

A equação de Langevin, equação 2.1, tem um significado diferente das equações diferenciais ordinárias comuns, no sentido de que a presença de um termo estocástico confere à mesma um outro tipo de solução. Trata-se agora de achar a distribuição de probabilidades da variável estocástica. Uma das maneiras de fazer isso é resolver a equação de Fokker-Planck associada à equação de Langevin. Nas seções seguintes estaremos apresentando uma dedução da equação de Fokker-Planck.

O lado esquerdo da equação 2.3 constitui a função de auto-correlação do termo estocástico $\eta(t)$. Ela mede a duração da memória desse termo, neste caso, da força estocástica por unidade de massa. Analisando a equação 2.3, vemos que, se o intervalo s for suficientemente longo para garantir a independência de $\eta(t+s)$ e $\eta(t)$, a média se transforma no produto de duas médias, resultando, portanto, em um valor nulo devido à propriedade expressa pela equação 2.2. Vamos considerar o caso em que a memória é infinitamente pequena, de tal modo que

$$\langle \eta(t)\eta(t+s) \rangle = \sigma^2\delta(s), \quad (2.4)$$

onde $\delta(s)$ é a função delta de Dirac. Ao escrever a equação acima com

$$\sigma^2 = \langle \eta^2(t) \rangle \quad (2.5)$$

constante, supusemos que o valor quadrático médio da força aleatória por unidade de massa não varia com o tempo.

A escolha de uma força aleatória com correlação δ , também chamada de ruído branco, introduz um elemento patológico na descrição matemática. É impossível descrever o comportamento de $\eta(t)$ como função do tempo. Essa impossibilidade traz como consequência uma impossibilidade análoga para $\dot{v}(t)$, que é proporcional ao termo de força estocástica por unidade de massa. Assim, concluímos que $\dot{v}(t)$ não é uma função, mas um “objeto patológico”. Evidentemente, esta é uma idealização que funciona muito bem desde que estejamos interessados em intervalos de tempo maiores do que o tempo médio entre duas colisões subsequentes. Na realidade, portanto, o limite para $t \rightarrow 0$ é considerado, em termos físicos, como significando períodos de tempo muito pequenos, mas não infinitesimais. O ponto crucial, no entanto, é que o comportamento dinâmico da grandeza $v(t)$ deve ser muito mais lento do que o da força aleatória. Sendo assim, podemos reescrever a equação de Langevin na forma

$$\Delta v(t) = -\beta v(t)\Delta t + \Delta w(t), \quad (2.6)$$

com

$$\Delta w(t) = \int_t^{t+\Delta t} \eta(s) ds.$$

Deve-se observar que existem, implicitamente, duas escalas de tempo separadas nesta equação. As equações anteriores também podem ser escritas como

$$dv(t) = -\beta v(t)dt + dw(t), \quad (2.7)$$

$$w(t) = \int_0^t \eta(s) ds,$$

onde aqui “d” representa um “infinitésimo físico” e $w(t)$, na equação acima, é chamado de “processo de Wiener”. Devemos observar que esta última equação, juntamente com as equações 2.2 e 2.4, determinam os dois primeiros momentos da distribuição de $w(t)$.

Como último comentário para fechar esta seção, faremos a observação de que equações do tipo da de Langevin, usada para descrever o movimento browniano, são muitas vezes tomadas como ponto de partida para a descrição de fenômenos que envolvem processos estocásticos.

2.3 Processos Estocásticos: algumas noções

Nesta seção, estaremos estabelecendo a notação utilizada no restante do texto, bem como revendo alguns conceitos básicos da teoria dos processos estocásticos que constituem a linguagem adequada para a descrição dos fenômenos aleatórios [13, 14, 15, 16]. Mais especificamente, estaremos tratando processos estocásticos markovianos e esboçaremos, de maneira breve, a dedução da equação de Fokker-Planck.

Podemos associar uma variável aleatória x com uma distribuição acumulada de probabilidades

$$p(y) = Pr\{x \leq y\}, \quad (2.8)$$

onde $Pr A$ é a probabilidade do evento A e $\{x \leq y\}$ é o conjunto de todos os resultados experimentais associados com um valor menor do que y para a variável x . Podemos, também, definir uma densidade de probabilidades

$$P(y) = \frac{dp(y)}{dy}. \quad (2.9)$$

Com esta definição, $P(y)dy$ é a probabilidade de encontrar a variável aleatória x entre os valores y e $y+dy$. Deve-se observar que, se x é uma variável contínua, a probabilidade de encontrar um valor particular específico é nula e só tem sentido falar na probabilidade de achar valores no intervalo dy .

A densidade de probabilidades deve possuir as propriedades

$$P(x) \geq 0, \quad (2.10)$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = 1, \quad (2.11)$$

no caso contínuo.

Podemos afirmar que um processo estocástico é uma correspondência entre uma experiência aleatória e um grupo de funções, ou seja, o resultado de uma experiência está associado com uma função pertencente a um certo conjunto. Do ponto de vista físico, um processo estocástico representa a evolução no tempo de uma função irregular, cujo desenvolvimento só pode ser previsto em termos de probabilidades. Exemplo disso é a velocidade de uma partícula no movimento browniano.

Podemos facilmente estender os conceitos acima para o caso multidimensional em que a distribuição de probabilidades P depende de várias variáveis aleatórias. Para isso, introduzimos o conceito de processo vetorial estocástico, onde cada resultado experimental constitui um conjunto de valores correspondendo às componentes de um vetor. Devemos, então, generalizar o conceito de probabilidade e a definição de densidade de probabilidade para esse caso. Aqui, de novo, a probabilidade de obter exatamente qualquer valor particular é nula, no caso de variáveis contínuas. Podemos, no entanto, formular o problema de uma maneira não trivial, considerando instantes discretos de tempo t_1, t_2, \dots, t_n , e perguntando qual é a probabilidade de encontrar $x(t_k)$ entre y_k e $y_k + dy_k$. Vamos representar a densidade de probabilidade correspondente por

$$\begin{aligned} P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) dy_1 \dots dy_n = \\ = Pr\{y_1 \leq x(t_1) \leq y_1 + dy_1, \dots, y_n \leq x(t_n) \leq y_n + dy_n\}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

A densidade que aparece na equação 2.12 é a densidade conjunta de probabilidade de um n -estado. É conveniente, neste ponto, introduzir o conceito de densidade de probabilidade de transição ou densidade de probabilidade condicional com a seguinte relação:

$$\begin{aligned} P_n(y_n, t_n; \dots; y_1, t_1) = \\ = P(y_n, t_n \mid y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_1, t_1) P_{n-1}(y_{n-1}, t_{n-1}, \dots; y_1, t_1). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ou seja, a probabilidade de encontrar o valor y_1 no instante t_1 , y_2 no instante t_2, \dots, y_n no instante t_n , é igual à probabilidade de achar y_1 no instante t_1 , y_{n-1} no instante t_{n-1} , multiplicada pela probabilidade condicional de encontrar y_n no instante t_n , garantido que o sistema estava em y_1 em t_1, \dots , em y_{n-1} em t_{n-1} . Assim, conhecida a densidade conjunta de probabilidade para $n - 1$ estados, podemos obter a densidade de probabilidade para n estados. Fica claro, então, que a descrição estatística de um processo estocástico requer o conhecimento da hierarquia completa das densidades conjuntas de probabilidade para n pontos ($n = 1, 2, \dots$), isto é,

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}; y_n, t_n). \quad (2.14)$$

A hierarquia P_1, P_2, \dots corresponde a um conhecimento crescentemente detalhado do processo estocástico em estudo.

Esta hierarquia fornece a base para uma classificação dos processos estocásticos. Assim, o caso mais simples é aquele de um processo puramente aleatório, isto é, um processo no qual os valores das variáveis em instantes de tempo sucessivos são completamente decorrelacionados. Nesse caso, a probabilidade conjunta é expressa como o produto das probabilidades de cada evento separadamente.

Em ordem crescente de complexidade, o caso seguinte é o dos chamados “processos markovianos”, que podemos definir utilizando as densidades de probabilidade de transição. Assim, um processo estocástico é considerado markoviano se, para todo $n \geq 2$:

$$P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_1, t_1) = P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (2.15)$$

ou seja, o valor da variável x no instante t_{n-1} determina a probabilidade de encontrar outros valores no instante seguinte t_n . Por outro lado, a história anterior ao instante t_{n-1} não exercerá nenhuma influência nas propriedades estatísticas futuras.

Uma propriedade importante que apresentam os processos estocásticos markovianos é a de que o conhecimento da densidade de probabilidade de um único evento e da densidade de transição é suficiente para definir toda a hierarquia de densidades conjuntas de probabilidade e, portanto, para caracterizar completamente o processo, do ponto de vista estatístico.

Muitos processos estocásticos de interesse são estacionários e, portanto, é essencial defini-los com um pouco mais de cuidado. Diremos que um processo estocástico é estacionário se a densidade de probabilidade de um evento simples é independente do tempo e se as densidades conjuntas dependem somente da diferença de tempo entre as observações, isto é, desde que

$$\frac{\partial}{\partial t} P_1(y, t) = 0, \quad (2.16)$$

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = P_n(y_1, t_1 + \Delta; \dots; y_n, t_n + \Delta). \quad (2.17)$$

Se o processo for markoviano, a condição expressa pela equação 2.17 toma a forma

$$P(y_2, t_2 | y_1, t_1) = P(y_2, t_2 + \Delta | y_1, t_1 + \Delta). \quad (2.18)$$

Um processo estocástico estacionário é dito homogêneo no tempo se as condições expressas pelas equações 2.17 ou 2.18 são satisfeitas sem nenhuma condição adicional imposta sobre o processo. A homogeneidade temporal expressa a invariância do mecanismo que gera as flutuações.

Para concluir, vamos estabelecer a relação que existe entre a densidade de probabilidade conjunta para n estados e aquela para $n + 1$ estados. Consideremos as duas distribuições de probabilidades

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_{k-1}, t_{k-1}; y_k, t_k; \dots; y_n, t_n)$$

e

$$P_{n+1}(y_1, t_1; \dots; y_{k-1}, t_{k-1}; y_j, t_j; y_k, t_k; \dots; y_n, t_n).$$

É fácil verificar que os extremos são os mesmos e que a distribuição de probabilidades do estado $(n + 1)$ contém mais informação do que a distribuição de probabilidades do estado n , já que corresponde a uma informação mais detalhada do sistema. Não é difícil concluir que podemos obter a densidade de probabilidades do estado n integrando sobre todos os possíveis valores do estado adicional observado, isto é, podemos escrever

$$\begin{aligned} P_n(y_1, t_1; \dots; y_{k-1}, t_{k-1}; y_k, t_k; \dots; y_n, t_n) = \\ = \int P_{n+1}(y_1, t_1; \dots; y_{k-1}, t_{k-1}; y_j, t_j; y_k, t_k; \dots; y_n, t_n) dy_j. \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.4 As equações de Chapman-Kolmogorov e Fokker-Planck

Nesta seção, mostraremos como é possível associar processos estocásticos markovianos com equações diferenciais parciais que descrevem a evolução no tempo da densidade de probabilidade. Estaremos, desse modo, substituindo a equação de Langevin por expressões mais amigáveis e fáceis de trabalhar.

Partiremos da última equação da seção anterior, equação 2.19. Quando o processo é markoviano, já vimos que basta conhecer a probabilidade de um único evento e a probabilidade de transição para gerar toda a hierarquia de probabilidades conjuntas. Consideremos, por exemplo, o caso em que $n = 2$ e partamos da equação 2.19:

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = \int P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) dy_2,$$

onde

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = P(y_3, t_3 | y_1, t_1) P_1(y_1, t_1),$$

e

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_1(y_1, t_1).$$

Substituindo as duas últimas equações na anterior, obtemos

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2. \quad (2.20)$$

Esta equação é conhecida como equação de Chapman-Kolmogorov. Ela expressa o fato de que a densidade de probabilidade de transição do estado 1 ao estado 3 é a integral sobre todos os estados intermediários possíveis da probabilidade de transição.

A partir da equação de Chapman-Kolmogorov, podemos chegar a uma equação diferencial parcial extremamente importante, cuja solução nos fornece a densidade de probabilidade de transição. Esta equação é a de Fokker-Planck. Para chegar a ela, consideremos um processo markoviano homogêneo no tempo (processo para o qual as densidades de transição dependem somente da diferença entre os dois instantes de observação). A equação de Chapman-Kolmogorov para este tipo de processo torna-se

$$P(x, t + \Delta t | x_0) = \int P(x, t + \Delta t | y, t) P(y, t | x_0) dy. \quad (2.21)$$

Tomemos uma função arbitrária $g(x)$ e suponhamos que ela seja bem comportada, isto é, que seja dotada de todas as propriedades matemáticas exigidas, a saber, diferenciabilidade até a ordem requerida, propriedades assintóticas, etc. A seguir, multipliquemos ambos os lados da equação 2.21 por $g(x)/\Delta t$ e integremos em x :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \int P(x, t + \Delta t | x_0) g(x) dx &= \\ &= \frac{1}{\Delta t} \int \int P(x, t + \Delta t | y, t) P(y, t | x_0) g(x) dy dx. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Expandindo $g(x)$ em série de Taylor em torno do valor $x = y$ até segunda ordem, obtemos

$$g(x) \cong g(y) + (x - y)g'(y) + \frac{1}{2}(x - y)^2 g''(y).$$

Substituindo a função expandida no lado direito da equação 2.22 e levando em conta a suposição de que a densidade de probabilidade de transição está normalizada, obtemos

para este lado da equação

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \int \int P(x, t + \Delta t | y, t) P(y, t | x_0) g(x) dy dx &= \\ &= \frac{1}{\Delta t} \int g(y) P(y, t | x_0) dy + \\ + \frac{1}{\Delta t} \int g'(y) P(y, t | x_0) dy \int (x - y) P(x, t + \Delta t | y, t) dx &+ \\ + \frac{1}{2\Delta t} \int g''(y) P(y, t | x_0) dy \int (x - y)^2 P(x, t + \Delta t | y, t) dx. & \end{aligned}$$

Vamos fazer a suposição que as duas integrais em x na equação acima existem e assumem a forma

$$\int (x - y) P(x, t + \Delta t | y, t) dx = A(y) \Delta t + O(\Delta t), \quad (2.23)$$

$$\int (x - y)^2 P(x, t + \Delta t | y, t) dx = B(y) \Delta t + O(\Delta t), \quad (2.24)$$

com

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{O(\Delta t)}{\Delta t} = 0.$$

As integrais que aparecem nas equações 2.23 e 2.24 constituem os dois primeiros momentos de transição infinitesimal da nossa distribuição de probabilidades. Como estaremos tomando o limite em que $\Delta t \rightarrow 0$, contribuições de ordem superior a Δt não terão interesse.

Vamos trabalhar com a suposição de que os momentos de ordem maior do que dois são muito pequenos em relação a Δt . Com essa suposição estaremos justificados ao parar a expansão no termo de segunda ordem. Essas suposições são justificadas no caso de um sistema que é governado por uma equação de Langevin.

Com as considerações acima, a equação 2.22 pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \int P(x, t + \Delta t | x_0) g(x) dx &= \frac{1}{\Delta t} \int g(y) P(y, t | x_0) dy + \\ + \int g'(y) A(y) P(y, t | x_0) dy &+ \frac{1}{2} \int g''(y) B(y) P(y, t | x_0) dy, \end{aligned}$$

que, por sua vez, fica

$$\begin{aligned} \int \frac{P(x, t + \Delta t | x_0) - P(x, t | x_0)}{\Delta t} g(x) dx &= \\ = \int [g'(y) A(y) + \frac{1}{2} g''(y) B(y)] P(y, t | x_0) dy. & \end{aligned}$$

Tomando o limite quando $\Delta t \rightarrow 0$ e fazendo a transformação de variáveis $y \mapsto x$ no lado direito da equação, obtemos

$$\int g(x) \frac{\partial}{\partial t} P(x, t | x_0) dx = \int \left[g'(x)A(x) + \frac{1}{2}g''(x)B(x) \right] P(x, t | x_0) dx.$$

Integrando por partes as integrais que aparecem no lado direito da equação acima e supondo que a função arbitrária $g(x)$ se anula no infinito assim como sua derivada primeira, obtemos

$$\begin{aligned} & \int g(x) \frac{\partial}{\partial t} P(x, t | x_0) dx = \\ & = \int g(x) \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} [A(x)P(x, t | x_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [B(x)P(x, t | x_0)] \right\} dx. \end{aligned}$$

Lembrando que $g(x)$ é uma função arbitrária, concluímos da equação acima que

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t | x_0) + \frac{\partial}{\partial x} [A(x)P(x, t | x_0)] = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [B(x)P(x, t | x_0)], \quad (2.25)$$

que é a equação de Fokker-Planck. Como condição de contorno, geralmente se exige que a probabilidade de encontrar o sistema no infinito seja zero para valores finitos de t , isto é,

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} P(x, t | x_0) = 0.$$

Por outro lado, estamos trabalhando com uma densidade de probabilidade de transição e, portanto, no limite em que $t \rightarrow 0$ devemos obter o valor x_0 com probabilidade um, ou seja

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(x, t | x_0) = \delta(x - x_0).$$

Outra condição que, em geral, é imposta sobre as soluções da equação de Fokker-Planck nos diz que, no limite em que $t \rightarrow \infty$, a densidade de transição de probabilidade deve tender na direção da distribuição de equilíbrio. Nessa situação, a lembrança da condição inicial é perdida completamente.

Por fim, apresentaremos a equação de Fokker-Planck para um processo estocástico vetorial $z(t)$, onde $z \equiv (z_1, z_2, \dots, z_n)$, isto é, para um processo em que a variável estocástica tem dimensão n . Não vamos repetir as considerações feitas para o caso unidimensional, uma vez que valem também para o caso n -dimensional. A equação de

Fokker-Planck toma a forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(z, t | z_0) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial z_i} [A_i(z) P(z, t | z_0)] = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} [B_{ij}(z) P(z, t | z_0)], \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde

$$A_i(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int (z'_i - z_i) P(z', \Delta t | z_0) dz'_1 \dots dz'_n \quad (2.27)$$

e

$$B_{ij}(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int (z'_i - z_i) (z'_j - z_j) P(z', \Delta t | z_0) dz'_1 \dots dz'_n. \quad (2.28)$$

De novo, na obtenção das equações 2.26, 2.27 e 2.28, adotamos a suposição de que os dois primeiros momentos de transição são da ordem de Δt e que os momentos de ordem mais alta se anulam. Estas suposições estão de acordo com o enfoque de Langevin.

Com a equação de Fokker-Planck, completamos as noções básicas envolvendo processos estocásticos que utilizaremos ao longo deste trabalho.

Capítulo 3

Formalismo do Estado Adiabático Estacionário

3.1 Introdução

Uma generalização do estado de equilíbrio utilizada com alguma frequência é a de um sistema interagindo com diferentes banhos térmicos com temperaturas constantes [12]. Para tempos muito grandes ($t \rightarrow \infty$), o sistema tende para um estado estacionário fora do equilíbrio com correntes entre os banhos. Neste trabalho estaremos interessados em sistemas desse tipo. Tais sistemas apresentam um fluxo de energia entre dois banhos em diferentes temperaturas e estão bastante afastados do equilíbrio quando a diferença entre essas temperaturas é grande. O fluxo de energia tem como intermediário um sistema descrito por duas coordenadas generalizadas aleatórias (podem representar dois conjuntos de variáveis). A interação do sistema com o banho térmico na temperatura mais alta T_1 é feita por intermédio de uma variável rápida x_1 , enquanto que o banho térmico na temperatura mais baixa T_2 interage com a variável lenta x_2 . O acoplamento entre os banhos térmicos é garantido por um termo de interação envolvendo as duas variáveis x_1 e x_2 . Allahverdyan e Nieuwenhuizen [8] formularam uma teoria muito interessante para tratar esse tipo de problema quando existe uma grande separação entre os tempos característicos de relaxação destas variáveis. Devido a esta grande diferença entre os tempos de relaxação, os autores conseguem associar uma distribuição de probabilidades não-gibbsiana para o sistema, no caso estacionário. No caso de duas variáveis, a descrição termodinâmica é obtida por intermédio de

uma expansão perturbativa na razão entre os tempos de relaxação das variáveis rápida e lenta. Na formulação e desenvolvimento da teoria não precisamos especificar nem o hamiltoniano nem a diferença entre as temperaturas. Neste sentido, os resultados obtidos são universais. Ao aplicarmos o formalismo para alguns exemplos simples, vamos observar a quebra das relações de Onsager quando T_1 for muito diferente de T_2 , o que nos mostra que o sistema está bastante afastado do equilíbrio. Um resultado interessante que aparece na teoria é a proporcionalidade entre a taxa de produção de entropia e a taxa de dissipação de energia até primeira ordem na razão dos tempos de relaxação. Nas duas seções seguintes, apresentamos as características principais do formalismo desenvolvido por Allahverdyan e Nieuwenhuizen .

3.2 O Formalismo

Na descrição do modelo proposto para descrever esse tipo de sistema (chamado de sistema adiabático estacionário pelos autores), duas propriedades bem características são enfatizadas, a saber: (i) os diferentes subsistemas não estão em equilíbrio mútuo, mas possuem temperaturas diferentes; (ii) os tempos de relaxação característicos locais destes subsistemas são muito diferentes.

O sistema é representado por um hamiltoniano geral $H(x_1, x_2)$, onde x_1 e x_2 são duas variáveis estocásticas generalizadas. O sistema interage com dois banhos térmicos diferentes com temperaturas fixas T_1 e T_2 , onde consideramos $T_1 > T_2$. A interação com o reservatório mais quente é feita por intermédio da variável rápida x_1 , enquanto que com o reservatório mais frio por meio da variável lenta x_2 . A interação indireta entre os reservatórios é implementada adicionando um termo de acoplamento entre as variáveis x_1 e x_2 no hamiltoniano. Um parâmetro chave no formalismo é a razão $\gamma = \Gamma_1/\Gamma_2$, onde Γ_1 e Γ_2 são os tempos de relaxação associados com as variáveis x_1 e x_2 , respectivamente. Em particular, vamos centralizar nossa atenção em casos onde $\gamma \ll 1$. O formalismo parte das equações de Langevin para as variáveis x_1 e x_2

$$\Gamma_i \dot{x}_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) + \eta_i(t), \quad i = 1, 2, \quad (3.1)$$

onde escolhemos a constante de Boltzmann igual a 1 e levamos em conta o fato de estarmos tratando com sistemas onde o comportamento dinâmico de $v(t)$ é muito mais

lento que o da força aleatória. Podemos reescrever a equação acima como

$$\Delta x_i = -\frac{1}{\Gamma_i} \frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) \Delta t + \frac{1}{\Gamma_i} \int_t^{t+\Delta t} \eta_i(s) ds, \quad (3.2)$$

onde, como no capítulo anterior, vamos definir

$$\Delta w_i(t) = \int_t^{t+\Delta t} \eta_i(s) ds,$$

e, portanto, o processo de Wiener para esse problema será

$$w_i(t) = \int_0^t \eta_i(s) ds.$$

As propriedades estatísticas da força estocástica são típicas do ruído branco, isto é, terem média nula e correlação do tipo delta, ou seja,

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2\Gamma_i T_i \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (3.3)$$

A presença na equação acima do delta de Kronecker nos permite concluir que os ruídos η_1 e η_2 são independentes. Comparando as equações 2.5 e 3.3, concluímos que

$$\sigma^2 = 2\Gamma_i T_i \delta_{ij}. \quad (3.4)$$

Os dois primeiros momentos de transição de nossa distribuição de probabilidades serão dados pelas integrais

$$A_i(x_1, x_2) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \Delta x_i P(x'_1, x'_2, t | x_1, x_2) dx'_1 dx'_2, \quad (3.5)$$

$$B_{ij}(x_1, x_2) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int (\Delta x_i) (\Delta x_j) P(x'_1, x'_2, t | x_1, x_2) dx'_1 dx'_2. \quad (3.6)$$

Substituindo Δx_i , dado pela equação 3.2, nas integrais acima e tomando os limites, obtemos

$$A_i(x_1, x_2) = -\frac{1}{\Gamma_i} \frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2), \quad (3.7)$$

$$B_{ij}(x_1, x_2) = \frac{\sigma^2}{\Gamma_i \Gamma_j} = \frac{2T_i \delta_{ij}}{\Gamma_j}. \quad (3.8)$$

Da equação 3.8, podemos ver que os únicos termos não nulos são

$$B_{ii}(x_1, x_2) = \frac{2T_i}{\Gamma_i}, \quad i = 1, 2. \quad (3.9)$$

O passo seguinte é obter a equação de Fokker-Planck associada às equações de Langevin 3.1 e 3.3 acima. Para isso, substituímos as expressões para A_i e B_{ij} , dadas pelas equações 3.7 e 3.9, na equação 2.26, obtendo a equação de Fokker-Planck para o problema

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_1, x_2, t) + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial x_i} J_i(x_1, x_2, t) = 0, \quad (3.10)$$

$$J_i = -\frac{1}{\Gamma_i} P(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) - \frac{T_i}{\Gamma_i} \frac{\partial}{\partial x_i} P(x_1, x_2, t), \quad (3.11)$$

onde J_1 e J_2 são as correntes de probabilidade correspondentes à distribuição de probabilidades $P(x_1, x_2, t)$.

Inicialmente, vamos obter a distribuição estacionária até ordem γ^0 . As equações 3.1 podem ser investigadas utilizando o método da eliminação adiabática (método de Born-Oppenheimer) [13, 20]. Primeiro, a equação 3.1 para x_1 é resolvida mantendo-se x_2 fixo, o que é válido na escala de tempo relativamente pequena onde somente a equação 3.1 para x_1 é relevante. No estado estacionário, podemos tratar a variável x_2 como se ela estivesse fixa, porque seu tempo de relaxação é muito grande, o que significa que, enquanto x_1 já variou e atingiu o “equilíbrio”, a variável x_2 permaneceu fixa. Para $\Gamma_2 \rightarrow \infty$, $\dot{x}_2 \cong 0 \implies J_2 \cong 0$. Logo, da equação 3.10 concluímos que $\frac{\partial J_1}{\partial x_1} = 0$, pois $\frac{\partial J_2}{\partial x_2} = 0$ e, no regime estacionário, $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$. Portanto, da equação 3.11, obtemos

$$-\frac{P_0(x_2)P_0(x_1 | x_2)}{\Gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_1} H(x_1, x_2) - \frac{T_1}{\Gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_1} [P_0(x_2)P_0(x_1 | x_2)] \approx 0,$$

onde utilizamos a expressão

$$P_0(x_1, x_2) = P_0(x_2)P_0(x_1 | x_2), \quad (3.12)$$

sendo $P_0(x_1 | x_2)$ a probabilidade condicional da variável x_1 para um dado valor de x_2 . Como $P_0(x_2)$ permanece fixa, obtemos finalmente

$$P_0(x_1 | x_2) = \frac{1}{Z(x_2)} \exp[-\beta_1 H(x_1, x_2)], \quad (3.13)$$

onde $\beta_1 = 1/T_1$ e $Z(x_2)$ é a constante de integração que identificamos com a função partição do sistema x_1 para um valor fixo de x_2 . Na expressão acima, tomamos a constante de Boltzmann igual a um. De fato, integrando a equação 3.13 e levando em conta a normalização da distribuição de probabilidades, verificamos que

$$Z(x_2) = \int \exp[-\beta_1 H(x_1, x_2)] dx_1. \quad (3.14)$$

Assim, no limite para $\Gamma_1/\Gamma_2 \rightarrow 0$, a equação de Langevin para $i = 1$ tem a distribuição de equilíbrio dada pela equação 3.13. Para o subsistema x_2 , utilizamos para a variável lenta uma dinâmica na qual um hamiltoniano efetivo $H_e(x_2)$ substitui o hamiltoniano $H(x_1, x_2)$. A relação entre eles é obtida fazendo-se

$$Z(x_2) = \int \exp[-\beta_1 H(x_1, x_2)] dx_1 = \exp[-\beta_1 H_e(x_2)]. \quad (3.15)$$

Tomando o logaritmo de ambos os lados da equação acima, obtemos

$$H_e(x_2) = -T_1 \ln Z(x_2). \quad (3.16)$$

A equação de Langevin para a variável x_2 , utilizando o hamiltoniano efetivo $H_e(x_2)$, toma a forma

$$\Gamma_2 \dot{x}_2 = \frac{\partial}{\partial x_2} T_1 \ln Z(x_2) + \eta_2(t), \quad (3.17)$$

e, por sua vez, a equação de Fokker-Planck correspondente será

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_2, t) = \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[P(x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_2} H_e(x_2) + T_2 \frac{\partial}{\partial x_2} P(x_2, t) \right], \quad (3.18)$$

onde utilizamos as equações 3.10 e 3.11. Assim, a distribuição estacionária, associada a equação 3.18, ocorre quando

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_2, t) = 0 \implies P(x_2, t) = P_0(x_2).$$

No caso estacionário, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left[P_0(x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} H_e(x_2) + T_2 \frac{\partial}{\partial x_2} P_0(x_2) \right] = 0,$$

e, portanto,

$$P_0(x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} H_e(x_2) + T_2 \frac{\partial}{\partial x_2} P_0(x_2) = C = \text{const.}$$

As derivadas na equação acima, na verdade, deixam de ser parciais e a constante deve ser determinada pela condição de normalização $\int P_0(x_2) dx_2 = 1$. Sem perda de generalidade, vamos tomar $C = 0$, pois, na equação acima, $P_0(x_2) = 0$ se $C = 0$. Esta solução sempre ocorre, pois $P_0(x_2)$ se anula para algum valor de x_2 . Na verdade, isto é o que acontece nos limites do sistema (condições de contorno). Portanto,

$$\frac{d}{dx_2} H_e(x_2) = -\frac{T_2}{P_0(x_2)} \frac{d}{dx_2} P_0(x_2).$$

Integrando esta equação em x_2 , obtemos

$$\int \frac{d}{dx_2} H_e(x_2) dx_2 = -T_2 \int \frac{1}{P_0(x_2)} \frac{d}{dx_2} P_0(x_2) dx_2 = -T_2 \int \frac{dP_0}{P_0}.$$

Assim,

$$H_e(x_2) = -T_2 \ln P_0(x_2) + C',$$

e, portanto,

$$P_0(x_2) = \exp \left[-\frac{1}{T_2} H_e(x_2) \right] \exp \left[\frac{C'}{T_2} \right] = \exp \left[\ln Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}} \right] \exp \left[\frac{C'}{T_2} \right].$$

Deste modo,

$$P_0(x_2) = Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}} \exp \left[\frac{C'}{T_2} \right].$$

Para determinar a constante C' , utilizamos a condição de normalização $\int dx_2 P_0(x_2) = 1$, obtendo

$$\int Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}} dx_2 = \exp \left[-\frac{C'}{T_2} \right].$$

Chamando

$$\mathbb{Z} = \int Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}} dx_2, \quad (3.19)$$

obtemos finalmente

$$P_0(x_2) = \frac{1}{\mathbb{Z}} Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (3.20)$$

O estado estacionário descrito pelas equações 3.12, 3.13 e 3.20 não é gibbsiano! Só o será se o acoplamento entre x_1 e x_2 for fraco; neste caso, o estado $P_0(x_1, x_2)$, descrito pela equação 3.12, será o produto de duas distribuições gibbsianas separadas nas temperaturas T_1 e T_2 . É interessante observar que, se as temperaturas forem iguais ($T_1 = T_2$), caímos na distribuição de Gibbs usual, conforme podemos notar substituindo as equações 3.13 e 3.20 na equação 3.12:

$$P_0(x_1, x_2) = \frac{Z(x_2)^{\frac{T_1}{T_2}}}{\mathbb{Z}} \frac{1}{Z(x_2)} \exp[-\beta_1 H(x_1, x_2)]. \quad (3.21)$$

Se $T_1 = T_2 = T = \frac{1}{\beta}$, a equação acima toma a forma

$$P_0(x_1, x_2) = \frac{1}{\mathbb{Z}} \exp[-\beta H(x_1, x_2)],$$

que é a distribuição de Gibbs usual, sendo \mathbb{Z} a função partição do sistema com um único banho e $\int P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1$.

Supondo que a equação 3.12 permanecerá válida para estados não estacionários, isto é,

$$P(x_1, x_2, t) = P(x_1 | x_2, t) P(x_2, t), \quad (3.22)$$

podemos escrever as seguintes definições gerais para a energia interna e a entropia

$$U = \int P(x_1, x_2, t) H(x_1, x_2) dx_1 dx_2, \quad (3.23)$$

$$S = - \int P(x_1, x_2, t) \ln P(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2. \quad (3.24)$$

É interessante notar que esta expressão para a entropia [21] pode ser escrita como $S = S_1 + S_2$. Para mostrar isso, substituímos a expressão 3.22 na 3.24 obtendo

$$\begin{aligned}
S &= - \int P(x_1 | x_2, t) P(x_2, t) \ln [P(x_1 | x_2, t) P(x_2, t)] dx_1 dx_2 \\
&= - \int P(x_1 | x_2, t) P(x_2, t) \ln P(x_2, t) dx_1 dx_2 - \\
&\quad - \int P(x_1 | x_2, t) P(x_2, t) \ln P(x_1 | x_2, t) dx_1 dx_2.
\end{aligned}$$

Observando que $\int P(x_1 | x_2, t) dx_1 = 1$ para qualquer t e para x_2 fixo, obtemos finalmente

$$\begin{aligned}
S &= - \int P(x_2, t) \ln P(x_2, t) dx_2 + \\
&\quad + \int P(x_2, t) \left[- \int P(x_1 | x_2, t) \ln P(x_1 | x_2, t) dx_1 \right] dx_2.
\end{aligned}$$

Podemos, portanto, escrever a entropia na forma $S = S_1 + S_2$, tomando

$$S_1 = \int P(x_2, t) \left[- \int P(x_1 | x_2, t) \ln P(x_1 | x_2, t) dx_1 \right] dx_2, \quad (3.25)$$

$$S_2 = - \int P(x_2, t) \ln P(x_2, t) dx_2, \quad (3.26)$$

onde S_1 é a entropia associada à variável rápida x_1 tomada a média sobre a variável lenta x_2 , e S_2 é a entropia da variável lenta x_2 . Este resultado geral da termodinâmica estatística pode ser aplicado ao estado estacionário anterior onde $P(x_1, x_2, t) = P_0(x_1, x_2)$.

De acordo com Allahverdyan e Nieuwenhuizen, uma energia livre pode ser definida para esse sistema com duas temperaturas. Para atingir esse objetivo, vamos partir da definição da energia interna, no estado estacionário:

$$U = \int P_0(x_1, x_2) H(x_1, x_2) dx_1 dx_2,$$

ou

$$U = \int P_0(x_1 | x_2) P_0(x_2) H(x_1, x_2) dx_1 dx_2,$$

onde utilizamos a equação 3.12. Da equação 3.13, obtemos

$$H(x_1, x_2) = -T_1 \ln [Z(x_2)P_0(x_1 | x_2)],$$

que podemos utilizar na expressão para U

$$U = -T_1 \int [\ln Z(x_2) + \ln P_0(x_1 | x_2)] [P_0(x_2)P_0(x_1 | x_2)] dx_1 dx_2.$$

Da equação 3.20, por sua vez, podemos escrever

$$\ln Z(x_2) = \frac{T_2}{T_1} \ln P_0(x_2) + \frac{T_2}{T_1} \ln \mathbb{Z}.$$

Substituindo esta última equação na expressão para U , obtemos

$$U = -T_1 \int \left[\frac{T_2}{T_1} \ln P_0(x_2) + \frac{T_2}{T_1} \ln \mathbb{Z} + \ln P_0(x_1 | x_2) \right] [P_0(x_2)P_0(x_1 | x_2)] dx_1 dx_2.$$

Usando a condição de normalização das funções de distribuição $P_0(x_2)$ e $P_0(x_1 | x_2)$, podemos reescrever a expressão acima como

$$\begin{aligned} U = & -T_2 \int P_0(x_2) \ln P_0(x_2) dx_2 - T_2 \ln \mathbb{Z} - \\ & -T_1 \int P_0(x_2) \left[\int P_0(x_1 | x_2) \ln P_0(x_1 | x_2) dx_1 \right] dx_2. \end{aligned}$$

Utilizando as equações 3.25 e 3.26, obtemos finalmente

$$U = T_2 S_2 - T_2 \ln \mathbb{Z} + T_1 S_1,$$

ou

$$-T_2 \ln \mathbb{Z} = U - T_1 S_1 - T_2 S_2.$$

Assim, podemos generalizar a expressão para a energia livre de um só banho térmico definindo a energia livre da situação com duas temperaturas como $F = -T_2 \ln \mathbb{Z}$, de modo que a expressão acima pode ser reescrita como

$$F = U - T_1 S_1 - T_2 S_2. \quad (3.27)$$

Como F é uma transformação de Legendre parcial de U , as entropias S_1 e S_2 podem ser obtidas de F por meio de suas derivadas parciais

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T_1}\right)_{T_2} = -S_1, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T_2}\right)_{T_1} = -S_2. \quad (3.28)$$

A energia livre assim definida tem várias propriedades similares à sua equivalente no equilíbrio. Vamos chamar de α um parâmetro do hamiltoniano que está variando externamente de acordo com uma lei $\alpha(t)$ (pode ser, por exemplo, uma força externa, ou um campo variável, etc...). Nesse caso, a variação da energia interna, tal como dada na equação 3.23, conterà os seguintes termos:

$$dU = \int [P(x_1, x_2, t)dH(x_1, x_2, \alpha(t)) + H(x_1, x_2, \alpha(t))dP(x_1, x_2, t)] dx_1 dx_2, \quad (3.29)$$

onde $P(x_1, x_2, t)$ é a solução correspondente da equação de Fokker-Planck, equação 3.10. Deve-se observar que o primeiro termo na equação acima, aquele referente à variação dH , é devido ao hamiltoniano, que é um objeto de natureza não-estatística, essencialmente mecânico e, portanto, está associado com o trabalho isotérmico $\bar{d}W$ produzido pelas forças externas. O segundo termo representa a variação associada à redistribuição estatística do espaço de configurações e, portanto, deve ser identificado com o calor $\bar{d}Q$. Podemos, pois, escrever a primeira lei da termodinâmica na sua forma tradicional:

$$dU = \bar{d}W + \bar{d}Q. \quad (3.30)$$

Vamos adotar a suposição de que o tempo característico, associado à variação da função $\alpha(t)$, τ , seja muito maior do que o maior tempo de relaxação Γ_2 . Essa suposição garante um processo quase-estático, para o qual podemos definir grandezas termodinâmicas usuais, como U , S , etc. Como é habitual, isto significa que a variação é feita por uma fonte macroscópica externa. Além disso, consideraremos que as temperaturas T_1 e T_2 permanecem fixas, isto é, suporemos um processo isotérmico nos reservatórios de calor. Se t_i e t_f são, respectivamente, os instantes inicial e final da variação, então $\tau = t_f - t_i$. Ambos esses instantes de tempo serão supostos maiores do que Γ_2 , de modo que a variação começa quando o sistema já está num estado estacionário. Considerando apenas termos de ordem zero em $\frac{\Gamma_2}{\tau}$, a distribuição dependente do tempo será $P_0(x_1, x_2, \alpha(t))$, que é a distribuição de estado estacionário, ou seja, tudo se passa

como se, em cada instante, o sistema estivesse num estado estacionário (na verdade, o processo é quase-estacionário). Analisando a equação 3.10, verificamos que podemos desprezar o lado esquerdo quando $\frac{d\alpha}{dt} \cong 0$, isto é, quando a variação for lenta. Nesse caso, $\frac{dP}{dt} \cong 0 \implies dP = \frac{dP}{dt}dt \cong 0$. Logo, observando a equação 3.29, podemos concluir que

$$dU = \bar{d}W.$$

Das equações 3.24, 3.25 e 3.26 segue-se imediatamente que $dS = dS_1 + dS_2 \cong 0$ e que $dS_1 = dS_2 \cong 0$ já que $dP \cong 0$. Finalmente, a equação 3.27 nos leva a concluir que

$$\bar{d}W = dF. \quad (3.31)$$

Portanto, a energia livre, dada pela equação 3.27, determina o trabalho isotérmico feito pelas fontes externas quando o parâmetro α varia lentamente ($\dot{\alpha} \cong 0$), isto é, quando apenas trabalho é transferido da fonte externa para o sistema. Esse mesmo tipo de conclusão se chega na termodinâmica de equilíbrio, quando um sistema interage com uma máquina de trabalho reversível e está em contato com uma fonte de calor [1]. Da equação 3.30

$$\bar{d}Q = dU - \bar{d}W = dU - dF.$$

Usando a 3.27, concluímos que

$$\bar{d}Q = T_1 dS_1 + T_2 dS_2. \quad (3.32)$$

Como comentário final nesta seção, vale a pena lembrar que o formalismo esboçado acima também pode ser obtido por intermédio de um princípio variacional, ainda que estejamos nos referindo a um sistema fora do equilíbrio e não homogêneo.

3.3 Produção de entropia e dissipação de energia

Nesta seção vamos analisar com mais detalhe as características dissipativas presentes de maneira inerente no sistema devido à diferença de temperatura dos banhos térmicos. Na verdade, é esta diferença de temperatura que leva à dissipação, uma vez que, temperaturas diferentes no estado estacionário levam a uma corrente constante de

energia térmica através do sistema. Obviamente, isso implica numa produção constante de entropia e dissipação de energia no sistema. A entropia e a energia são constantes no estado estacionário, porém o acoplamento entre os graus de liberdade, lento e rápido, leva a uma produção de entropia, bem como à dissipação de energia. Para investigar os efeitos da produção de entropia e da dissipação de energia utilizamos uma expansão no parâmetro $\gamma = \Gamma_1/\Gamma_2$, isto é, levamos em conta possíveis correções γ . Nesse sentido, procuramos por uma distribuição de probabilidades estacionária na seguinte forma:

$$P_1(x_1, x_2) = P_0(x_1, x_2) [1 - \gamma A(x_1, x_2)] + O(\gamma^2), \quad (3.33)$$

onde os índices nas distribuições estão relacionados à ordem de γ e $A(x_1, x_2)$ é uma função que precisa ser determinada. As condições de contorno são as usuais, a saber, P e suas derivadas se anulam no infinito. Para determinar a função A , usamos o fato de que o sistema estará no regime estacionário e, nesse caso,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_1, x_2, t) = 0. \quad (3.34)$$

Se somente termos de ordem γ são considerados a condição de normalização nos diz que

$$\int P_1(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int P_0(x_1, x_2) dx_1 dx_2 - \gamma \int P_0(x_1, x_2) A(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1.$$

Como

$$\int P_1(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int P_0(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1,$$

concluimos que

$$\int P_0(x_1, x_2) A(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 0, \quad (3.35)$$

que é a condição de ortogonalidade sobre a função A . Assim, para determinar A , usamos a condição de regime estacionário nas equações 3.10 e 3.11, a condição de ortogonalidade e, por último, a condição de consistência com termos de $O(\gamma^2)$. Embora neste trabalho utilizemos uma expansão até ordem γ , nada impede que possamos considerar termos de ordem mais alta para refinar o modelo.

Partindo da condição de regime estacionário para a distribuição de probabilidades,

isto é, da equação 3.34, chegamos à seguinte equação diferencial parcial, em ordem γ , para a função A :

$$T_1 \frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2} + \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} + 2T_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \ln P_0 \right) \frac{\partial A}{\partial x_1} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_2^2} + \frac{\partial H}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \ln P_0 + \frac{T_2}{P_0} \frac{\partial^2 P_0}{\partial x_2^2}. \quad (3.36)$$

Desta equação obtemos uma expressão geral para a função auxiliar $A(x_1, x_2)$. No entanto, como afirmamos acima, esta solução deve ser consistente com termos de $O(\gamma^2)$. Isto implica que a função $A(x_1, x_2)$ deve também satisfazer à seguinte equação de autovalores:

$$\left[\frac{\partial^2 H}{\partial x_2^2} + \frac{\partial H}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} + T_2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right] (P_0 A) = \lambda (P_0 A), \quad (3.37)$$

onde λ representa o autovalor para a equação.

As correntes de probabilidade estacionárias são dadas pela equação 3.11. Iniciaremos calculando J_1 :

$$J_1 = -\frac{1}{\Gamma_1} P_1(x_1, x_2) \frac{\partial}{\partial x_1} H(x_1, x_2) - \frac{T_1}{\Gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_1} P_1(x_1, x_2).$$

Substituindo nessa equação a expansão 3.33, obtemos

$$-\Gamma_1 J_1 = P_0 \frac{\partial H}{\partial x_1} + T_1 \frac{\partial P_0}{\partial x_1} - \gamma \left[A P_0 \frac{\partial H}{\partial x_1} + T_1 A \frac{\partial P_0}{\partial x_1} + T_1 P_0 \frac{\partial A}{\partial x_1} \right].$$

Utilizando a distribuição conjunta dada pelas equações 3.12 e 3.13 na equação acima, obtemos, após alguma manipulação algébrica

$$J_1(x_1, x_2) = \frac{\gamma}{\Gamma_1} T_1 P_0(x_1, x_2) \frac{\partial A}{\partial x_1} = \frac{T_1}{\Gamma_2} P_0(x_1, x_2) \frac{\partial}{\partial x_1} A(x_1, x_2). \quad (3.38)$$

Para calcular J_2 , partimos novamente da equação 3.11 e substituímos a expansão dada pela eq. 3.33, obtendo

$$-\Gamma_2 J_2 = P_0(1 - \gamma A) \frac{\partial H}{\partial x_2} + T_2 \frac{\partial}{\partial x_2} [P_0(1 - \gamma A)].$$

Podemos escrever a distribuição conjunta do estado estacionário, dada pela equação 3.12, com a distribuição condicional $P_0(x_1 | x_2)$ dada pela equação 3.13, da seguinte maneira:

$$P_0(x_1, x_2) = \frac{Z^{\frac{T_1}{T_2}-1}}{Z} \exp[-\beta_1 H(x_1, x_2)].$$

Substituindo essa expressão na equação para J_2 , obtemos

$$-\Gamma_2 J_2 = (1 - \gamma A) \left\{ P_0 \frac{\partial H}{\partial x_2} + P_0 \left[(T_1 - T_2) \frac{d}{dx_2} \ln Z(x_2) - \frac{T_2}{T_1} \frac{\partial H}{\partial x_2} \right] \right\} - \gamma T_2 P_0 \frac{\partial A}{\partial x_2}.$$

Lembrando que $Z(x_2) = \int \exp[-\beta_1 H] dx_1$, podemos escrever a derivada do logaritmo como

$$\frac{d}{dx_2} \ln Z(x_2) = -\frac{1}{T_1} \int P_0(y | x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} H(y, x_2) dy$$

e substituí-la na equação para J_2 , obtendo

$$-\Gamma_2 J_2 = P_0(1 - \gamma A) \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \left[\frac{\partial H}{\partial x_2} - \int P_0(y | x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} H(y, x_2) dy \right] - \gamma T_2 P_0 \frac{\partial A}{\partial x_2}.$$

Chamando

$$\delta F_2(x_1, x_2) = -\frac{\partial}{\partial x_2} H(x_1, x_2) + \int P_0(y | x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} H(y, x_2) dy, \quad (3.39)$$

obtemos

$$\Gamma_2 J_2 = P_0(1 - \gamma A) \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \delta F_2(x_1, x_2) + \gamma T_2 P_0(x_1, x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} A(x_1, x_2), \quad (3.40)$$

onde δF_2 é a diferença entre a força instantânea atuando no segundo subsistema e seu valor médio convencional obtido tomando-se a média sobre o grau de liberdade mais rápido, ou seja, é uma espécie de flutuação ou desvio na força. Por outro lado,

$$\gamma = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \ll 1, \quad \frac{1}{\Gamma_2} = \frac{\gamma}{\Gamma_1},$$

e, portanto,

$$J_2(x_1, x_2) = \frac{\gamma}{\Gamma_1} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} P_0(x_1, x_2) \delta F_2(x_1, x_2) - \frac{\gamma^2}{\Gamma_1} P_0(x_1, x_2) \left[A \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \delta F_2(x_1, x_2) - T_2 \frac{\partial}{\partial x_2} A(x_1, x_2) \right].$$

Assim, em primeira ordem em γ , a expressão para J_2 fica

$$J_2(x_1, x_2) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 \Gamma_2} P_0(x_1, x_2) \delta F_2(x_1, x_2). \quad (3.41)$$

Deve-se observar que para calcular J_2 , em primeira ordem em γ , não necessitamos conhecer a função A , embora ela seja necessária para manter a consistência.

Para calcular a produção de entropia precisamos determinar a variação da entropia total dS_{tot}

$$dS_{tot} = dS + dS_{b,1} + dS_{b,2} = dS - \beta_1 \bar{d}_1 Q - \beta_2 \bar{d}_2 Q, \quad (3.42)$$

onde $S = S_1 + S_2$ é a entropia do sistema definida pela equação 3.24, $S_{b,1}$ e $S_{b,2}$ são as entropias dos banhos térmicos e $\bar{d}_1 Q$, $\bar{d}_2 Q$ são as quantidades de calor retiradas pelo sistema dos banhos térmicos ($\bar{d}_1 Q > 0$). Pela conservação da energia

$$\bar{d}_i Q = -\bar{d}Q_{b,i} = -T_i dS_{b,i}, \quad (3.43)$$

onde $\bar{d}Q_{b,i} = T_i dS_{b,i}$ vale porque os banhos estão em equilíbrio. O fluxo de calor a partir do i -ésimo banho pode ser obtido da equação 3.10

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_1, x_2, t) = -\frac{\partial}{\partial x_1} J_1(x_1, x_2, t) - \frac{\partial}{\partial x_2} J_2(x_1, x_2, t).$$

Multiplicando-se ambos os lados por H e integrando em x_1 e x_2 , obtemos

$$\begin{aligned} \dot{U} &= \frac{\partial}{\partial t} \int P(x_1, x_2, t) H(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \\ &= - \int \frac{\partial J_1}{\partial x_1} H dx_1 dx_2 - \int \frac{\partial J_2}{\partial x_2} H dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (3.44)$$

No nosso caso, podemos escrever esta equação como

$$\frac{d}{dt} \langle H \rangle_t = \frac{dU}{dt} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2,$$

onde identificamos o fluxo de calor a partir do i -ésimo banho como

$$\dot{Q}_i \equiv \frac{d_i Q}{dt} = - \int H(x_1, x_2) \frac{\partial}{\partial x_i} J_i(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2. \quad (3.45)$$

No caso estacionário, $\frac{dU}{dt} = 0 \implies U = \text{const.} \implies \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$, e $\dot{S} = 0$. No entanto, como vimos pela equação 3.42, há uma taxa constante de produção de entropia devido às trocas de calor com os banhos térmicos que, nesse caso, constituem o mundo externo ao sistema. Assim, da equação 3.42 temos que

$$\dot{S}_{tot} = -\beta_1 \frac{d_1 Q}{dt} - \beta_2 \frac{d_2 Q}{dt} = -\beta_1 \dot{Q}_1 - \beta_2 \dot{Q}_2.$$

Como, no estado estacionário, $\dot{Q}_1 = -\dot{Q}_2$, obtemos

$$\dot{S}_{tot} = (\beta_1 - \beta_2) \dot{Q}_2. \quad (3.46)$$

Assim, o que ocorre é uma transferência de energia do reservatório 1 para o reservatório 2 ($T_1 > T_2$), no estado estacionário.

Vamos definir a taxa de dissipação de energia no estado estacionário como sendo a soma das taxas de dissipação de energia nos dois banhos, isto é

$$\dot{\Pi} \equiv \frac{d\Pi}{dt} = \sum_{i=1}^2 \left(T_i \frac{d_i S}{dt} - \frac{d_i Q}{dt} \right), \quad (3.47)$$

onde o termo $T_i \frac{d_i S}{dt}$ se refere à variação da entropia induzida pelo i -banho e o termo $\frac{d_i Q}{dt}$ expressa o calor trocado pelo i -ésimo banho com o sistema. Para o processo adiabático considerado, esta definição tem um significado mais intuitivo. Se o sistema está num estado estacionário de não equilíbrio, então trabalho deveria ser realizado sobre o mesmo para mantê-lo dessa forma. Esse trabalho é necessário para criar uma corrente macroscópica de energia dentro do sistema. Por outro lado, juntando as equações 3.30 e 3.32, temos

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + \bar{d}W.$$

Se pensarmos num processo que não seja quase-estático, devemos escrever a equação acima como uma desigualdade

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \leq T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + \bar{d}W,$$

onde dW é o trabalho que é realizado sobre o sistema pelas forças externas para mantê-lo fora de equilíbrio. Então,

$$\frac{dU}{dt} \leq T_1 \dot{S}_1 + T_2 \dot{S}_2 + \frac{dW}{dt},$$

ou seja,

$$\frac{d}{dt} (U - T_1 S_1 - T_2 S_2) \leq \frac{dW}{dt} \implies \dot{F} \leq \frac{dW}{dt},$$

ou ainda,

$$\frac{d}{dt} (F - W) \leq 0.$$

Definindo que $F - W = -\Pi$, temos

$$\frac{d\Pi}{dt} \geq 0.$$

Essa é a taxa de dissipação de energia. No estado estacionário, $\dot{F} = 0$, e o trabalho realizado é igual à energia dissipada.

Vamos agora calcular \dot{F} . Para isso, começamos reescrevendo a equação 3.27 na forma

$$F = U - (T_1 - T_2)S_1 - T_2 S,$$

onde utilizamos a relação $S = S_1 + S_2$. Portanto, podemos escrever

$$\dot{F} = \dot{U} - (T_1 - T_2)\dot{S}_1 - T_2 \dot{S}. \quad (3.48)$$

Inicialmente, vamos escrever uma expressão para \dot{S}_1 . Para isso, tomamos a derivada temporal da equação 3.25, referente a S_1 , e utilizamos a equação 3.10, obtendo então

$$\dot{S}_1 = \int \frac{\partial J_1}{\partial x_1} \ln P(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2 - \int J_2(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_2} \ln P(x_1 | x_2, t) dx_1 dx_2. \quad (3.49)$$

Partindo da definição 3.24 da entropia e tomando a derivada temporal dessa expressão obtemos

$$\dot{S} = - \int \ln P(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial t} P(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2.$$

Utilizando a equação 3.10, podemos escrever esta equação como

$$\begin{aligned}\dot{S} = & - \int J_1(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_1} \ln P(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2 \\ & - \int J_2(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_2} \ln P(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2.\end{aligned}\quad (3.50)$$

Podemos reescrever a equação 3.44, para a energia, como

$$\begin{aligned}\dot{U} = & \int J_1(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_1} H(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \\ & + \int J_2(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_2} H(x_1, x_2) dx_1 dx_2.\end{aligned}\quad (3.51)$$

Finalmente podemos determinar a expressão desejada para \dot{F} . Para isso, vamos substituir as expressões 3.49, 3.50 e 3.51 na equação 3.48, obtendo

$$\begin{aligned}\dot{F} = & (T_1 - T_2) \int J_2(x_1, x_2, t) \frac{\partial}{\partial x_2} \ln P(x_1 | x_2, t) dx_1 dx_2 \\ & - \int P(x_1, x_2, t) \sum_{i=1}^2 \frac{1}{\Gamma_i} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) \right. \\ & \left. + T_i \frac{\partial}{\partial x_i} \ln P(x_1, x_2, t) \right]^2 dx_1 dx_2.\end{aligned}\quad (3.52)$$

Esta equação tem uma interpretação muito interessante. Conforme havíamos visto, $\dot{F} = \dot{W} - \dot{\Pi}$, de modo que podemos identificar \dot{W} com o trabalho feito para manter o sistema no estado de não-equilíbrio. Por outro lado, o segundo termo, que é essencialmente positivo, representa a energia dissipada $\dot{\Pi}$. Portanto, no estado estacionário para o qual $\dot{F} = 0$, o trabalho realizado deve ser igual à energia dissipada.

Podemos obter expressões explícitas para a taxa de produção de entropia e a taxa de dissipação de energia no estado estacionário. Para isso, vamos iniciar retomando a expressão para \dot{Q}_2 dada pela equação 3.45:

$$\dot{Q}_2 \equiv \frac{d_2 Q}{dt} = - \int H(x_1, x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} J_2(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2.$$

Integrando-se esta equação por partes e substituindo nela J_2 , dado pela equação 3.40,

obtemos

$$\dot{Q}_2 = \frac{\gamma}{\Gamma_1} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \int P_0(1 - \gamma A) \frac{\partial H}{\partial x_2} \delta F_2 dx_1 dx_2 + \frac{\gamma^2}{\Gamma_1} T_2 \int \frac{\partial H}{\partial x_2} P_0 \frac{\partial A}{\partial x_2} dx_1 dx_2,$$

onde usamos o fato de que $\frac{1}{\Gamma_2} = \frac{\gamma}{\Gamma_1}$. Na expressão 3.39, isolando o termo $\frac{\partial H}{\partial x_2}$, e substituindo-o na equação acima obtemos

$$\dot{Q}_2 = -\frac{\gamma}{\Gamma_1} k \langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 - \frac{\gamma^2}{\Gamma_1} T_2 \langle (\delta F_2) \frac{\partial A}{\partial x_2} \rangle_0, \quad (3.53)$$

onde $k = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$ e $\langle \dots \rangle_j$ significa tomar a média sobre a distribuição $P_j(x_1, x_2)$, para $j = 0, 1$. Substituindo a 3.53 na 3.46, obtemos para a taxa de produção de entropia

$$\dot{S}_{tot} = \gamma \frac{k^2}{T_2 \Gamma_1} \langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 + \gamma^2 \frac{k}{\Gamma_1} \langle (\delta F_2) \frac{\partial A}{\partial x_2} \rangle_0. \quad (3.54)$$

No caso da taxa de dissipação de energia, começamos do segundo termo do lado direito da equação 3.52, isto é,

$$\dot{\Pi} = \int P(x_1, x_2, t) \sum_{i=1}^2 \frac{1}{\Gamma_i} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) + T_i \frac{\partial}{\partial x_i} \ln P(x_1, x_2, t) \right]^2 dx_1 dx_2.$$

A equação 3.11 pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial x_i} H(x_1, x_2) + T_i \frac{\partial}{\partial x_i} \ln P(x_1, x_2, t) = -\frac{\Gamma_i J_i(x_1, x_2, t)}{P(x_1, x_2, t)}.$$

Substituindo esta equação na equação para $\dot{\Pi}$, obtemos

$$\dot{\Pi} = \int \frac{1}{P} (\Gamma_1 J_1^2 + \Gamma_2 J_2^2) dx_1 dx_2.$$

Agora, substituindo nesta última equação as expressões 3.38 e 3.40 para J_1 e J_2 , respectivamente, obtemos

$$\begin{aligned} \dot{\Pi} = & \int (1 - \gamma A)^{-1} \left[\frac{\gamma^2}{\Gamma_1} T_1^2 P_0 \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)^2 + \frac{k^2 P_1^2}{\Gamma_2 P_0} (\delta F_2)^2 \right] dx_1 dx_2 \\ & + \int (1 - \gamma A)^{-1} \left[\frac{\gamma^2}{\Gamma_2} T_2^2 P_0 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)^2 + 2 \frac{\gamma}{\Gamma_2} k T_2 P_1 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right) (\delta F_2) \right] dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

Após algumas manipulações algébricas e considerando apenas termos até segunda ordem em γ , podemos escrever a taxa de dissipação de energia como

$$\dot{\Pi} = \gamma \frac{k^2}{\Gamma_1} \langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 + \gamma^2 \frac{T_1^2}{\Gamma_1} \left\langle \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)^2 \right\rangle_0 + 2\gamma^2 \frac{k T_2}{\Gamma_1} \left\langle (\delta F_2) \frac{\partial A}{\partial x_2} \right\rangle_0. \quad (3.55)$$

Analisando mais detidamente o termo

$$\left\langle \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)^2 \right\rangle_0 = \int P_0(x_1, x_2) \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)^2 dx_1 dx_2,$$

e integrando o lado direito por partes podemos mostrar que

$$\left\langle \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)^2 \right\rangle_0 = -\frac{k}{T_1} \left\langle (\delta F_2) \frac{\partial A}{\partial x_2} \right\rangle_0.$$

Substituindo esta expressão na equação 3.55, obtemos a expressão final para a taxa de dissipação de energia

$$\dot{\Pi} = \gamma \frac{k^2}{\Gamma_1} \langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 + \gamma^2 \frac{k(2T_2 - T_1)}{\Gamma_1} \left\langle (\delta F_2) \frac{\partial A}{\partial x_2} \right\rangle_0. \quad (3.56)$$

Observando as equações 3.54 e 3.56 concluímos que, em primeira ordem em γ , vale a seguinte relação linear entre \dot{S}_{tot} e $\dot{\Pi}$:

$$\dot{\Pi} = T_2 \dot{S}_{tot} + O(\gamma^2). \quad (3.57)$$

Deve-se notar que apenas a temperatura do banho térmico mais frio aparece explicitamente. A equação 3.57 mostra que quando T_2 é próxima de zero, a dissipação de energia perde seu termo dominante. Este fato parece indicar que a dissipação de energia está relacionada com as flutuações do subsistema mais lento que são controladas pela temperatura T_2 .

A importante expressão 3.57 fecha o conjunto das principais relações desse formalismo desenvolvido para tratar do acoplamento de um sistema a dois banhos térmicos durante o estado estacionário.

3.4 Aplicações

Nesta seção, passaremos a analisar alguns exemplos de aplicação do formalismo apresentado nas seções anteriores.

3.4.1 Dois Osciladores Harmônicos

A interação de um oscilador harmônico com um banho térmico é um problema bem estudado. Aqui, vamos considerar o mesmo modelo analisado por Allahverdyan e Nieuwenhuizen [8]. Trata-se do caso de um par de osciladores que interagem fracamente. Modelos similares são aplicados para descrever um oscilador com uma frequência aleatória [20] e também certos tipos de circuitos elétricos [21]. O hamiltoniano que modela este sistema é

$$H = \frac{1}{2}ax_1^2 + \frac{1}{2}ax_2^2 + gx_1^2x_2^2, \quad (3.58)$$

onde $a > 0$ e $g > 0$. Não estamos considerando a contribuição da energia cinética porque ela resulta num termo trivial dependente apenas das temperaturas dos banhos (tomadas como fixas) e das massas das partículas. O sistema é representado por um par de osciladores interagindo fracamente e, por consequência, manteremos apenas termos até primeira ordem na constante de acoplamento g . Este modelo de hamiltoniano é muito simétrico, o que nos permitirá determinar, com pouco esforço, as propriedades de interesse. Seguindo os passos do formalismo esboçado nas seções anteriores, podemos determinar a distribuição de probabilidades desse modelo, no caso estacionário. A partir das equações 3.13 e 3.14, obtemos a distribuição condicional para o hamiltoniano dado pela equação 3.58, mantendo apenas termos até primeira ordem em g

$$P_0(x_1 | x_2) = \left(\frac{\beta_1 a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\beta_1 a x_1^2}{2}\right] \left(1 - g\beta_1 x_1^2 x_2^2 + g\frac{x_2^2}{a}\right), \quad (3.59)$$

onde o termo exponencial foi expandido até primeira ordem em g . Das equações 3.19

e 3.20, obtemos a distribuição de probabilidades para a variável lenta

$$P_0(x_2) = \left(\frac{\beta_2 a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\beta_2 a x_2^2}{2}\right] \left(1 - g \frac{\beta_2 x_2^2}{\beta_1 a} + g \frac{1}{\beta_1 a^2}\right). \quad (3.60)$$

Finalmente, substituindo as equações 3.59 e 3.60 na equação 3.12, obtemos a distribuição de probabilidades para esse sistema no estado estacionário

$$P_0(x_1, x_2) = \left(\frac{\beta_1 \beta_2 a^2}{4\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\beta_1 a x_1^2}{2} - \frac{\beta_2 a x_2^2}{2}\right] \times \left(1 - g \beta_1 x_1^2 x_2^2 - g \frac{\beta_2 x_2^2}{\beta_1 a} + g \frac{x_2^2}{a} + g \frac{1}{\beta_1 a^2}\right). \quad (3.61)$$

Precisamos determinar a função $A(x_1, x_2)$ para esse sistema para podermos calcular a taxa de dissipação de energia e a taxa de produção de entropia. Para isso, partimos da equação 3.36, substituímos nela as expressões para o hamiltoniano $H(x_1, x_2)$ e para a distribuição de probabilidades $P_0(x_1, x_2)$, equações 3.58 e 3.61 respectivamente, obtendo a equação diferencial

$$T_1 \frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2} - (a x_1 + 2g x_1 x_2^2) \frac{\partial A}{\partial x_1} = 2g (T_1 - T_2) \left(\beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2^2 - \beta_1 \beta_2 a x_1^2 x_2^2 - \frac{1}{a}\right). \quad (3.62)$$

A solução geral para esta equação é

$$A(x_1, x_2) = g c(x_2) + g \frac{k}{a} (\beta_2 a x_1^2 x_2^2 - x_1^2), \quad (3.63)$$

onde $c(x_2)$ é uma função arbitrária de x_2 e

$$k = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.64)$$

Para garantir consistência até ordem γ^2 , a equação 3.37 se reduz a

$$T_2 \frac{\partial^2 A}{\partial x_2^2} - a x_2 \frac{\partial A}{\partial x_2} = \lambda A. \quad (3.65)$$

Expandindo $c(x_2)$ em série de potências de x_2 na solução geral, equação 3.63, e substituindo esta na equação 3.65 encontramos que $\lambda = -2a$, e $c(x_2) = \alpha(1 - \beta_2 a x_2^2)$. A

expressão para $A(x_1, x_2)$ torna-se

$$A(x_1, x_2) = g\alpha - g\alpha\beta_2ax_2^2 + +g\frac{k}{a} (\beta_2ax_1^2x_2^2 - x_1^2). \quad (3.66)$$

Esta solução automaticamente satisfaz a condição de ortogonalidade. Uma maneira elegante de achar a constante indeterminada α é explorar as simetrias da equação diferencial para $A(x_1, x_2)$, equação 3.62. Observando que $A(x_2, x_1; \beta_2, \beta_1) = -A(x_1, x_2; \beta_1, \beta_2)$, encontramos $\alpha = (T_1 - T_2)/a^2$. Então, a expressão final para $A(x_1, x_2)$ é

$$A(x_1, x_2) = g\frac{(T_1 - T_2)}{a^2} (1 - \beta_1ax_1^2) (1 - \beta_2ax_2^2). \quad (3.67)$$

Com a determinação da função $A(x_1, x_2)$, temos os ingredientes necessários para calcular as taxas de dissipação de energia e de produção de entropia. Para tanto, calculamos $\delta F_2(x_1, x_2)$ utilizando a equação 3.39, obtendo

$$\delta F_2(x_1, x_2) = \frac{2g}{\beta_1a}x_2 - 2gx_1^2x_2 - \frac{4g^2}{\beta_1a^2}x_2^3, \quad (3.68)$$

onde mantivemos termos até segunda ordem em g . Com as funções dadas pelas equações 3.67 e 3.68, mais as equações 3.33, 3.54, 3.56 e 3.61, obtemos as taxas de produção de entropia

$$\dot{S}_{tot} = \frac{8g^2}{\Gamma_1a^3} (T_1 - T_2)^2 (\gamma - \gamma^2), \quad (3.69)$$

e dissipação de energia

$$\dot{\Pi} = \frac{8g^2}{\Gamma_1a^3} (T_1 - T_2)^2 [\gamma T_2 + \gamma^2 (T_1 - 2T_2)], \quad (3.70)$$

onde mantivemos termos até segunda ordem em g e γ , termos esses provenientes não de expansão, mas sim de operações durante o processo de cálculo. É fácil verificar a validade da equação 3.57.

Outro aspecto importante a ser considerado refere-se às relações de Onsager concernentes à transferência de calor. Como o modelo descreve situações muito longe do equilíbrio, embora passíveis de uma descrição termodinâmica, pode-se mostrar que as relações de Onsager não-lineares são sempre quebradas, exceto perto do equilíbrio. Originalmente, Onsager [4] obteve suas relações para o regime linear. No exemplo discutido nessa subseção, isto corresponderia a uma situação onde $T_1 \approx T_2$. Se as temperaturas não forem tão próximas, podemos empregar, para o nosso problema, uma

expressão geral para as relações de Onsager [14, 21] para o regime não linear dada por

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} = \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2}, \quad (3.71)$$

onde \dot{Q}_i , dado pelas equações 3.45 e 3.46, é o fluxo de calor a partir do i -ésimo banho. O caso linear corresponde à equação 3.71 acima, só que com $\beta_1 \approx \beta_2$. Além disso, sabemos que, no caso estacionário, $\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$. Assim, utilizando as equações 3.46, 3.69 e 3.71, obtemos

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2} = \gamma \frac{16g^2}{\Gamma_1 a^3} T_1 T_2 (T_1^2 - T_2^2). \quad (3.72)$$

Vemos que, no regime linear, quando $\beta_1 \approx \beta_2$, a relação de Onsager é satisfeita. Evidentemente, esta é a situação excepcional. Portanto, para $T_1 \neq T_2$ a relação de Onsager é violada. Deve-se observar que o lado direito da equação 3.72 acima tem a mesma ordem de grandeza que os termos individuais no lado esquerdo, o que mostra uma forte violação da relação de Onsager.

De maneira geral, partindo das equações 3.46, 3.54, mantendo-se apenas termos até ordem γ , e levando-se em conta que, no estado estacionário, $\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$, podemos escrever

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2} = \gamma \frac{T_2}{\Gamma_1} \left[k + (\beta_1 - \beta_2) \left(\frac{\partial}{\partial \beta_1} + \frac{\partial}{\partial \beta_2} \right) \right] \langle (\delta F_2)^2 \rangle_1. \quad (3.73)$$

Esta expressão nos permite concluir que, se $\langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 = \beta_2 f(\beta_1 - \beta_2)$, onde f é uma função positiva, a relação de Onsager, tal como expressa pela equação 3.71, fica automaticamente satisfeita, mesmo no regime não linear. No caso específico dos dois osciladores harmônicos vemos, pela equação 3.68, que $\langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 = \frac{8g^2}{\beta_1^2 \beta_2 a^3} + O(g^3)$, o que confirma a não validade da relação de Onsager para o problema.

3.4.2 Dois Gases Ideais

Nesta subseção, vamos analisar um segundo exemplo de aplicação do formalismo desenvolvido nas seções anteriores. O hamiltoniano que modela o sistema é escrito como:

$$H = g(x_1 - x_2)^2. \quad (3.74)$$

Este sistema pode ser pensado como representando a interação entre dois gases ideais.

Um deles, descrito por uma variável rápida x_1 , está em contato com o banho térmico na temperatura T_1 , enquanto que o outro, descrito pela variável lenta x_2 , está em contato com o banho mais frio na temperatura T_2 . Podemos pensar esses dois gases como sendo constituídos por partículas de massas muito diferentes. O parâmetro γ pode ser relacionado com a razão entre as massas dos gases leve e pesado [22]. Os gases são supostos confinados a uma região limitada do espaço entre $-L/2 < x_{1,2} < L/2$, e, além disso, do mesmo modo que no exemplo anterior, fazemos a suposição de que a interação entre eles é fraca, isto é, g é muito pequeno. Da mesma forma que no caso anterior dos dois osciladores acoplados, consideramos apenas as variáveis configuracionais. Para esse caso, as distribuições de probabilidade são dadas por

$$P_0(x_1 | x_2) = \frac{1}{L} \left[1 - g\beta_1 (x_1 - x_2)^2 + g\beta_1 \left(\frac{L^2}{12} + x_2^2 \right) \right], \quad (3.75)$$

$$P_0(x_2) = \frac{1}{L} \left[1 + g \frac{L^2}{6T_2} - \frac{g}{T_2} \left(\frac{L^2}{12} + x_2^2 \right) \right], \quad (3.76)$$

e

$$P_0(x_1, x_2) = \frac{1}{L^2} \left[1 + g \frac{L^2}{12} (\beta_1 + \beta_2) - g (\beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2^2) + 2g\beta_1 x_1 x_2 \right], \quad (3.77)$$

onde, novamente, mantivemos somente termos até primeira ordem em g nas expansões utilizadas para calcular as mesmas. A equação diferencial para a função $A(x_1, x_2)$ é dada por

$$T_1 \frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2} - 2g(x_1 - x_2) \frac{\partial A}{\partial x_1} = 0. \quad (3.78)$$

A solução geral desta equação é dada por

$$A(x_1, x_2) = gc(x_2)x_1 + gd(x_2),$$

onde $c(x_2)$ e $d(x_2)$ são funções arbitrárias da variável lenta. A condição de consistência com termos até $O(g)$, equação 3.37, se reduz a

$$T_2 \frac{\partial^2 A}{\partial x_2^2} - 2g[(x_1 - x_2) - 2T_2(\beta_1 x_1 - \beta_2 x_2)] \frac{\partial A}{\partial x_2} = -\lambda A. \quad (3.79)$$

Procedendo de maneira exatamente similar ao caso dos dois osciladores, isto é, expandindo as funções $c(x_2)$ e $d(x_2)$ na solução geral em séries de potência na variável x_2 e utilizando as condições de consistência e de ortogonalidade, obtemos uma solução

muito simples para $A(x_1, x_2)$, que pode ser escrita como

$$A(x_1, x_2) = g(\beta_1 - \beta_2)x_1x_2 = -g\frac{k}{T_2}x_1x_2, \quad (3.80)$$

onde, como antes, k é definido pela expressão 3.64. Como antes, vamos determinar as taxas de produção de entropia e de dissipação de energia. Nesse caso, o termo $\delta F_2(x_1, x_2)$ toma a forma

$$\delta F_2(x_1, x_2) = 2gx_1 - g^2\frac{\beta_1 L^2}{3}x_2. \quad (3.81)$$

Das equações 3.54, 3.56, 3.80 e 3.81, obtemos

$$\dot{S}_{tot} = \frac{g^2 L^2 (T_1 - T_2)^2}{3\Gamma_1 T_1^2 T_2} \left(\gamma - \frac{\gamma^2}{2} \right), \quad (3.82)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{g^2 L^2 (T_1 - T_2)^2}{3\Gamma_1 T_1^2} \left[\gamma - \gamma^2 \frac{(2T_2 - T_1)}{2T_2} \right]. \quad (3.83)$$

Vamos analisar a validade da relação de Onsager para esse caso. Para isso utilizamos a expressão geral 3.71 desta relação. Já vimos, pela análise da equação 3.73, que quando $\langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 = \beta_2 f(\beta_1 - \beta_2)$, a relação de Onsager 3.71 fica automaticamente satisfeita, mesmo no regime não linear. No caso particular do hamiltoniano 3.74, é fácil verificar, a partir da equação 3.81, que

$$\langle (\delta F_2)^2 \rangle_1 = g^2 \frac{L^2}{3}.$$

Portanto, a relação de Onsager é violada no caso não linear mostrando que o sistema está bastante afastado do equilíbrio. Para esse modelo, repetindo os passos efetuados no caso dos osciladores acoplados, obtemos

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2} = \gamma \frac{g^2 L^2}{3\Gamma_1} T_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.84)$$

Mesmo para esse modelo extremamente simples de dois gases ideais interagindo fracamente as relações de Onsager são violadas de maneira significativa, pois o termo do lado direito da equação acima tem a mesma ordem de grandeza que os termos individuais do lado esquerdo da equação.

3.4.3 Gás Ideal e Oscilador Harmônico

Como um terceiro exemplo de aplicação do formalismo, vamos considerar um sistema formado por um oscilador interagindo com um gás ideal. O hamiltoniano para esse sistema é escolhido com a seguinte forma

$$H = \frac{1}{2}ax_2^2 + g(x_1 - x_2)^2, \quad (3.85)$$

onde a variável rápida x_1 está em contato com o banho térmico na temperatura T_1 , e esta variável está limitada à região $-L/2 < x_1 < L/2$. A variável lenta x_2 , descreve um oscilador harmônico em contato com o banho térmico na temperatura mais baixa T_2 . Como de hábito, esta variável não está limitada a uma região particular do espaço. Para levar em conta um fluxo de calor entre os reservatórios, foi introduzido um pequeno termo de acoplamento no hamiltoniano. Da mesma maneira que nos exemplos anteriores, somente serão permitidos termos lineares em g , com exceção do cálculo das taxas de produção de entropia e dissipação de energia, quando não foram cortados os termos até ordem g^2 . Seguindo as etapas esboçadas na seção 3.2, obtemos as distribuições de probabilidade

$$P_0(x_1 | x_2) = \frac{1}{L} \left(1 + g\beta_1 \frac{L^2}{12} - g\beta_1 x_1^2 + 2g\beta_1 x_1 x_2 \right), \quad (3.86)$$

$$P_0(x_2) = \left(\frac{\beta_2 a}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\beta_2 a x_2^2}{2} \right] \left(1 + \frac{g}{a} - g\beta_2 x_2^2 \right), \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} P_0(x_1, x_2) &= \left(\frac{\beta_2 a}{2\pi L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\beta_2 a x_2^2}{2} \right] \\ &\times \left(1 + g\beta_1 \frac{L^2}{12} + \frac{g}{a} - g\beta_1 x_1^2 - g\beta_2 x_2^2 + 2g\beta_1 x_1 x_2 \right). \end{aligned} \quad (3.88)$$

A equação diferencial parcial para a função $A(x_1, x_2)$ fica

$$T_1 \frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2} - 2g(x_1 - x_2) \frac{\partial A}{\partial x_1} = 2gk\beta_2 a x_1 x_2, \quad (3.89)$$

onde k é dado pela equação 3.64. A solução geral desta equação é

$$A(x_1, x_2) = g \frac{k\beta_1\beta_2 a}{3} x_1^3 x_2 + g x_1 f_1(x_2) + g f_2(x_2),$$

onde $f_1(x_2)$ e $f_2(x_2)$ são funções arbitrárias da variável lenta. Repetindo o procedimento adotado nos exemplos anteriores, expandimos as funções $f_1(x_2)$ e $f_2(x_2)$ em séries de potência na equação acima e utilizamos as condições de consistência até ordem γ^2 e de ortogonalidade. A equação de autovalores para consistência até ordem γ^2 , equação 3.37, torna-se

$$T_2 \frac{\partial^2 A}{\partial x_2^2} - a x_2 \frac{\partial A}{\partial x_2} = -\lambda A. \quad (3.90)$$

Utilizando essa equação e a condição de ortogonalidade, obtemos uma solução para a função $A(x_1, x_2)$ dada por

$$A(x_1, x_2) = g k \frac{\beta_1\beta_2}{3} a x_1^3 x_2 - g k \frac{\beta_1\beta_2}{4} a L^2 x_1 x_2. \quad (3.91)$$

Para determinar as taxas de produção de entropia e dissipação de energia, calculamos primeiro o termo de força $\delta F_2(x_1, x_2)$:

$$\delta F_2(x_1, x_2) = 2g x_1 - g^2 \frac{\beta_1 L^2}{3} x_2,$$

que nos fornece

$$(\delta F_2(x_1, x_2))^2 = 4g^2 x_1^2 + O(g^3). \quad (3.92)$$

Repetindo os mesmos passos dos exemplos antecedentes, obtemos as taxas \dot{S}_{tot} e $\dot{\Pi}$:

$$\dot{S}_{tot} = \frac{g^2 L^2 (T_1 - T_2)^2}{3\Gamma_1 T_1^2 T_2} \left(\gamma - \gamma^2 \frac{a L^2}{10 T_1} \right), \quad (3.93)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{g^2 L^2 (T_1 - T_2)^2}{3\Gamma_1 T_1^2} \left[\gamma - \gamma^2 \frac{a L^2 (2T_2 - T_1)}{10 T_1 T_2} \right]. \quad (3.94)$$

Como nos exemplos anteriores, este sistema simples também leva à violação das relações de Onsager no limite não linear, pois encontramos

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2} = \gamma \frac{g^2 L^2}{3\Gamma_1} T_2 \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} + O(\gamma^2). \quad (3.95)$$

3.4.4 Osciladores Harmônicos com acoplamento do tipo Henón-Heiles

Como último exemplo desse capítulo, vamos analisar mais um caso de dois osciladores harmônicos, porém com um tipo diferente de acoplamento. O hamiltoniano para esse sistema é

$$H = \frac{1}{2}ax_1^2 + \frac{1}{2}ax_2^2 + gx_1x_2^2 + \mu gx_1^3, \quad (3.96)$$

onde μ é um número cujo valor decide a integrabilidade das equações de movimento do sistema. Os termos de acoplamento tornam o hamiltoniano similar ao famoso potencial de Henón-Heiles, utilizado por estes autores para descrever o movimento de uma estrela numa galáxia axial [23, 24]. Os hamiltonianos desse tipo têm sido usados em Mecânica Estatística principalmente para ilustrar o comportamento ergódico de sistemas com poucos graus de liberdade [25, 26, 27].

Procedendo exatamente como nos exemplos anteriores, obtemos a distribuição de probabilidades para esse caso:

$$P_0(x_1, x_2) = \left(\frac{\beta_1\beta_2 a^2}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\beta_1 ax_1^2}{2} - \frac{\beta_2 ax_2^2}{2} \right] \times (1 - g\beta_1 x_1 x_2^2 - g\mu\beta_1 x_1^3). \quad (3.97)$$

A equação diferencial parcial para $A(x_1, x_2)$ é

$$T_1 \frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2} - ax_1 \frac{\partial A}{\partial x_1} = 2g(T_1 - T_2) (\beta_1 x_1 - \beta_1 \beta_2 ax_1 x_2^2),$$

cuja solução, após a utilização das condições de ortogonalidade e de consistência com termos de ordem γ^2 , é

$$A(x_1, x_2) = 2g \frac{(T_1 - T_2)}{aT_1} (\beta_2 ax_1 x_2^2 - x_1). \quad (3.98)$$

As taxas de produção de entropia e dissipação de energia para esse exemplo são

$$\dot{S}_{tot} = \frac{4g^2}{\Gamma_1 a^2} \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1} (\gamma - 2\gamma^2), \quad (3.99)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{4g^2}{\Gamma_1 a^2} (T_1 - T_2)^2 \left[\gamma \frac{T_2}{T_1} + 2\gamma^2 \frac{(T_1 - 2T_2)}{T_1} \right]. \quad (3.100)$$

Mais uma vez a relação de Onsager não é satisfeita, como podemos observar da expressão

$$\frac{\partial \dot{Q}_2}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \dot{Q}_1}{\partial \beta_2} = \gamma \frac{4g^2}{\Gamma_1 a^2} T_2 (T_1^2 - 2T_2^2 + T_1 T_2), \quad (3.101)$$

obtida para esse modelo. O sistema, durante o regime estacionário, se apresenta bastante afastado do equilíbrio.

Capítulo 4

Otimização da Máquina Térmica Clássica

4.1 Introdução

Neste capítulo, discutimos o bem conhecido problema da quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de uma máquina térmica clássica. Pode-se dizer que o problema clássico da Termodinâmica é o de determinar a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de um sistema fora do equilíbrio, durante sua relaxação para o estado de equilíbrio.

Até o século 19, a tecnologia existente era devida a artesãos habilidosos que trabalhavam e construía suas máquinas baseados na experiência prática. Uma das primeiras tentativas para utilizar a física para estudar o funcionamento de máquinas foi encaminhada pelo engenheiro francês Sadi Carnot. Carnot mostrou, entre outras coisas, que qualquer máquina térmica, operando entre duas temperaturas, não poderia fornecer mais trabalho do que uma fração do calor extraído da fonte quente à temperatura T_1 . Essa fração é conhecida como a eficiência de Carnot e pode ser escrita como

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas dos banhos e $T_1 > T_2$.

A introdução dos conceitos de conservação de energia e dos potenciais termodinâmicos trouxe outros critérios para avaliar a performance das máquinas térmicas. Todos eles, no entanto, possuem uma característica comum: o processo idealizado ao

qual qualquer processo real é comparado, é um processo reversível. Nesse sentido, na maioria dos casos, os limites impostos pela termodinâmica clássica têm se mostrado demasiado idealizados. Nas últimas décadas, tem surgido um renovado interesse [18, 28, 29] na obtenção de limites mais realísticos com os quais comparar a performance das máquinas térmicas reais. Algumas dessas abordagens levam em conta o fato de que, ao contrário dos processos reversíveis que levam um tempo infinito para se completarem, os processos reais tomam um tempo finito. Em geral, nessa termodinâmica de tempo finito interessa a maneira pela qual os vínculos sobre o tempo ou sobre as taxas afetam a performance.

Uma outra linha de investigação focaliza atenção nos efeitos dissipativos que restringem as possibilidades das máquinas térmicas reais. É crença generalizada, expressa nos livros de termodinâmica [1, 2] que qualquer interação direta entre os banhos térmicos tem como efeito líquido apenas a dissipação de energia. Allahverdyan e Nieuwenhuizen, num trabalho recente muito interessante [8], mostram que, em alguns casos, a interação direta entre os banhos pode levar a um predomínio da transferência de energia sobre a dissipação. No trabalho citado, os autores retomam o tipo de sistema descrito no capítulo 3 desta Tese e mostram que a escala de tempo para a transferência de energia decorrente do acoplamento direto pode ser bastante separada da escala de tempo em que os efeitos dissipativos são relevantes. Assim, numa determinada janela de tempo, poder-se-ia atingir uma otimização da máquina térmica. Em outras palavras, permitindo aos dois banhos interagirem durante janelas de tempo pequenas (em relação à janela de tempo em que a dissipação se torna importante), pode-se obter uma transferência extra de energia que pode ser convertida em trabalho. Como resultado dessa interação direta, o estado final de equilíbrio dos banhos é mudado.

Na seção 4.2, discutimos alguns assuntos relacionados ao rendimento de máquinas térmicas. Começamos pelo conhecido exemplo da roda dentada e da tranca discutido por Feynman em seu famoso livro [17] e apresentamos uma crítica ao mesmo [30]. Recordamos, de maneira sucinta, algumas características da termodinâmica de tempo finito e discutimos um exemplo. Na seção 4.3, analisamos a modelagem de banhos térmicos por meio de um sistema de N osciladores harmônicos e, finalmente, nas seções 4.4 e 4.5 discutimos mais demoradamente os sistemas propostos que permitem uma melhora na performance das máquinas baseadas nesses sistemas. Propomos uma extensão do formalismo de Allahverdyan e Nieuwenhuizen que leva em conta a contribuição de segunda ordem (ou mesmo de ordens mais altas) no parâmetro de acoplamento, uma vez que em alguns exemplos isso se faz necessário. Na seção 4.5 apresentamos exemplos

de aplicação do formalismo onde essa extensão é obrigatória.

4.2 Rendimento da máquina térmica

Nesta seção vamos discutir, de maneira muito breve, algumas análises e estudos sobre máquinas térmicas e os limites de extração de trabalho das mesmas.

4.2.1 A roda dentada

O capítulo 46 do livro “Feynman Lectures on Physics” [17] contém uma ilustração da impossibilidade de se obter trabalho a partir de flutuações térmicas com uma eficiência maior do que a do ciclo de Carnot. Feynman teve a idéia desse exemplo na busca de uma explicação elementar, do ponto de vista molecular ou cinético, para o fato de haver uma quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de uma máquina térmica. O exemplo de Feynman tem sido citado como prova da impossibilidade de um mecanismo automático que atue como um demônio de Maxwell e foi inspiração de uma linha de pesquisa bastante profícua em transporte induzido pelo movimento browniano em potenciais assimétricos [31, 32, 33].

O aparelho imaginado é constituído basicamente de um eixo com pás numa das extremidades e uma roda dentada na outra. A roda dentada pode mover-se apenas numa direção, sendo isto garantido pela presença de uma espécie de alavanca que impede o movimento em sentido contrário, graças aos dentes da roda. A extremidade com as pás é colocada dentro de um recipiente com um gás numa temperatura T_1 . As pás sofrem, então, colisões com as moléculas do gás e oscilam como um rotor browniano unidimensional. No entanto, devido à presença da roda dentada na outra extremidade do eixo, somente flutuações acima de uma certa intensidade, em uma direção, poderiam fazer a roda avançar para o próximo dente. A alavanca, que impede a roda de avançar numa determinada direção, possui um mecanismo de mola que a faz retornar à posição original depois de um novo dente ter sido alcançado na direção permitida. A mola possui, evidentemente, um mecanismo de amortecimento que impede a alavanca de ficar oscilando e batendo na roda, uma vez avançado um dente. Quando o amortecimento acontece, a energia que estava na alavanca vai para a roda e se transforma em calor. Assim, a roda é colocada dentro de outro recipiente com um gás na temperatura $T_2 <$

T_1 . Esse gás recebe uma parte do calor que aparece na roda.

Feynman comenta, convincentemente, que a máquina não pode retirar trabalho se as pás e a roda estiverem na mesma temperatura. Se estiverem, porém, em temperaturas diferentes, sendo a temperatura da extremidade com as pás, T_1 , maior do que a temperatura da extremidade com a roda dentada, T_2 , então é possível até mesmo levantar um pequeno peso, como o de uma pulga, por exemplo. Para isso, imaginemos uma polia fixada no meio do eixo e da qual pende um fio muito leve. Amarramos, então, um pequeno peso no fio e estamos prontos para a experiência. Com as temperaturas diferentes, as taxas de saltos nas duas direções não são mais iguais e podemos, eventualmente, levantar o peso. Na verdade, existe um valor bem determinado do peso para o qual ambas as taxas são iguais e a roda não sofre nenhum movimento sistemático, numa ou noutra direção. Supondo que as taxas são proporcionais ao fator de Arrhenius com a mesma constante de proporcionalidade, podemos calcular facilmente este valor. Se L é o torque devido à força-peso, vamos chamar de L_0 este valor de equilíbrio em que não há movimento sistemático. Seja θ o ângulo varrido quando a roda avança para o próximo dente e seja ε a energia necessária para levantar a alavanca até o topo de um dente. Se $L\theta$ é a energia potencial que o peso L ganha quando a roda perfaz um salto na direção esperada (direção na qual a alavanca não atua e que chamaremos de “salto para a frente”), então $\varepsilon + L\theta$ é a energia necessária para esse salto. Esta energia é obtida das pás, de modo que a taxa de saltos nessa direção é $\frac{1}{\tau} \exp\{-(\varepsilon + L\theta)/k_B T_1\}$. Para um salto em sentido contrário (que chamaremos de “salto para trás”), a energia necessária é ε e Feynman supõe que essa energia seja obtida do banho que envolve a roda dentada, de modo que a taxa correspondente será $\frac{1}{\tau} \exp\{-\varepsilon/k_B T_2\}$. Logo, o peso para o qual as taxas são iguais é dado por:

$$\frac{\varepsilon + L_0\theta}{\varepsilon} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.1)$$

Podemos resumir as trocas de energia, tanto quando a roda gira no sentido no qual a alavanca não atua, como no sentido contrário, por meio da tabela seguinte, similar àquela mostrada no capítulo 46 do livro do Feynman :

Salto para frente

necessidade de energia:	$\varepsilon + L\theta$
retira das pás:	$\varepsilon + L\theta$
realiza trabalho:	$L\theta$
fornece para a roda:	ε

Salto para trás

necessidade de energia:	ε
retira da roda:	ε
libera trabalho:	$L\theta$
fornece para as pás:	$\varepsilon + L\theta$

Se escolhermos L ligeiramente menor do que L_0 , a roda se moverá para a frente muito lentamente, levantando o peso. A partir das suposições contidas na tabela, não é difícil calcular a eficiência da máquina. Para isso, suponhamos que a roda perfaz N_+ saltos para a frente e N_- saltos para trás. O trabalho líquido realizado é $(N_+ - N_-)L\theta$ e a quantidade de calor tomada do banho que envolve as pás é $(N_+ - N_-)(L\theta + \varepsilon)$. A eficiência será, portanto,

$$\eta = \frac{L\theta}{\varepsilon + L\theta}. \quad (4.2)$$

No limite em que $L \rightarrow L_0$, a eficiência tende para a do ciclo de Carnot

$$\eta \rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.3)$$

Uma crítica muito interessante ao exemplo imaginado por Feynman foi desenvolvida por Parrondo e Español [30] e, a seguir, esboçamos o seu teor. A máquina de Carnot opera de maneira reversível entre dois banhos em diferentes temperaturas $T_1 > T_2$. Reversibilidade implica que a entropia deve permanecer constante. As únicas variações de entropia são aquelas dos banhos térmicos, portanto

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0. \quad (4.4)$$

Por outro lado, o trabalho obtido pela máquina é $W = Q_1 - Q_2$, sendo que o sistema retorna ao estado inicial no final do ciclo. Logo, o rendimento de Carnot, definido como $\eta = W/Q_1$, toma a forma conhecida $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Cabe salientar que qualquer irreversibilidade diminuirá a eficiência da máquina, pois, nesse caso, $\Delta S > 0$. Os cálculos levados a efeito por Feynman pressupõem que a máquina opera reversivelmente no limite em que $L \rightarrow L_0$, fato expresso na tabela acima. A transferência de energia entre a máquina e os banhos num salto para frente é exatamente a mesma que num salto para trás com os sinais trocados.

A essência da crítica está baseada no fato de que a roda dentada é um sistema submetido a vínculos fora do equilíbrio, isto é, diferentes partes do sistema estão simultaneamente em contato com banhos térmicos em diferentes temperaturas. O caráter essencialmente fora do equilíbrio de uma situação como essa se expressa por meio de um fluxo irreversível de calor entre os banhos. No caso quase-estático em que $L = L_0$, a julgar pela tabela acima, conclue-se que não há troca de energia, o que significa dizer que a condutividade térmica da máquina é nula. Note-se que não é necessariamente a condutividade térmica dos materiais da máquina que está em discussão, uma vez que é possível haver condução através do grau de liberdade que permite o funcionamento da máquina. Parrondo e Español utilizam a equação de Langevin para calcular a condutividade térmica de sistemas similares ao da roda dentada. Nessa análise, mostra-se que quando temos um sistema em contato simultâneo com dois banhos térmicos, estabelece-se um fluxo de energia líquido do banho quente para o sistema e desse para o banho frio. Este fluxo de energia se dá na forma de um movimento flutuante e incoerente da conexão mecânica entre os banhos térmicos, ou seja, na forma de calor. Portanto, o calor pode ser transferido através de um simples grau de liberdade, mesmo quando os materiais constituintes da máquina são isolantes.

Vemos pois, que no regime estacionário em que $L = L_0$, a situação é irreversível, uma vez que não há trabalho líquido produzido, mas existe um fluxo de calor entre os banhos passando pela conexão mecânica que os liga. Há neste processo uma produção de entropia $\Delta S > 0$, e, portanto, o sistema estará impedido de atingir a eficiência de Carnot.

Se a análise feita por Feynman apresenta dificuldades e imprecisões, podemos tentar estabelecer qual parte da tabela acima, apresentada por ele no seu livro, é a menos convincente. A observação atenta da mesma nos convencerá que a última afirmação é bastante duvidosa. Por que não há nenhuma dissipação na roda dentada durante um salto para trás? Nesta situação, quando a alavanca está voltando, ocorre um

amortecimento em ambas as extremidades da máquina. Em alguns casos, como quando $T_1 \gg T_2$, há mais amortecimento na roda dentada do que na extremidade com as pás.

Outra objeção levantada, diz respeito à suposição feita por Feynman de que a constante $1/\tau$ é a mesma para ambos os banhos. Estas constantes dependem da estrutura de cada banho e pode haver inúmeras situações em que elas são diferentes.

Poderíamos resumir a objeção central à análise de Feynman dizendo que a mesma só seria válida se não houvesse produção de entropia, condição necessária para se atingir a eficiência de Carnot. Isto está em contradição com o fato de que um sistema, acoplado simultaneamente a dois banhos térmicos com temperaturas diferentes, não pode estar em equilíbrio térmico.

4.2.2 Termodinâmica em tempo finito

Nas últimas duas ou três décadas, tem havido um considerável esforço [29] no sentido de encontrar limites mais realísticos para a operação ótima de máquinas térmicas em tempo finito. Esse esforço começa a partir do questionamento sobre a utilidade de comparar processos reais com processos reversíveis, que, em última análise, levam um tempo infinito para se completar. A questão fundamental passa a ser: os limites reversíveis são suficientemente próximos das performances reais, de maneira a servirem como comparações capazes de orientar a melhoria dos processos? Essa questão nos leva a considerar a possibilidade de encontrar limites mais realísticos para a performance dos processos reais. Uma maneira óbvia de fazer isto é procurar limites para processos que têm duração de tempo finito. De maneira geral, essa termodinâmica de tempo finito está interessada no modo como os vínculos no tempo ou nas taxas afetam a performance.

É importante salientar a diferença de pontos de vista entre a termodinâmica de tempo finito e o campo de pesquisa chamado de “termodinâmica irreversível”. Ambas tratam da extensão da termodinâmica tradicional de equilíbrio para sistemas com irreversibilidades, e ambas investigam a maneira como essas irreversibilidades afetam o comportamento dos processos. No entanto, a termodinâmica irreversível tem um enfoque diferente daquele da termodinâmica de tempo finito, qual seja, o de encontrar as equações de movimento das variáveis de estado de um sistema e resolvê-las. Essa focalização da termodinâmica irreversível nas equações de movimento, leva, naturalmente, a uma formulação em termos de equações diferenciais, e, portanto, ao exame do com-

portamento local, diferencial dos sistemas. Já a termodinâmica de tempo finito, por ter um enfoque voltado para as variações líquidas das variáveis do processo, trabalha com princípios variacionais e descrições globais dos sistemas.

A seguir, vamos discutir, de forma breve, um tratamento muito interessante que se tornou quase que um paradigma para sistemas operando em tempo finito. Curzon e Ahlborn [18] consideraram uma máquina térmica ligada aos reservatórios de calor por meio de paredes com condutividade térmica finita. Eles levaram em conta uma limitação na eficiência que é causada pela taxa na qual o calor pode ser trocado entre a substância trabalho e os reservatórios de calor.

No ciclo de Carnot, para se alcançar a eficiência máxima, as partes isotérmicas do ciclo têm de ser executadas de maneira infinitamente lenta, de maneira que a substância trabalho possa estar em equilíbrio térmico com os reservatórios. Não ocorrem gradientes de temperatura através das paredes do recipiente que contém a substância. Desse modo, a potência de saída é nula, uma vez que é utilizado um tempo infinito para produzir uma quantidade finita de trabalho.

Para adquirir uma potência de saída finita, o ciclo deve ter sua velocidade aumentada. Para haver um fluxo de calor durante a expansão isotérmica, a substância trabalho deve estar em uma temperatura menor do que a da fonte quente. Por sua vez, durante a compressão isotérmica, a substância trabalho da máquina deve estar a uma temperatura maior do que a da fonte fria. Numa situação extrema, os dois estágios isotérmicos ocorrem sem variação na temperatura da substância, de modo que o calor flui direto da fonte quente para a fonte fria. Nesta situação, não há trabalho mecânico, a potência de saída é nula e a máquina tem eficiência zero. A suposição é de que, entre os dois extremos de potência nula, o de eficiência zero e o de eficiência de Carnot, deve haver uma potência de saída máxima.

Os autores partem da hipótese de que os fluxos de calor através do recipiente que contém a substância trabalho são proporcionais à diferença de temperatura através das paredes do recipiente. Neste modelo de máquina irreversível todas as perdas estão associadas com a transferência de calor para e da máquina. Devido à condutividade finita do material do recipiente, a máquina opera entre temperaturas ligeiramente diferentes daquelas das fontes. Máquinas com essas características chamam-se endoreversíveis.

Durante a expansão isotérmica é suposto que

$$F_1 = \alpha(T_1 - T_{1w}), \quad (4.5)$$

onde F_1 representa o fluxo de calor, α é uma constante que depende da espessura e da condutividade térmica da parede, T_1 é a temperatura da fonte quente e T_{1w} é a temperatura da substância trabalho. Se a expansão isotérmica dura t_1 segundos, o trabalho realizado é

$$W_1 = F_1 t_1 = \alpha t_1 (T_1 - T_{1w}). \quad (4.6)$$

A expansão adiabática é considerada reversível, ou seja, não há nenhuma troca de calor com a vizinhança durante a mesma. Na compressão isotérmica, a fonte fria recebe o calor

$$W_2 = \lambda t_2 (T_{2w} - T_2), \quad (4.7)$$

onde t_2 é a duração da compressão, T_2 é a temperatura da fonte fonte fria, λ é o coeficiente de transferência de calor e T_{2w} é a temperatura da substância trabalho. A compressão adiabática recupera o sistema para o estado inicial e é suposta reversível.

Como os estágios adiabáticos são reversíveis, devemos ter

$$\frac{W_1}{T_{1w}} = \frac{W_2}{T_{2w}}. \quad (4.8)$$

Utilizando as equações 4.6 e 4.7, obtemos

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\lambda T_{1w} (T_{2w} - T_2)}{\alpha T_{2w} (T_1 - T_{1w})}. \quad (4.9)$$

A potência da máquina será

$$P = \frac{(W_1 - W_2)}{\rho(t_1 + t_2)}, \quad (4.10)$$

onde $(\rho - 1)(t_1 + t_2)$ é o tempo gasto para completar os ciclos adiabáticos. Portanto, a suposição é de que o tempo para completar os processos adiabáticos é proporcional ao tempo necessário para completar os processos isotérmicos. Há, pois, um aumento na velocidade com que o ciclo é completado.

Definindo as variáveis x e y como $x = T_1 - T_{1w}$ e $y = T_{2w} - T_2$ e utilizando a expressão 4.9 na equação 4.10, obtemos

$$P = \frac{\alpha \lambda x y (T_1 - T_2 - x - y)}{\rho [\lambda T_1 y + \alpha T_2 x + x y (\alpha - \lambda)]}. \quad (4.11)$$

Maximizando P com relação a x e y , isto é, fazendo $\partial P / \partial x = 0$ e $\partial P / \partial y = 0$,

obtemos, respectivamente

$$\lambda T_1 y (T_1 - T_2 - x - y) = x [\lambda T_1 y + \alpha T_2 x + xy(\alpha - \lambda)], \quad (4.12)$$

$$\alpha T_2 x (T_1 - T_2 - x - y) = y [\lambda T_1 y + \alpha T_2 x + xy(\alpha - \lambda)]. \quad (4.13)$$

Destas equações segue-se de imediato que

$$y = x \sqrt{\left(\frac{\alpha T_2}{\lambda T_1}\right)}. \quad (4.14)$$

Substituindo a equação 4.14 acima na equação 4.12 obtemos uma equação quadrática na variável $\sigma = x/T_1$:

$$\left[1 - \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)\right] \sigma^2 - 2 \left[\left(\frac{\alpha T_2}{\lambda T_1}\right)^{\frac{1}{2}} + 1\right] \sigma + \left[1 - \frac{T_2}{T_1}\right] = 0. \quad (4.15)$$

Levando-se em conta que $\sigma < 1$, é fácil verificar que a solução da equação acima é

$$\sigma = \frac{x}{T_1} = \frac{1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.16)$$

As equações 4.14 e 4.16 levam a

$$\frac{y}{T_2} = \frac{\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.17)$$

A eficiência da máquina é

$$\eta = \frac{W_1 - W_2}{W_1} = 1 - \frac{T_{2w}}{T_{1w}} = 1 - \left[\frac{(T_2 + y)}{(T_1 - x)}\right], \quad (4.18)$$

onde utilizamos a equação 4.8 e as definições das variáveis x e y . Finalmente, usando as equações 4.16 e 4.17 para eliminar x e y da equação acima, obtemos o rendimento

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.19)$$

Pode-se mostrar que a potência máxima, neste caso, será

$$P_m = \left(\frac{\alpha \lambda}{\rho} \right) \left[\frac{\left(T_1^{\frac{1}{2}} - T_2^{\frac{1}{2}} \right)}{\left(\alpha^{\frac{1}{2}} + \lambda^{\frac{1}{2}} \right)} \right]^2. \quad (4.20)$$

Um aspecto interessante desse tratamento é que o rendimento não depende dos coeficientes de transferência de calor e, da mesma maneira que no ciclo de Carnot ideal, só depende das temperaturas dos reservatórios de calor. Além disso, em comparação com o de Carnot, o rendimento obtido está muito mais próximo do rendimento das máquinas reais.

4.3 Mecânica Estatística de um conjunto de osciladores

Nesta seção, discutimos a modelagem de um banho térmico por meio de um sistema de osciladores harmônicos acoplados. Ford, Kac e Mazur, num trabalho muito interessante, estudaram alguns aspectos fundamentais do movimento browniano. Eles se propuseram a estabelecer em que condições uma partícula, acoplada a um sistema grande, exibe comportamento irreversível, errático, típico de uma partícula browniana, mesmo que as equações de movimento para o sistema sejam todas reversíveis. Com esse objetivo, os autores modelaram um banho térmico utilizando um conjunto de osciladores acoplados e examinaram o comportamento de uma partícula acoplada harmonicamente ao banho. A partícula, que pode estar submetida a um campo de força arbitrário, no limite adequado, apresenta movimento browniano.

Inicialmente, vamos discutir a dinâmica de um sistema de osciladores com acoplamento arbitrário. Mostramos então que, para uma cadeia linear de osciladores, existe um acoplamento para o qual, no limite de uma cadeia infinita, o processo estocástico resultante é markoviano. Posteriormente, adotando a cadeia de osciladores com este tipo de acoplamento como sendo o banho térmico, e fazendo uma partícula interagir com este banho, obtemos a equação de Langevin para uma partícula browniana. Completamos, desse modo, o pequeno programa esboçado, isto é, partimos de um conjunto de equações reversíveis representando uma partícula interagindo com um conjunto muito grande de osciladores acoplados e chegamos a um sistema estocástico, descrito pela

equação de Langevin.

Consideremos um sistema de $(2N + 1)$ osciladores acoplados, representado pelo hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,k=-N}^N q_j A_{jk} q_k, \quad (4.21)$$

onde q_j e p_j são a coordenada e o momento canônico do j -ésimo oscilador. As massas de cada oscilador, por simplicidade, foram tomadas iguais à unidade. Os A_{jk} 's são os elementos de uma matriz simétrica $(2N + 1) \times (2N + 1)$ que define as interações entre os osciladores. Deve-se notar que, na soma acima, os termos com mesmo índice A_{jj} representam a contribuição elástica de cada um dos $2N + 1$ osciladores. Supomos que essa matriz não possui autovalores negativos.

As equações canônicas de movimento habituais,

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}; \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j},$$

podem ser escritas na forma matricial como:

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p}; \quad \dot{\mathbf{p}} = -\mathbf{A}\mathbf{q}, \quad (4.22)$$

onde \mathbf{q} e \mathbf{p} são matrizes coluna com $(2N + 1)$ filas. A solução dessas equações é imediata e pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(t) &= \cos\left(\mathbf{A}^{\frac{1}{2}}t\right) \mathbf{q}(0) + \mathbf{A}^{-\frac{1}{2}} \sin\left(\mathbf{A}^{\frac{1}{2}}t\right) \mathbf{p}(0), \\ \mathbf{p}(t) &= \mathbf{A}^{-\frac{1}{2}} \sin\left(\mathbf{A}^{\frac{1}{2}}t\right) \mathbf{q}(0) + \cos\left(\mathbf{A}^{\frac{1}{2}}t\right) \mathbf{p}(0). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Vamos supor que, no instante $t = 0$, o sistema está em equilíbrio térmico à temperatura T . Nesse sentido, consideramos que $q_j(0)$ e $p_j(0)$ obedecem à distribuição canônica, isto é,

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)) = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{2N+1} (\det \mathbf{A})^{-\frac{1}{2}} \exp\{-\beta H(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))\}, \quad (4.24)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Estamos supondo que \mathbf{A} não tem nenhum autovalor nulo, caso contrário, $\det \mathbf{A} = 0$. Vamos escolher a distribuição acima, equação 4.24, como a condição inicial para a solução das equações de movimento dada pelas equações 4.23. Com essa escolha,

podemos afirmar que o processo é gaussiano, uma vez que a distribuição 4.24 é gaussiana e a solução 4.23 é linear. Além disso, o processo é estacionário como se pode concluir a partir do teorema de Liouville da mecânica clássica:

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = \mathcal{D}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)).$$

Um processo gaussiano estacionário tem suas propriedades estatísticas descritas completamente pelas funções de correlação. Consideremos primeiramente as correlações dos valores iniciais das coordenadas e momentos. Reescrevendo a distribuição 4.24 com o auxílio do hamiltoniano 4.21, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)) &= \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{2N+1} (\det \mathbf{A})^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\sum_j p_j^2(0) + \sum_{j,k} q_j(0) A_{jk} q_k(0) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Como a distribuição é gaussiana, todas as correlações de mais alta ordem podem ser expressas em termos das correlações de pares, que são

$$\langle p_j(0) p_k(0) \rangle = k_B T \delta_{jk}, \quad (4.26)$$

$$\langle p_j(0) q_k(0) \rangle = 0, \quad (4.27)$$

$$\langle q_j(0) q_k(0) \rangle = k_B T \left\| \mathbf{A}^{-1} \right\|_{jk}, \quad (4.28)$$

onde $\|\mathbf{B}\|_{jk}$ é a notação adotada para representar o elemento na j -ésima fila e na k -ésima coluna de uma matriz \mathbf{B} . As correlações de pares para as coordenadas e momentos dependentes do tempo são obtidas das equações 4.23, 4.26, 4.27 e 4.28 e são dadas por

$$\begin{aligned} \langle p_j(t) p_k(t + \tau) \rangle &= \sum_{m,n} \left\{ \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{jm} \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} (t + \tau) \right\|_{kn} \langle q_m(0) q_n(0) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{jm} \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} (t + \tau) \right\|_{kn} \langle p_m(0) p_n(0) \rangle \right\}, \end{aligned}$$

$$\langle p_j(t) p_k(t + \tau) \rangle = k_B T \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tau \right\|_{jk}, \quad (4.29)$$

$$\langle q_j(t) p_k(t + \tau) \rangle = -k_B T \left\| \mathbf{A}^{-\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tau \right\|_{jk}, \quad (4.30)$$

$$\langle q_j(t) q_k(t + \tau) \rangle = k_B T \left\| \mathbf{A}^{-1} \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tau \right\|_{jk}. \quad (4.31)$$

A autocorrelação no momento para um só oscilador é

$$\langle p_0(t)p_0(t + \tau) \rangle = k_B T \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tau \right\|_{00}, \quad (4.32)$$

que corresponde a um processo gaussiano estacionário em uma variável. Este processo é markoviano somente se a autocorrelação for uma exponencial, isto é, se

$$\langle p_0(t)p_0(t + \tau) \rangle = k_B T \exp \{-d |\tau|\}, \quad (4.33)$$

onde d é uma constante positiva. Assim, para garantir que o processo seja markoviano, precisamos achar uma matriz de interação \mathbf{A} tal que $\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tau \right\|_{00} = \exp \{-d |\tau|\}$.

Vamos imaginar que os $(2N + 1)$ osciladores sejam idênticos e que formam uma cadeia com condições de contorno cíclicas, de modo que a matriz de interação \mathbf{A} é uma matriz cíclica e simétrica. Podemos escrever os elementos de uma matriz desse tipo como

$$A_{mn} = \frac{1}{2N + 1} \sum_{k=-N}^N \omega_k^2 \exp \left\{ i \frac{2\pi}{2N + 1} k(m - n) \right\}, \quad (4.34)$$

onde os autovalores desta matriz são as quantidades ω_s^2 , $s = -N, -N + 1, \dots, N$. Deste modo,

$$\mathbf{A} \xi^{(s)} = \omega_s^2 \xi^{(s)}, \quad (4.35)$$

onde o autovetor $\xi^{(s)}$ é uma matriz coluna com $2N + 1$ filas. Os elementos dessa matriz são

$$\xi_n^{(s)} = (2N + 1)^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ i \left[\frac{2\pi}{(2N + 1)} \right] sn \right\}, \quad (4.36)$$

e vale a expressão

$$\sum_{k=-N}^N \exp \left\{ ik(m - n) \frac{2\pi}{2N + 1} \right\} = \delta_{m,n}, \quad (4.37)$$

onde $-N \leq m, n \leq N$. Devido à simetria de \mathbf{A} temos que:

$$\omega_k^2 = \omega_{-k}^2. \quad (4.38)$$

Com a expressão 4.37, pode-se mostrar que se $\mathbf{F}(\mathbf{A})$ é uma função qualquer da matriz \mathbf{A} , então

$$\|\mathbf{F}(\mathbf{A})\|_{mn} = \frac{1}{2N + 1} \sum_{k=-N}^N F(\omega_k^2) \exp \left\{ i \frac{2\pi}{2N + 1} k(m - n) \right\}. \quad (4.39)$$

Consideremos agora a cadeia infinita, quando $N \rightarrow \infty$ e façamos a suposição que ω_s^2 varia muito lentamente com s . Neste caso, a expressão 4.34 acima, toma a forma

$$A_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \exp \{i(m-n)\theta\} d\theta,$$

que, por sua vez, pode ser escrita como:

$$A_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \cos(m-n)\theta d\theta, \quad (4.40)$$

onde

$$f(\theta) = \left\{ \omega_s^2 \right\}_{s=\frac{(2N+1)\theta}{2\pi}}. \quad (4.41)$$

Nesse limite, quando $N \rightarrow \infty$, a função matricial, expressa pela equação 4.39, toma a forma

$$\|\mathbf{F}(\mathbf{A})\|_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(f(\theta)) \cos(m-n)\theta d\theta. \quad (4.42)$$

Nosso problema consiste em encontrar uma matriz de interação \mathbf{A} tal que

$$\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00} = \exp \{-d|t|\}. \quad (4.43)$$

Com a ajuda da equação 4.39, pode-se mostrar que

$$\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00} = \frac{1}{2N+1} \sum_{k=-N}^N \cos \omega_k t. \quad (4.44)$$

A equação acima não pode ser colocada na forma da equação 4.43. Considerando, porém, o limite em que $N \rightarrow \infty$, podemos utilizar a expressão 4.42 e escrever

$$\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \left\{ [f(\theta)]^{\frac{1}{2}} t \right\} d\theta. \quad (4.45)$$

Igualando as expressões 4.43 e 4.45, obtemos uma equação integral para $f(\theta)$, que, resolvida, fornece

$$f(\theta) = d^2 \tan^2 \frac{\theta}{2}. \quad (4.46)$$

Quando esta expressão é colocada na equação 4.40, a integral diverge. Neste caso,

faz-se necessário utilizar mais um processo limite, definindo

$$f_{\omega_L}(\theta) = \begin{cases} d^2 \tan^2 \frac{\theta}{2}, & |\theta| < \theta_L, \\ 0, & \theta_L \leq |\theta| \leq \pi, \end{cases} \quad (4.47)$$

onde $\omega_L = d \tan \frac{\theta_L}{2}$ é uma frequência de corte no espectro de autofrequências que garante que os elementos da matriz da equação 4.40 permanecem finitos. A equação 4.43 vale então no limite $\omega_L \rightarrow \infty$, isto é, o resultado vale para tempos grandes comparados com ω_L^{-1} , quando $\omega_L \gg d$.

Utilizando a transformação de variável $\omega = d \tan \frac{\theta}{2}$, a equação 4.45 torna-se

$$\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00} = \frac{1}{\pi} \int_{-\omega_L}^{\omega_L} \frac{d^2}{\omega^2 + d^2} \cos(\omega t) d\omega. \quad (4.48)$$

Quando $\omega_L \rightarrow \infty$, o lado direito da equação acima tende para $\exp\{-d|t|\}$ e, portanto, o processo gaussiano torna-se também markoviano.

Vemos, assim, que o modelo leva a um processo estocástico, markoviano e gaussiano para o conjunto de osciladores. Resta mostrar que, para uma partícula acoplada a esse banho, o modelo leva à equação de Langevin.

Entre os $2N + 1$ osciladores que constituem o banho térmico, escolhemos um para ser a partícula. Nosso banho terá, nesse caso, $2N$ osciladores. Vamos representar a força externa sobre essa partícula por $F(t) = F(q_0(t))$, onde escolhemos a partícula com índice zero para ser a partícula browniana. As equações de movimento para a partícula acoplada ao banho são

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\mathbf{A}\mathbf{q} + \mathbf{F}(t), \quad (4.49)$$

onde $\mathbf{F}(t)$ é uma matriz coluna com $2N + 1$ filas cujos elementos são todos nulos exceto para o índice zero, quando então a força é $F(t)$. A solução das equações acima é

$$\mathbf{q}(t) = \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \mathbf{q}(0) + \mathbf{A}^{-\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \mathbf{p}(0) + \int_0^t \frac{\sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}}(t-t')}{\mathbf{A}^{\frac{1}{2}}} \mathbf{F}(t') dt', \quad (4.50)$$

$$\mathbf{p}(t) = -\mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \mathbf{q}(0) + \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \mathbf{p}(0) + \int_0^t \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}}(t-t') \mathbf{F}(t') dt'. \quad (4.51)$$

Voltando à equação 4.49 e examinando o elemento com índice zero para a derivada

temporal do momento, vemos que

$$\dot{p}_0 = - \sum_j \|\mathbf{A}\|_{0j} q_j + F(t).$$

Substituindo a equação 4.50 na equação acima, obtemos

$$\begin{aligned} \dot{p}_0 = & - \sum_j \left\| \mathbf{A} \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} q_j(0) - \sum_j \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} p_j(0) - \\ & - \int_0^t \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} (t - t') \right\|_{00} F(t') dt' + F(t). \end{aligned}$$

Utilizando agora a equação 4.51 na equação acima, podemos reescrevê-la como:

$$\dot{p}_0 - F(t) = -\psi(t)p_0 + E(t) + \int_0^t [\psi(t) - \psi(t - t')] \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} (t - t') \right\|_{00} F(t') dt', \quad (4.52)$$

onde definimos $\psi(t)$ como

$$\psi(t) = \frac{\left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00}}{\left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00}} = -\frac{d}{dt} \ln \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{00}, \quad (4.53)$$

e

$$\begin{aligned} E(t) = & \sum_j \left\{ \psi(t) \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} + \left\| \mathbf{A} \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} \right\} q_j(0) + \\ & + \sum_j \left\{ \psi(t) \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} - \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} \right\} p_j(0). \end{aligned} \quad (4.54)$$

A equação 4.52 é a equação de movimento para uma partícula browniana, sendo o lado direito desta equação a força líquida exercida sobre a mesma pelas outras partículas, isto é, pelo banho térmico. O primeiro termo deste lado da equação representa uma força de atrito, o segundo representa uma força flutuante que depende do estado inicial do banho térmico e o terceiro termo representa um efeito de memória.

Supondo que a interação entre a partícula e o banho exiba a simetria de translação,

ou seja, $\sum_k A_{jk} = 0$, a equação 4.54 pode ser escrita como:

$$E(t) = - \sum_{j \neq 0} \left\{ \psi(t) \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} + \left\| \mathbf{A} \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} \right\} [q_j(0) - q_0(0)] + \\ + \sum_{j \neq 0} \left\{ \psi(t) \left\| \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} - \left\| \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} \right\} p_j(0). \quad (4.55)$$

Esta equação nos permite concluir que a força flutuante depende das coordenadas iniciais relativas entre as partículas do banho e a partícula browniana e não depende das coordenadas nem do momento da partícula browniana.

Supondo agora que a matriz de interação seja dada pela equação 4.40 e que a função $f(\theta)$ seja dada pela equação 4.47, e considerando o limite em que $\omega_L \gg d$, podemos concluir, pela análise da equação 4.53, que

$$\lim \psi(t) = d. \quad (4.56)$$

Como, no limite adotado, $\psi(t)$ se torna constante e igual a d , a equação 4.52 nos mostra que o termo com o efeito memória vai a zero. Assim, a equação 4.52 torna-se a equação de Langevin

$$\dot{p}_0 - F(t) = -dp_0 + E(t), \quad (4.57)$$

onde

$$E(t) = - \sum_j \left\| d \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t + \mathbf{A} \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} q_j(0) + \\ + \sum_j \left\| d \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t - \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \sin \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} t \right\|_{0j} p_j(0). \quad (4.58)$$

Na verdade, para que a equação 4.52 se torne a equação de Langevin são necessários três requisistos: (a) o parâmetro de atrito seja constante; (b) o efeito memória desapareça; (c) o termo estocástico $E(t)$ represente um processo aleatório gaussiano. Portanto, só falta mostrar que as propriedades estatísticas do termo aleatório $E(t)$ são as de um processo gaussiano no limite em que $N \rightarrow \infty$, $\omega_L \gg d$. Isto vai depender das condições iniciais.

Vamos fazer a suposição que, no instante inicial $t = 0$, o banho térmico esteja em equilíbrio na temperatura T . Em conformidade com esse fato, supomos que a distri-

buição inicial seja a distribuição canônica dada pela equação 4.24. Aqui aparece uma pequena dificuldade devido à suposição de invariância sob translação atribuída à interação entre a partícula e o banho. A suposição implica que $\sum_j A_{ij} = 0$, que, por sua vez, implica que $\omega_0 = 0$, de modo que, $\det \mathbf{A} = 0$, e, portanto, nessa forma da matriz interação, a distribuição canônica é inadequada. Essa dificuldade pode ser contornada introduzindo-se uma ligeira modificação na matriz \mathbf{A} . Com esse propósito, vamos escrevê-la na forma

$$\mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{A} + \varepsilon_N \mathbf{I}, \quad (4.59)$$

onde $\varepsilon_N \rightarrow 0$ quando $N \rightarrow \infty$, e \mathbf{I} é a matriz unidade. Com essa pequena modificação a distribuição canônica pode ser utilizada.

Como a distribuição 4.24, tomada como condição inicial do sistema, é gaussiana, então o termo estocástico $E(t)$ também é um processo gaussiano e, no limite considerado, obtemos

$$\langle E(t)E(t') \rangle = k_B T \left\| (d^2 + \mathbf{A}) \cos \mathbf{A}^{\frac{1}{2}}(t - t') \right\|_{00}. \quad (4.60)$$

Utilizando a equação 4.42, obtemos

$$\begin{aligned} \langle E(t)E(t') \rangle &= \frac{k_B T}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(d^2 + d^2 \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \cos d \tan \frac{\theta}{2} (t - t') d\theta = \\ &= \frac{k_B T d}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \omega (t - t') d\omega = 2dk_B T \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (4.61)$$

onde $\delta(t - t')$ é a função delta de Dirac.

Dessa maneira, podemos concluir que $E(t)$ é um processo aleatório e gaussiano e que a equação 4.57 é a equação de Langevin para o movimento browniano.

4.4 Trabalho útil e dissipação

Nesta seção vamos retomar o estudo dos sistemas considerados no capítulo três e que produzem estados estacionários adiabáticos.

4.4.1 Introdução

Num trabalho recente, Allahverdyan e Nieuwenhuizen [8] revisitaram o bem conhecido problema da quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de uma máquina térmica clássica. Esses autores consideraram dois subsistemas, colocados em contato direto por meio de um acoplamento fraco, sendo que os sistemas evoluem para uma temperatura final comum. Quando a razão entre os tempos de relaxação das variáveis descrevendo os sistemas é muito pequena, pode existir uma janela de tempo onde o trabalho extraído é maior do que o calor dissipado. Neste caso, o trabalho obtido é maior do que o habitual quando não existe acoplamento entre os subsistemas. Na ausência de acoplamento, a temperatura final comum será diferente da observada quando há acoplamento. Ou seja, a quantidade extra de trabalho que pode ser extraído ocorre ao custo de uma mudança no estado final dos dois subsistemas.

Vamos considerar o problema clássico da máquina térmica [1] que está acoplada a dois reservatórios em diferentes temperaturas T_1 e T_2 . A quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída ocorre para um ciclo reversível da substância trabalho, que retorna ao seu estado inicial ao final do ciclo. Não existe acoplamento direto entre os reservatórios de modo a se evitar desperdício de energia. Para garantir a exigência de reversibilidade, o processo deve ser quase-estático ou, o que é a mesma coisa, o tempo de relaxação para a interação entre o reservatório e a substância trabalho é infinitamente pequeno. O processo de relaxação reversível pode ser visto como sendo constituído por uma infinidade de ciclos elementares da substância trabalho. A quantidade total de trabalho extraído é

$$W = U_1(T_1) + U_2(T_2) - U_1(T_0) - U_2(T_0), \quad (4.62)$$

onde a temperatura final comum pode ser determinada pela condição de reversibilidade

$$S_1(T_1) + S_2(T_2) = S_1(T_0) + S_2(T_0), \quad (4.63)$$

e U_i , S_i ($i = 1, 2$) são a energia e a entropia dos subsistemas correspondentes.

A eficiência da máquina é uma propriedade universal, e depende somente da razão $\frac{T_1}{T_2}$. A quantidade máxima de trabalho, no entanto, não é universal e depende das propriedades dos subsistemas. Como a substância trabalho retorna, no final do processo, ao mesmo estado inicial, ela não entra no cálculo do trabalho máximo extraído.

Quando os tempos de relaxação não são desprezíveis, um cenário diferente pode aparecer. Allahverdyan e Nieuwenhuizen consideraram dois banhos, inicialmente em temperaturas diferentes T_1 e T_2 , possuindo um acoplamento muito pequeno entre eles, que evoluem para uma temperatura final comum. Estes banhos são descritos por um conjunto de coordenadas generalizadas x_1 e x_2 , e os tempos de relaxação correspondentes, Γ_1 e Γ_2 , satisfazem à condição $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \ll 1$. Dependendo da escolha do acoplamento entre as variáveis x_1 e x_2 é possível, numa janela de tempo característica, obter-se mais trabalho extra do que energia dissipada. Este intervalo de tempo característico é uma função das temperaturas iniciais dos dois subsistemas, do maior tempo de relaxação Γ_2 e do parâmetro de acoplamento. Conforme veremos, o tempo característico depende do inverso da taxa de dissipação de energia que, em primeira ordem na razão $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$, está relacionada com as flutuações no grau de liberdade mais lento.

Os autores aplicaram essas idéias ao caso especial onde os banhos térmicos são modelados por conjuntos de osciladores harmônicos e um acoplamento quártico, positivo, entre pares de osciladores é considerado. Com esta escolha, eles só precisaram considerar a contribuição de primeira ordem no parâmetro de acoplamento para obter um trabalho adicional maior do que o termo de dissipação. Na verdade, a escolha do acoplamento entre os subsistemas é um ponto crucial para se obter mais trabalho do que dissipação. Nas subseções seguintes, vamos examinar outros hamiltonianos para modelar os banhos e as suas respectivas interações com o objetivo de determinar as condições para se conseguir um trabalho extra [10]. Por exemplo, estudamos dois casos particulares onde é necessário ir além do termo de primeira ordem no parâmetro de acoplamento. Como primeiro exemplo, simulamos os banhos utilizando dois gases ideais com tempos de relaxação muito diferentes e um pequeno acoplamento quadrático entre as variáveis descrevendo os banhos. No segundo caso, os banhos são modelados por dois conjuntos de osciladores harmônicos e um termo de acoplamento entre eles do tipo de Hénon-Heiles. Mostramos que, em ambos os casos, a contribuição de primeira ordem para o trabalho extra se anula. Nestes casos, precisamos estender o formalismo até uma ordem mais alta no parâmetro de acoplamento para verificar esse efeito. Assim, calculamos também a contribuição de segunda ordem para o modelo estudado por

Allahverdyan e Nieuwenhuizen [8], e observamos que ele dá uma contribuição negativa para o trabalho extra para quase todos os valores da razão entre as temperaturas iniciais. Isto coloca alguns limites na magnitude do parâmetro de acoplamento entre as variáveis que descrevem os banhos.

Na próxima subseção estabelecemos o formalismo utilizado para calcular o trabalho extra e na seguinte analisamos as aplicações citadas acima.

4.4.2 Formalismo

Vamos retomar o formalismo do estado adiabático estacionário desenvolvido no capítulo três. Nesse sentido, vamos considerar dois subsistemas interagindo que, no que se segue, serão identificados com os dois banhos, descritos pelas coordenadas estocásticas generalizadas x_1 e x_2 . As temperaturas dos subsistemas são T_1 e T_2 e, como antes, escolhemos $T_1 > T_2$. O subsistema mais quente é descrito pela variável rápida x_1 , enquanto que o mais frio é descrito pela variável lenta x_2 . A interação direta entre os subsistemas é feita introduzindo-se um termo de acoplamento entre as variáveis x_1 e x_2 no hamiltoniano do sistema global. Como já vimos, um parâmetro chave no formalismo é a razão $\gamma = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \ll 1$, onde Γ_1 e Γ_2 são os tempos de relaxação associados com as variáveis x_1 e x_2 , respectivamente. O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$H(x_1, x_2) = H_1(x_1) + H_2(x_2) + gH_{int}(x_1, x_2), \quad (4.64)$$

onde g é o parâmetro de acoplamento entre os subsistemas. As distribuições de probabilidade para esse sistema já foram obtidas no capítulo três e são dadas pelas expressões 3.12, 3.13, 3.20 e 3.19. Por sua vez, as grandezas U , $S = S_1 + S_2$, S_1 e S_2 já foram definidas pelas expressões 3.23, 3.24, 3.25 e 3.26, respectivamente. A energia livre é dada pela expressão 3.27 e as entropias pela 3.28. A taxa de dissipação de energia é dada pela expressão 3.57 e a taxa de produção de entropia, \dot{S}_{tot} , dada pela equação 3.54. Nas expressões para as taxas de produção de entropia e de dissipação de energia estaremos considerando apenas termos até primeira ordem em γ , isto é, \dot{S}_{tot} e $\dot{\Pi}$ serão dadas por

$$\dot{S}_{tot} = \gamma \frac{k^2}{T_2 \Gamma_1} \langle (\delta F_2)^2 \rangle_0 + O(\gamma^2), \quad (4.65)$$

$$\dot{\Pi} = T_2 \dot{S}_{tot} + O(\gamma^2). \quad (4.66)$$

No caso em que os subsistemas têm temperaturas fixas, como os dois banhos que estamos tratando, estabelece-se um estado estacionário com uma taxa de produção de entropia e taxa de dissipação de energia constantes devido ao acoplamento entre os banhos por intermédio do termo $H_{int}(x_1, x_2)$.

Embora os resultados desenvolvidos no capítulo três e aqui delineados tenham sido obtidos estritamente para o estado estacionário, eles também podem ser aplicados no caso dependente do tempo, se o tempo característico desse processo *quase-estacionário* for muito maior do que o maior tempo de relaxação Γ_2 . Assim, por exemplo, para obter a distribuição de probabilidades dependente do tempo para o caso de temperaturas (ou outras grandezas) variando lentamente (adiabaticamente) no tempo, basta colocar esses valores dependentes do tempo nas equações 3.13 e 3.20. Nesse processo *quase-estacionário*, pode-se mostrar que a variação da energia livre 3.27 é o trabalho adiabático feito sobre o sistema quando um parâmetro α está variando no tempo (à temperatura constante), conforme discutido no capítulo três, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{ad} &= \int_{\alpha_i}^{\alpha_f} \int P(x_1, x_2, \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} H(x_1, x_2, \alpha) dx_1 dx_2 d\alpha \\ &= F(T_1, T_2; \alpha_f) - F(T_1, T_2; \alpha_i). \end{aligned} \quad (4.67)$$

Esta propriedade é análoga à da energia livre habitual no caso de apenas um banho térmico.

Voltando ao formalismo, podemos esperar que, depois de um tempo muito longo t , os subsistemas atinjam uma temperatura final comum T_g . Na ausência de qualquer interação direta entre os banhos, podemos extrair a quantidade máxima de trabalho acoplando uma máquina ideal entre eles num processo reversível na direção do equilíbrio. Qualquer pequeno acoplamento direto irá reduzir o trabalho máximo obtido. No entanto, quando as escalas dos tempos de relaxação são muito separadas, uma produção de trabalho extra pode prevalecer sobre a dissipação de energia, para um acoplamento adequado entre os subsistemas. Comparado com o caso sem acoplamento direto, o sistema agora irá relaxar para um estado de equilíbrio diferente, e esta é a razão pela qual se pode obter mais trabalho. O trabalho total extraído pode ser escrito como

$$W(g) = U(T_1, T_2) - U(T_g, T_g), \quad (4.68)$$

onde T_g é a temperatura final comum dos banhos, e é definida a partir da condição de

reversibilidade,

$$S(T_1, T_2) = S(T_g, T_g). \quad (4.69)$$

Esta suposição, como será visto mais tarde, deve ser válida somente numa janela de tempo onde os efeitos dissipativos podem ser desprezados quando comparados com o termo de trabalho extra, isto é, precisamos considerar que $\dot{\Pi} = T_2 \dot{S}_{tot} \approx 0$.

No que se segue, deduzimos uma expressão até segunda ordem no parâmetro de acoplamento g para o termo de trabalho extra. Partimos da definição de energia livre generalizada, $F = -T_2 \ln \mathbb{Z}$, e escrevemos \mathbb{Z} , $Z(x_2)$ e $P(x_1, x_2)$ na forma

$$\mathbb{Z} = \mathbb{Z}^{(0)} + g\mathbb{Z}^{(1)} + g^2\mathbb{Z}^{(2)}, \quad (4.70)$$

$$Z(x_2) = Z^{(0)}(x_2) + Z^{(1)}(x_2) + g^2 Z^{(2)}(x_2), \quad (4.71)$$

$$P(x_1, x_2) = P^{(0)}(x_1, x_2) + gP^{(1)}(x_1, x_2) + g^2 P^{(2)}(x_1, x_2). \quad (4.72)$$

Introduzindo o hamiltoniano 4.64 na equação 3.14 e expandindo até segunda ordem em g , obtemos

$$Z^{(0)}(x_2) = \exp\{-\beta_1 H_2(x_2)\} \left[\int \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1 \right], \quad (4.73)$$

$$Z^{(1)}(x_2) = -\beta_1 \exp\{-\beta_1 H_2(x_2)\} \left[\int H_{int}(x_1, x_2) \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1 \right], \quad (4.74)$$

$$Z^{(2)}(x_2) = \frac{\beta_1^2}{2} \exp\{-\beta_1 H_2(x_2)\} \left[\int H_{int}^2(x_1, x_2) \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1 \right]. \quad (4.75)$$

Substituindo a expressão 4.71 na equação 3.19, chegamos às expressões

$$\mathbb{Z}^{(0)} = \int [Z^{(0)}(x_2)]^{\frac{T_1}{T_2}} dx_2, \quad (4.76)$$

$$\mathbb{Z}^{(1)} = -\beta_2 \int [Z^{(0)}(x_2)]^{\frac{T_1}{T_2}} \left[\frac{\int H_{int}(x_1, x_2) \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1}{\int \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1} \right] dx_2, \quad (4.77)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}^{(2)} = & \frac{\beta_2^2 k}{2} \int [Z^{(0)}(x_2)]^{\frac{T_1}{T_2}} \left[\frac{\int H_{int}(x_1, x_2) \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1}{\int \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1} \right]^2 dx_2 + \\ & + \frac{\beta_1 \beta_2}{2} \int [Z^{(0)}(x_2)]^{\frac{T_1}{T_2}} \left[\frac{\int H_{int}^2(x_1, x_2) \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1}{\int \exp\{-\beta_1 H_1(x_1)\} dx_1} \right] dx_2, \end{aligned} \quad (4.78)$$

onde k é definido da mesma maneira que antes como $k = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$. Para obter a energia livre generalizada, utilizamos a definição

$$F = -T_2 \ln \mathbb{Z}, \quad (4.79)$$

e a equação 4.70, chegando à expressão

$$F = -T_2 \ln \mathbb{Z}^{(0)} - gT_2 \frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} + g^2 \left[\frac{T_2}{2} \left(\frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \right)^2 - T_2 \frac{\mathbb{Z}^{(2)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \right]. \quad (4.80)$$

Esta equação pode ser escrita na forma

$$F = F^{(0)} + gV_0 + g^2V_1, \quad (4.81)$$

onde

$$F^{(0)} = -T_2 \ln \mathbb{Z}^{(0)}, \quad (4.82)$$

$$V_0 = V_0(T_1, T_2) = -T_2 \frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}}, \quad (4.83)$$

e

$$V_1 = V_1(T_1, T_2) = \left[\frac{T_2}{2} \left(\frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \right)^2 - T_2 \frac{\mathbb{Z}^{(2)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \right]. \quad (4.84)$$

Por outro lado, partindo da equação 4.72 e combinando-a com a 3.21, podemos mostrar que

$$P^{(0)}(x_1, x_2) = \frac{(Z^{(0)})^{\frac{T_1}{T_2} - 1}}{Z^{(0)}} \exp \{-\beta_1 H_1(x_1) - \beta_2 H_2(x_2)\}, \quad (4.85)$$

$$\begin{aligned} P^{(1)}(x_1, x_2) &= \frac{(Z^{(0)})^{\frac{T_1}{T_2} - 1}}{Z^{(0)}} \exp \{-\beta_1 H_1(x_1) - \beta_2 H_2(x_2)\} \\ &\times \left[\frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}} \frac{(T_1 - T_2)}{T_2} - \frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}} - \beta_1 H_{int}(x_1, x_2) \right], \end{aligned} \quad (4.86)$$

$$\begin{aligned}
P^{(2)}(x_1, x_2) = & \frac{(Z^{(0)})^{\frac{T_1}{T_2}-1}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \exp \{-\beta_1 H_1(x_1) - \beta_2 H_2(x_2)\} \\
& \times \left[\left(\frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}} \right)^2 \left(1 - \frac{3T_1}{2T_2} + \frac{T_1^2}{2T_2^2} \right) + \frac{Z^{(2)}}{Z^{(0)}} \frac{(T_1 - T_2)}{T_2} \right. \\
& - \frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}} \frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \frac{(T_1 - T_2)}{T_2} + \left(\frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \right)^2 - \frac{\mathbb{Z}^{(2)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} \\
& \left. - \beta_1 H_{int} \frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}} \frac{(T_1 - T_2)}{T_2} + \beta_1 H_{int} \frac{\mathbb{Z}^{(1)}}{\mathbb{Z}^{(0)}} + \frac{\beta_1^2}{2} H_{int}^2 \right], \quad (4.87)
\end{aligned}$$

onde as expansões no parâmetro de acoplamento g foram mantidas até segunda ordem. Usando as expressões 4.73, 4.76, 4.77, 4.78 e 4.85 podemos reescrever as equações 4.83 e 4.84 na forma

$$V_0 = V_0(T_1, T_2) = \int P^{(0)}(x_1, x_2) H_{int}(x_1, x_2) dx_1 dx_2, \quad (4.88)$$

$$\begin{aligned}
V_1 = V_1(T_1, T_2) = & \frac{\beta_2 - \beta_1}{2} \left[V_0^2 - \left\langle \langle H_{int}(x_1, x_2) \rangle_{0, x_1}^2 \right\rangle_{0, x_2} \right] \\
& - \frac{\beta_1}{2} \left\langle \langle (H_{int}(x_1, x_2) - \langle H_{int}(x_1, x_2) \rangle_0)^2 \rangle_0 \right\rangle, \quad (4.89)
\end{aligned}$$

onde $\langle f(x_1, x_2) \rangle_{0, x_i}$, $i = 1, 2$, significa a média de alguma função $f(x_1, x_2)$ com relação à distribuição de probabilidades reduzida,

$$\langle f(x_1, x_2) \rangle_{0, x_i} = \frac{\int \exp \{-\beta_i H_i(x_i)\} f(x_1, x_2) dx_i}{\int \exp \{-\beta_i H_i(x_i)\} dx_i},$$

e $\langle \dots \rangle_0$ é a média calculada com $P^{(0)}(x_1, x_2)$.

Usando as equações 3.27, 3.28 e 4.81 e retendo apenas termos até $O(g^2)$, obtemos

$$S_1 = S_1^{(0)} - g \left(\frac{\partial V_0}{\partial T_1} \right)_{T_2} - g^2 \left(\frac{\partial V_1}{\partial T_1} \right)_{T_2}, \quad S_1^{(0)} = - \left(\frac{\partial F^{(0)}}{\partial T_1} \right)_{T_2}, \quad (4.90)$$

$$S_2 = S_2^{(0)} - g \left(\frac{\partial V_0}{\partial T_2} \right)_{T_1} - g^2 \left(\frac{\partial V_1}{\partial T_2} \right)_{T_1}, \quad S_2^{(0)} = - \left(\frac{\partial F^{(0)}}{\partial T_2} \right)_{T_1}, \quad (4.91)$$

$$S = S_1 + S_2 = S^{(0)} - g \left\{ \frac{\partial}{\partial T_1} + \frac{\partial}{\partial T_2} \right\} V_0 - g^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T_1} + \frac{\partial}{\partial T_2} \right\} V_1, \quad (4.92)$$

onde

$$S^{(0)} = S_1^{(0)} + S_2^{(0)}, \quad (4.93)$$

$$U = U^{(0)} + g \left\{ 1 - T_1 \frac{\partial}{\partial T_1} - T_2 \frac{\partial}{\partial T_2} \right\} V_0 + g^2 \left\{ 1 - T_1 \frac{\partial}{\partial T_1} - T_2 \frac{\partial}{\partial T_2} \right\} V_1, \quad (4.94)$$

onde

$$U^{(0)} = F^{(0)} + T_1 S_1^{(0)} + T_2 S_2^{(0)}. \quad (4.95)$$

Para determinar a temperatura final de equilíbrio T_g quando há acoplamento direto, partimos da condição de reversibilidade, equação 4.69. Escrevemos $S(T_g, T_g)$ na forma

$$S(T_g, T_g) = S^{(0)}(T_g, T_g) + g S^{(1)}(T_g, T_g) + g^2 S^{(2)}(T_g, T_g), \quad (4.96)$$

e expandimos os termos $S^{(0)}(T_g, T_g)$, $S^{(1)}(T_g, T_g)$ e $S^{(2)}(T_g, T_g)$ em torno de (T_0, T_0) até segunda ordem, sendo T_0 a temperatura de equilíbrio na ausência de qualquer acoplamento direto entre os banhos. Mesmo quando os subsistemas não interagem diretamente, eles atingirão uma temperatura final comum T_0 devido à presença da substância trabalho que realiza um número infinito de ciclos elementares entre os dois subsistemas. Neste caso, a condição de reversibilidade fica

$$S^{(0)}(T_1, T_2) = S_1^{(0)}(T_1) + S_2^{(0)}(T_2) = S_1^{(0)}(T_0) + S_2^{(0)}(T_0) = S^{(0)}(T_0, T_0). \quad (4.97)$$

Após algumas manipulações algébricas onde utilizamos a expressão

$$S(T_1, T_2) = S^{(0)}(T_1, T_2) + g S^{(1)}(T_1, T_2) + g^2 S^{(2)}(T_1, T_2),$$

chegamos à expressão final para T_g :

$$T_g = T_0 (1 + g B_1 + g^2 B_2), \quad (4.98)$$

onde

$$B_1 = \frac{S^{(1)}(T_1, T_2) - S^{(1)}(T_0, T_0)}{C_1 + C_2}, \quad (4.99)$$

$$\begin{aligned} B_2 = & \frac{S^{(2)}(T_1, T_2) - S^{(2)}(T_0, T_0)}{C_1 + C_2} - \frac{B_1 T_0}{C_1 + C_2} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial T_1} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial T_2} \right)_{T_0} \\ & - \left(\frac{B_1^2 T_0^2}{2(C_1 + C_2)} \right) \left(\frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_1^2} + \frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_2^2} + 2 \frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_1 \partial T_2} \right)_{T_0}, \end{aligned} \quad (4.100)$$

$$C_i = T_i \left(\frac{\partial S_i^{(0)}}{\partial T_i} \right)_V = \left(\frac{\partial U_i^{(0)}}{\partial T_i} \right)_V, \quad i = 1, 2. \quad (4.101)$$

Aqui, os C_i 's são as capacidades térmicas dos subsistemas quando eles estão desacoplados. No caso particular em que as temperaturas são muito próximas, podemos escrever

$$T_0 = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}. \quad (4.102)$$

Finalmente, vamos calcular a expressão para o trabalho total extraído. Este trabalho é dado pela equação 4.68 e pode ser escrito como

$$W(g) = W(0) + gW^{(1)} + g^2W^{(2)}, \quad (4.103)$$

onde $W(0)$ é a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída na ausência de qualquer acoplamento direto entre os banhos, e $W^{(1)}$ e $W^{(2)}$ são os termos de primeira e segunda ordem, respectivamente, do trabalho extra obtido na presença de acoplamento. Partindo da equação 4.68 e levando em consideração a 4.103, podemos escrever

$$\begin{aligned} W(g) = & [U^{(0)}(T_1, T_2) - U^{(0)}(T_g, T_g)] + g [U^{(1)}(T_1, T_2) - U^{(1)}(T_g, T_g)] \\ & + g^2 [U^{(2)}(T_1, T_2) - U^{(2)}(T_g, T_g)]. \end{aligned} \quad (4.104)$$

Expandindo-se os termos que são funções de (T_g, T_g) em torno de (T_0, T_0) e levando-se em conta a equação 4.98 com o cuidado de só manter termos até segunda ordem em g , podemos escrever os termos de trabalho extra como:

$$W^{(1)} = -T_0 [S^{(1)}(T_1, T_2) - S^{(1)}(T_0, T_0)] + U^{(1)}(T_1, T_2) - U^{(1)}(T_0, T_0), \quad (4.105)$$

$$\begin{aligned} W^{(2)} = & [U^{(2)}(T_1, T_2) - U^{(2)}(T_0, T_0)] - T_0 (C_1 + C_2) (B_3 - \chi B_1 - \zeta B_1^2) \\ & - T_0 B_1 \left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial T_1} + \frac{\partial U^{(1)}}{\partial T_2} \right)_{T_0} \\ & - \frac{T_0^2 B_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 U^{(0)}}{\partial T_1^2} + \frac{\partial^2 U^{(0)}}{\partial T_2^2} + 2 \frac{\partial^2 U^{(0)}}{\partial T_1 \partial T_2} \right)_{T_0}, \end{aligned} \quad (4.106)$$

onde B_1 é dado pela expressão 4.99 e

$$B_3 = \frac{S^{(2)}(T_1, T_2) - S^{(2)}(T_0, T_0)}{C_1 + C_2}, \quad (4.107)$$

$$\chi = \frac{T_0^2}{2(C_1 + C_2)} \left(\frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_1^2} + \frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_2^2} + 2 \frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial T_1 \partial T_2} \right)_{T_0}, \quad (4.108)$$

e

$$\zeta = \frac{T_0}{(C_1 + C_2)} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial T_1} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial T_2} \right)_{T_0}. \quad (4.109)$$

Utilizando as equações 4.92 e 4.94, podemos reescrever o termo de primeira ordem do trabalho extra, $W^{(1)}$, como

$$W^{(1)} = V_0(T_1, T_2) - V_0(T_0, T_0) + \sum_{j=1}^2 (T_0 - T_j) \frac{\partial}{\partial T_j} V_0(T_1, T_2). \quad (4.110)$$

A expressão acima nos mostra que quando V_0 é independente tanto de T_1 quanto de T_2 , $W^{(1)} = 0$ e somente contribuições de segunda ordem em diante para o trabalho extra estarão disponíveis. Neste caso, a expressão 4.106 fica

$$W^{(2)} = [U^{(2)}(T_1, T_2) - U^{(2)}(T_0, T_0)] - T_0 (C_1 + C_2) B_3.$$

Usando as expressões 4.92, 4.94 e 4.107, podemos escrever a equação acima como

$$W^{(2)} = V_1(T_1, T_2) - V_1(T_0, T_0) + \sum_{j=1}^2 (T_0 - T_j) \frac{\partial}{\partial T_j} V_1(T_1, T_2). \quad (4.111)$$

As equações 4.106 a 4.111 constituem os principais resultados desse capítulo.

No formalismo desenvolvido até aqui, são comparadas as eficiências de dois sistemas com as mesmas temperaturas iniciais T_1 e T_2 , e diferentes valores de g . É possível, no entanto, comparar também os casos de energias iniciais idênticas em que os sistemas têm temperaturas e parâmetros de acoplamento $T_1, T_2, g = 0$ e $\bar{T}_1, \bar{T}_2, g > 0$. As temperaturas \bar{T}_1, \bar{T}_2 são definidas pela relação

$$U(T_1, T_2, g = 0) = U(\bar{T}_1, \bar{T}_2, g > 0).$$

A análise deste caso é semelhante àquela apresentada acima e mostra que os principais resultados continuam válidos.

Uma questão que merece alguma atenção refere-se à quantidade de trabalho $\mathcal{W}_{ad}(0 \rightarrow g)$ que deve ser gasta pela fonte externa para estabelecer o pequeno acoplamento g , começando desde o estado com valor inicial $g = 0$. Podemos considerar duas situações extremas, em que a “ligação” do acoplamento é muito lenta ou muito rápida. No caso

lento, utilizamos as equações 4.67 e 4.81 e obtemos (T_1, T_2 são constantes)

$$\mathcal{W}_{ad}(0 \rightarrow g) = gV_0 + g^2V_1. \quad (4.112)$$

No caso rápido, o estado inicial não varia e a principal mudança vem do hamiltoniano dado pela equação 4.64: $\mathcal{W}_{ad}(0 \rightarrow g) = \langle H(g) - H(0) \rangle_0$. Para valores pequenos de g , esta relação leva ao mesmo resultado que na equação 4.112. Por outro lado, pode-se mostrar que existem temperaturas para as quais

$$\mathcal{W}_{ad}(0 \rightarrow g) < gW^{(1)} + g^2W^{(2)},$$

ou seja, o custo para estabelecer o acoplamento é menor do que o trabalho extra devido ao acoplamento, isto é, $W(0) + \mathcal{W}_{ad}(0 \rightarrow g) < W(g)$.

4.4.3 Aplicações

Nesta subseção, analisamos três exemplos de aplicação do formalismo desenvolvido até aqui.

4.4.3.1 Gases ideais modelando os banhos

Como um primeiro exemplo, vamos modelar os dois banhos interagentes por meio do seguinte hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_{1,i}^2}{2m_1} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_{2,i}^2}{2m_2} + g \sum_{i=1}^N (x_{1,i} - x_{2,i})^2, \quad (4.113)$$

onde os dois primeiros termos respondem pela energia cinética das partículas do gás ideal, e o terceiro representa o acoplamento entre os subsistemas. Supomos que g é pequeno e que m_1 e m_2 são as massas das partículas modelando os banhos nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. Os gases estão confinados a uma região limitada do espaço situada entre $-L/2 < x_{1(2),i} < L/2$. Os banhos possuem N_1 e N_2 partículas e somente N destas estão realmente interagindo, isto é, $N_1, N_2 \geq N$. Podemos pensar nestes dois gases como tendo massas bastante diferentes, de modo que o parâmetro γ possa ser relacionado à razão entre as massas dos gases leve e pesado [22]. Na seção

3.4.2 analisamos esse mesmo problema numa forma simplificada. Para calcular a função \mathbb{Z} para este problema, utilizamos a expressão 3.19 numa forma generalizada de forma a levar em conta o termo cinético do hamiltoniano, isto é,

$$\mathbb{Z} = \int Z^{\frac{T_1}{T_2}} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_2,$$

onde $d\mathbf{x}_2 = dx_{2,1}dx_{2,2}\dots dx_{2,N_2}$ e $d\mathbf{p}_2 = dp_{2,1}dp_{2,2}\dots dp_{2,N_2}$. Utilizando essa expressão, obtemos

$$\mathbb{Z} = (T_1 m_1)^{\frac{N_1 T_1}{2T_2}} (T_2 m_2)^{\frac{N_2}{2}} L^{N\left(\frac{T_1+T_2}{T_2}\right)} \left[1 - \frac{gL^2}{6T_2} + \frac{g^2 L^4}{60} \left(\frac{1}{T_2^2} + \frac{1}{T_1 T_2} \right) \right]. \quad (4.114)$$

Lembrando-se da definição 4.79, chegamos à energia livre para o problema

$$\begin{aligned} F &= -\frac{N_1 T_1}{2} \ln(T_1 m_1) - \frac{N_2 T_2}{2} \ln(T_2 m_2) - N(T_1 + T_2) \ln L \\ &\quad + g \frac{NL^2}{6} - g^2 \frac{NL^4}{60} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{6T_2} \right). \end{aligned} \quad (4.115)$$

A análise desta equação nos leva a concluir de imediato que

$$V_0(T_1, T_2) = \frac{NL^2}{6}, \quad (4.116)$$

e

$$V_1(T_1, T_2) = -\frac{NL^4}{60} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{6T_2} \right). \quad (4.117)$$

As expressões 4.90, 4.91 e 4.94 nos dão para as entropias e a energia

$$S_1 = \frac{N_1}{2} [\ln(T_1 m_1) + 1] + N \ln L - g^2 \frac{NL^4}{60T_1^2}, \quad (4.118)$$

$$S_2 = \frac{N_2}{2} [\ln(T_2 m_2) + 1] + N \ln L - g^2 \frac{NL^4}{360T_2^2}, \quad (4.119)$$

$$U = \frac{N_1 T_1}{2} + \frac{N_2 T_2}{2} + g \frac{NL^2}{6} - g^2 \frac{NL^4}{30} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{6T_2} \right). \quad (4.120)$$

Como V_0 não depende das temperaturas iniciais, a contribuição de primeira ordem desaparece e somente termos de segunda ordem para cima são relevantes no cálculo da temperatura final de equilíbrio e do trabalho extra. A temperatura de equilíbrio T_g é

obtida usando a equação 4.98:

$$T_g = T_0 \left\{ 1 + g^2 \frac{\nu L^4}{30} \left[\frac{7}{6T_0^2} - \left(\frac{1}{T_1^2} + \frac{1}{6T_2^2} \right) \right] \right\}, \quad (4.121)$$

onde T_0 é a temperatura final de equilíbrio na ausência de acoplamento entre os banhos e

$$\nu = \frac{N}{N_1 + N_2}. \quad (4.122)$$

A temperatura de equilíbrio T_0 pode ser obtida a partir da condição 4.97 e toma a forma

$$T_0 = T_1^{\nu_1} T_2^{\nu_2}, \quad (4.123)$$

com

$$\nu_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2}, \quad i = 1, 2. \quad (4.124)$$

As capacidades térmicas 4.101 para esse problema são

$$C_i = \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2. \quad (4.125)$$

O trabalho máximo que pode ser extraído dos banhos desacoplados é

$$W(0) = U^{(0)}(T_1, T_2) - U^{(0)}(T_0, T_0) = \frac{N_1}{2} (T_1 - T_0) + \frac{N_2}{2} (T_2 - T_0). \quad (4.126)$$

A contribuição extra devido ao acoplamento direto pode ser obtida diretamente da equação 4.111 e toma a forma

$$g^2 W^{(2)} = g^2 \frac{NL^4}{60} \left\{ - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{6T_2} \right) + \frac{7}{6T_0} + \frac{(T_0 - T_1)}{T_1^2} + \frac{(T_0 - T_2)}{6T_2^2} \right\}. \quad (4.127)$$

Como $W^{(2)} > 0$, este modelo simples para banhos interagentes otimiza o trabalho máximo extraído. Mesmo para valores negativos de g obtemos uma contribuição positiva adicional para o trabalho total. O uso da condição de reversibilidade só pode ser justificado na medida em que os efeitos dissipativos possam ser desprezados numa determinada janela de tempo. Este fato pode ser matematicamente expresso pela equação $\dot{\Pi}t \ll g^2 W^{(2)}$, onde t é o tempo de duração de nosso processo. Na medida em que o trabalho é obtido via um processo de relaxação, o tempo t deve ser muito maior do que Γ_2 , que é o maior tempo de relaxação entre os dois subsistemas. Para estabelecer uma janela de tempo razoável para a validade do processo, tomamos como

limite superior um tempo τ tal que

$$\dot{\Pi}\tau = g^2 W^{(2)}. \quad (4.128)$$

A taxa de dissipação de energia para esse problema pode ser calculada a partir das equações 4.65 e 4.66 e, na verdade, foi calculada para $N_1 = N_2 = N = 1$ na subseção 3.4.2, conforme mostrado pela equação 3.83. A expressão para N pares de partículas interagindo, até primeira ordem em γ , fica

$$\dot{\Pi} = g^2 \frac{NL^2 (T_1 - T_2)^2}{3\Gamma_2 T_1^2}. \quad (4.129)$$

Com as equações 4.128 e 4.129 chega-se ao valor de τ :

$$\tau = \frac{\Gamma_2 L^2}{20} \frac{T_1^2}{(T_1 - T_2)^2} \left[- \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{6T_2} \right) + \frac{7}{6T_0} + \frac{(T_0 - T_1)}{T_1^2} + \frac{(T_0 - T_2)}{6T_2^2} \right]. \quad (4.130)$$

Deste modo, para uma janela de tempo

$$\Gamma_2 \ll t \ll \tau, \quad (4.131)$$

podemos extrair mais trabalho via acoplamento direto entre os banhos do que usando somente uma máquina reversível ideal. Neste modelo de dois gases ideais, isto é facilmente conseguido para um sistema muito grande e para quaisquer valores das temperaturas iniciais.

4.4.3.2 Osciladores harmônicos com acoplamento do tipo Henón-Heiles

Como outro exemplo onde a contribuição de primeira ordem ao trabalho extra é zero consideramos um conjunto de osciladores harmônicos com um acoplamento do tipo Henón-Heiles para modelar os banhos. O hamiltoniano de Henón-Heiles tem sido usado no contexto da mecânica estatística principalmente para ilustrar o comportamento ergódico de sistemas com um número pequeno de graus de liberdade [25, 26, 27]. Para certos valores dos parâmetros no hamiltoniano de Henón-Heiles o modelo se torna integrável e isto elimina o comportamento caótico e, em consequência, a ergodicidade.

No estudo presente, não estamos interessados em questões relacionadas com a integrabilidade de tais sistemas. Escolhemos esse tipo de interação porque é amplamente

usada para modelar muitos problemas em física e química [34]. Assim, vamos modelar nossos banhos e sua interação por meio do seguinte hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{x_{1,i}^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{x_{2,i}^2}{2} + g \sum_{i=1}^N (x_{1,i} x_{2,i}^2 + \mu x_{1,i}^3), \quad (4.132)$$

onde consideramos N_1 e N_2 osciladores para os subsistemas 1 e 2, respectivamente, e $N \leq N_1, N_2$ osciladores acoplados para descrever o termo de interação. Por exemplo, se o parâmetro $\mu = 2$, as equações de movimento tornam-se integráveis.

Seguindo as mesma etapas que no exemplo anterior, encontramos

$$\mathbb{Z} = (T_1)^{\frac{N_1 T_1}{2T_2}} (T_2)^{\frac{N_2}{2}} \left[1 + g^2 \left(3\mu T_1 + \frac{3}{2} T_2 + \frac{10\mu^2 T_1^2}{T_2} \right) \right]^N, \quad (4.133)$$

e, portanto, a energia livre é

$$F = -\frac{N_1 T_1}{2} \ln(T_1) - \frac{N_2 T_2}{2} \ln(T_2) - g^2 N \left(10\mu^2 T_1^2 + \frac{3}{2} T_2^2 + 3\mu T_1 T_2 \right). \quad (4.134)$$

Neste exemplo, temos somente contribuições de segunda ordem ou ordem superior em g na expressão da energia livre. Assim,

$$V_0(T_1, T_2) = 0,$$

$$V_1(T_1, T_2) = -N \left(10\mu^2 T_1^2 + \frac{3}{2} T_2^2 + 3\mu T_1 T_2 \right). \quad (4.135)$$

A energia e as entropias são dadas por

$$S_1 = \frac{N_1}{2} (\ln T_1 + 1) + g^2 N (20\mu^2 T_1 + 3\mu T_2), \quad (4.136)$$

$$S_2 = \frac{N_2}{2} (\ln T_2 + 1) + 3g^2 N (\mu T_1 + T_2), \quad (4.137)$$

$$U = \frac{N_1 T_1}{2} + \frac{N_2 T_2}{2} + g^2 N \left(10\mu^2 T_1^2 + \frac{3}{2} T_2^2 + 3\mu T_1 T_2 \right). \quad (4.138)$$

A condição de reversibilidade leva à equação 4.98 que, neste caso, torna-se

$$T_g = T_0 \left\{ 1 + 2g^2 \nu \left[(20\mu^2 + 3\mu) T_1 + 3(\mu + 1) T_2 - (20\mu^2 + 6\mu + 3) T_0 \right] \right\}, \quad (4.139)$$

onde T_0 , ν_i e ν têm a mesma forma que nas equações 4.122, 4.123 e 4.124, respectivamente. As capacidades térmicas e o trabalho máximo extraído quando os banhos estão desacoplados também mantêm a mesma forma que nas equações 4.125 e 4.126, respectivamente.

Como antes, a equação 4.111 nos permite calcular a contribuição extra ao trabalho máximo extraído do sistema quando há acoplamento direto. Neste caso, esta contribuição é

$$g^2 W^{(2)} = g^2 N \left[10\mu^2 T_1^2 + \frac{3}{2} T_2^2 + 3\mu T_1 T_2 + \left(10\mu^2 + \frac{3}{2} + 3\mu \right) T_0^2 - (20\mu^2 + 3\mu) T_1 T_0 - 3(\mu + 1) T_2 T_0 \right]. \quad (4.140)$$

Esta última expressão é positiva para quaisquer valores das temperaturas iniciais T_1 e T_2 , e do parâmetro μ . O trabalho extra é positivo independentemente do sinal do parâmetro de acoplamento. Novamente, para que a condição de reversibilidade seja válida, o tempo t de duração do processo deve satisfazer a relação 4.131. Como antes, um limite superior τ para esse tempo pode ser encontrado igualando a energia dissipada ao trabalho extra, isto é, fazendo-se $\dot{\Pi}\tau = g^2 W^{(2)}$. A expressão para a taxa $\dot{\Pi}$ até primeira ordem em γ para o hamiltoniano 4.132, foi calculada, de forma simplificada, na subseção 3.4.4, expressão 3.100. Aqui, ela toma a forma

$$\dot{\Pi} = \frac{4g^2 N T_2}{\Gamma_2 T_1} (T_1 - T_2)^2. \quad (4.141)$$

Portanto, temos que

$$\tau = \Gamma_2 \phi(T_1, T_2, \mu), \quad (4.142)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi(T_1, T_2, \mu) = & \frac{T_2}{4T_1} (T_1 - T_2)^2 \left[10\mu^2 T_1^2 + \frac{3}{2} T_2^2 \right. \\ & + 3\mu T_1 T_2 + \left(10\mu^2 + \frac{3}{2} + 3\mu \right) T_0^2 \\ & \left. - (20\mu^2 + 3\mu) T_1 T_0 - 3(\mu + 1) T_2 T_0 \right]. \end{aligned} \quad (4.143)$$

Para valores fixos de T_1 e T_2 , $\phi \gg 1$ sempre se verifica para valores grandes de μ .

4.4.3.3 Osciladores harmônicos com acoplamento quártico

A modelagem de banhos por conjuntos de osciladores harmônicos com um pequeno acoplamento quártico entre eles foi considerada anteriormente [8, 9]. Agora, retornamos a esse problema levando em consideração a contribuição de segunda ordem no parâmetro de acoplamento. Como veremos a seguir, o termo de segunda ordem pode dar uma contribuição negativa para o trabalho extra. Assim, precisamos ser cautelosos ao considerar o domínio de validade dos valores do parâmetro de acoplamento visando a atingir um trabalho extra positivo.

O problema de um oscilador harmônico interagindo com um banho térmico é bem conhecido na literatura. Por exemplo, Ford, Kac e Mazur [19] mostraram que uma partícula acoplada harmonicamente ao banho, e submetida a uma força arbitrária dirigida para um centro fixo, exibe movimento browniano. Eles consideraram o banho térmico como um cadeia de osciladores harmônicos acoplados, e a equação de Langevin associada fornece uma descrição contraída, no sentido em que o banho térmico é descrito por somente dois parâmetros, a temperatura e a constante de amortecimento. Na seção 4.3 estudamos mais detalhadamente este problema. Ullersma [35] considerou um sistema similar, onde o oscilador está linearmente acoplado com os osciladores que modelam o banho térmico. Ele achou uma solução exata para este sistema quando os osciladores que modelam o banho não estão acoplados entre si. Os mesmos resultados foram obtidos também por Caldeira e Legget [36] baseados na aplicação do método de integrais de trajetória de Feynman e Vernon a uma versão quântica do problema estudado por Ullersma. No limite onde a constante de Planck vai a zero, os resultados deles se reduzem à equação de Fokker-Planck.

O hamiltoniano para esse modelo é

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} x_{1,i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} x_{2,i}^2 + g \sum_{i=1}^N x_{1,i}^2 x_{2,i}^2, \quad (4.144)$$

onde escolhemos $g > 0$, $N_1, N_2 \geq N$. Seguindo as mesmas etapas que antes, obtemos para \mathbb{Z}

$$\mathbb{Z} = (T_1)^{\frac{N_1 T_1}{2T_2}} (T_2)^{\frac{N_2}{2}} \left(1 - gT_1 + \frac{3}{2}g^2 T_1^2 + 3g^2 T_1 T_2 \right)^N. \quad (4.145)$$

A energia livre, com expansão até segunda ordem em g , é

$$F = -\frac{N_1 T_1}{2} \ln(T_1) - \frac{N_2 T_2}{2} \ln(T_2) + g N T_1 T_2 - g^2 N T_1 T_2 (T_1 + 3T_2). \quad (4.146)$$

Considerando essa expressão, podemos escrever V_0 e V_1 como

$$V_0(T_1, T_2) = N T_1 T_2, \quad (4.147)$$

$$V_1(T_1, T_2) = -N T_1 T_2 (T_1 + 3T_2). \quad (4.148)$$

As expressões para a energia e as entropias são calculadas da mesma maneira que antes, e são dadas por

$$S_1 = \frac{N_1}{2} (\ln T_1 + 1) - g N T_2 + g^2 N (2T_1 T_2 + 3T_2^2), \quad (4.149)$$

$$S_2 = \frac{N_2}{2} (\ln T_2 + 1) - g N T_1 + g^2 N (T_1^2 + 6T_1 T_2), \quad (4.150)$$

$$U = \frac{N_1 T_1}{2} + \frac{N_2 T_2}{2} - g N T_1 T_2 + 2g^2 N T_1 T_2 (T_1 + 3T_2). \quad (4.151)$$

A condição de reversibilidade, expressa pela equação 4.69, nos permite determinar a temperatura final comum

$$\begin{aligned} T_g = & T_0 \{1 + 2g\nu [2T_0 - (T_1 + T_2)] + \\ & + g^2 [2\nu (T_1^2 + 3T_2^2 + 8T_1 T_2 - 12T_0^2) + 8\nu^2 T_0 (2T_0 - (T_1 + T_2)) \\ & + 2\nu^2 (4T_0^2 + (T_1 + T_2)^2 - 4T_0 (T_1 + T_2))] \}, \end{aligned} \quad (4.152)$$

onde $T_0 = T_1^{\nu_1} T_2^{\nu_2}$ é a temperatura de equilíbrio quando os banhos estão desacoplados, $\nu_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2}$, $i = 1, 2$ e $\nu = \frac{N}{N_1 + N_2}$.

O trabalho máximo extraído quando os banhos estão desacoplados é

$$W(0) = \frac{N_1}{2} (T_1 - T_0) + \frac{N_2}{2} (T_2 - T_0). \quad (4.153)$$

As contribuições de primeira e segunda ordem para o trabalho adicional são calculadas a partir das expressões 4.110 e 4.106, respectivamente, e são dadas por

$$gW^{(1)} = gN [(T_1 - T_0) (T_0 - T_2)], \quad (4.154)$$

$$g^2 W^{(2)} = g^2 N \{ 2T_1 T_2 (T_1 + 3T_2) + 4T_0^3 - T_0 (T_1^2 + 3T_2^2 + 8T_1 T_2) - \nu T_0 [2T_0 - (T_1 + T_2)]^2 \}. \quad (4.155)$$

O termo de primeira ordem é sempre positivo. No que se refere a este termo, a condição necessária, $\Gamma_2 \ll \tau$, se realiza principalmente quando g é pequeno. Entretanto, o termo $W^{(2)}$ pode ser negativo, dependendo dos valores das temperaturas iniciais e da fração de osciladores em cada banho. Assim, por exemplo, o termo $\frac{W^{(2)}}{NT_1^3}$ varia de $-0,2$ a $-0,0003$ para $\frac{T_2}{T_1}$ no intervalo que vai de $0,05$ a $0,99$, se $\nu_1 = \nu_2 = \nu = \frac{1}{2}$. Então, a contribuição de primeira ordem dominará somente para valores de g satisfazendo a relação $g \ll \frac{W^{(1)}}{|W^{(2)}|}$. Portanto, esta relação estabelece uma condição para a magnitude do parâmetro de acoplamento no caso de osciladores harmônicos interagentes, quando se quer obter uma quantidade de trabalho adicional devido à interação direta entre eles. Verifica-se a pertinência de se examinar termos de ordem mais alta, mesmo quando a contribuição de primeira ordem não é nula. No exemplo considerado, vimos que a contribuição de segunda ordem ao trabalho extra pode ser negativa e, portanto, competir com o termo positivo de primeira ordem. Neste caso, conseguimos estabelecer um limite para o parâmetro de acoplamento de modo a obter um trabalho líquido adicional positivo.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Para fazer um breve balanço dos resultados obtidos nesta Tese, é conveniente pensá-la como sendo constituída basicamente de duas partes. Uma primeira constituída pelos capítulos 2 e 3 e uma segunda compreendendo o capítulo 4.

Na primeira parte da Tese, composta pelos capítulos 2 e 3, discutimos uma classe de sistemas fora do equilíbrio tomando como base o formalismo desenvolvido por Allahverdyan e Nieuwenhuizen. São sistemas estocásticos em contato com dois reservatórios em temperaturas diferentes. Consideramos somente os estados adiabáticos estacionários do sistema. O modelo explora o fato de que a interação do sistema com os banhos térmicos se dá em escalas de tempo muito diferentes. Em particular, uma variável generalizada do sistema relaxa rapidamente quando em contato com o banho na temperatura mais elevada, enquanto outra variável descreve a relaxação, mais lenta, com o outro banho na temperatura mais baixa. Quando a diferença de temperaturas dos dois banhos é grande os sistemas se apresentam bastante afastados do equilíbrio. Apesar desse fato, uma termodinâmica generalizada pode ser estabelecida para descrever os estados estacionários, baseada principalmente na grande separação entre essas escalas de tempo. Desta forma, o desenvolvimento da teoria utiliza muitos dos conceitos e definições da termodinâmica de equilíbrio. Na verdade, podemos associar uma distribuição de probabilidades estacionária não-gibbsiana aos sistemas devido à grande diferença entre os tempos de relaxação encontrados nos sistemas estudados. No caso de duas variáveis, achamos uma descrição termodinâmica por intermédio de uma expansão perturbativa na razão entre os tempos de relaxação das variáveis rápida e lenta. Consideramos quatro exemplos de aplicação envolvendo situações de estado

estacionário de alguns modelos simples de hamiltonianos com acoplamento entre os graus de liberdade. Para estes modelos, calculamos as taxas de dissipação de energia e de produção de entropia. Também verificamos a violação das relações de Onsager não-lineares para a transferência de calor que ocorre entre os banhos térmicos.

O segundo conjunto de resultados desta Tese, contido basicamente no capítulo 4, estuda os efeitos do acoplamento direto entre os banhos descritos por hamiltonianos adequados. Foi mostrado por Allahverdyan e Nieuwenhuizen que, dependendo das escalas dos tempos de relaxação das variáveis simulando os banhos, uma quantidade de trabalho adicional pode ser extraída, além da habitualmente prevista para o trabalho de uma máquina reversível operando entre os banhos. Esses autores representaram os banhos por conjuntos de osciladores harmônicos com o acoplamento entre eles sendo implementado estabelecendo-se uma pequena interação entre grupos de osciladores. Se a razão entre os tempos de relaxação dos subsistemas é muito pequena, o trabalho extra pode ser extraído dentro de uma janela de tempo adequada, durante a qual os efeitos dissipativos podem ser desprezados. Allahverdyan e Nieuwenhuizen chegaram a estas conclusões considerando somente uma expansão perturbativa até primeira ordem no parâmetro de acoplamento. Neste trabalho, estendemos o formalismo para incluir o termo seguinte da expansão perturbativa. Isto é necessário, especialmente quando a contribuição de primeira ordem se anula, como acontece para alguns tipos de sistemas simulando os banhos. Isto acontece para um caso tão simples como o de dois gases ideais acoplados modelando os banhos, assim como no caso da modelagem dos banhos ser realizada usando conjuntos de osciladores harmônicos com termo de acoplamento do tipo de Henón-Heiles. Para esses modelos, conseguimos achar as janelas de tempo correspondentes em função das temperaturas iniciais dos subsistemas e dos parâmetros que os descrevem. Analisamos também a contribuição de segunda ordem para o caso de conjuntos de osciladores harmônicos com interação representada por um termo quártico. Vimos que a contribuição de segunda ordem para o trabalho extra pode ser negativa, competindo, desse modo, com o termo estritamente positivo de primeira ordem. Estabelecemos, então, um limite para a magnitude do parâmetro de acoplamento entre os banhos de modo a se obter uma quantidade líquida de trabalho adicional positiva.

Além dos resultados já obtidos, é interessante fazermos algumas projeções para desdobramentos futuros desse trabalho. Passamos, pois, a listar algumas possibilidades a serem exploradas.

- A interação do sistema com os banhos térmicos é estocástica e apenas a tempe-

ratura dos banhos e os tempos de relaxação entram na descrição do ruído. Somente o ruído branco foi considerado, e certos efeitos de memória poderiam ser incorporados ao problema se o acoplamento entre os ruídos não fosse instantâneo.

- O formalismo proposto é conveniente para tratar sistemas com diferentes escalas de tempo de relaxação. Por exemplo, no caso de semicondutores excitados por um laser, poderíamos considerar um hamiltoniano para o sistema de elétrons e de fônons, com um termo de acoplamento entre eles, e tomar o tempo de relaxação para os elétrons como sendo muito menor que o tempo correspondente para os fônons.

- Sistemas magnéticos também podem ser estudados com esse formalismo. Por exemplo, modelos de Ising interagindo com dois banhos térmicos têm sido estudados há algum tempo [37]. Entretanto, esse estudo tem sido dedicado à determinação dos diferentes arranjos de spins no regime estacionário. Poderíamos determinar como a taxa de dissipação de energia depende do acoplamento entre os spins e dos tempos de relaxação com os banhos térmicos, usualmente descritos pelas dinâmicas de Glauber e de Kawasaki [38].

- Todo o formalismo desenvolvido anteriormente pressupõe a existência de um hamiltoniano para o sistema que interage com os dois banhos térmicos. Entretanto, muitos problemas interessantes podem ser estudados onde não temos um hamiltoniano explícito para o sistema. Por exemplo, sistemas que apresentam difusão e reação. Em geral, o processo de difusão é lento, enquanto que o de reação é rápido. Dessa forma, precisamos adaptar o formalismo anterior para tratar dos casos não hamiltonianos.

- Todos os resultados analisados nesta Tese referem-se a sistemas clássicos. Um desdobramento imediato dos resultados obtidos teria como consequência a análise dos sistemas quânticos correspondentes. Já há na literatura alguns trabalhos nessa linha [39, 40].

- Outro aspecto interessante a ser abordado diz respeito a um ponto importante do formalismo, acerca do qual vale a pena tecer algumas considerações, pois os desdobramentos podem ser de interesse. No formalismo esboçado no capítulo 3, Allahverdyan e Nieuwenhuizen propõem um hamiltoniano efetivo $H_e(x_2)$, definido pelas equações 3.15 ou 3.16, como a função que deve substituir o hamiltoniano $H(x_1, x_2)$ na equação de Fokker-Planck para a variável lenta x_2 , equação 3.18. Segundo Allahverdyan e Nieuwenhuizen, na situação de *quase-equilíbrio* do subsistema x_2 as médias deveriam ser calculadas utilizando-se a distribuição 3.13, o que implica na definição 3.16. Na verdade, essa abordagem lembra um processo de renormalização. O hamiltoniano efetivo a ser substituído na equação de Fokker-Planck correspondente à variável lenta é

uma espécie de energia livre referente ao grau de liberdade x_1 . Nesse sentido, talvez fosse mais interessante introduzir como potencial efetivo o valor médio do hamiltoniano $H(x_1, x_2)$ sobre a variável rápida x_1 , isto é,

$$\overline{H}_e(x_2) = \langle H(x_1, x_2) \rangle_{x_1} = \int H(x_1, x_2) P_0(x_1 | x_2) dx_1.$$

Adotando essa definição para o hamiltoniano efetivo, e substituindo a distribuição 3.13 na equação acima podemos mostrar que

$$\overline{H}_e(x_2) = -\frac{\partial}{\partial \beta_1} [\ln Z(x_2)],$$

onde $Z(x_2)$ é a função de partição para a variável rápida x_1 , para um valor fixo de x_2 , e é dada pela equação 3.14. O passo seguinte é substituir esse hamiltoniano efetivo na equação de Fokker-Planck 3.18. A distribuição estacionária para a variável lenta será

$$P_0(x_2) = \frac{1}{\mathbb{Z}} \exp \left\{ \beta_2 \frac{\partial}{\partial \beta_1} [\ln Z(x_2)] \right\},$$

onde

$$\mathbb{Z} = \int \exp \left\{ \beta_2 \frac{\partial}{\partial \beta_1} [\ln Z(x_2)] \right\} dx_2.$$

A relação entre o hamiltoniano efetivo usado no capítulo 3 e definido pela equação 3.16 e aquele expresso acima como $\overline{H}_e(x_2) = -\frac{\partial}{\partial \beta_1} [\ln Z(x_2)]$, pode ser facilmente estabelecida:

$$\langle H(x_1, x_2) \rangle_{x_1} - H_e(x_2) = \beta_1 \frac{\partial}{\partial \beta_1} H_e(x_2).$$

Completar o formalismo com esta nova forma de hamiltoniano efetivo e aplicá-lo aos exemplos apresentados é um projeto a ser executado em seguida. Por outro lado, poderíamos verificar o efeito dessa mudança na otimização da máquina térmica.

Como comentário final dessas conclusões, devemos dizer que o formalismo se mostrou bastante rico e promissor, pois conseguiu, para uma classe de sistemas que podem estar muito afastados do equilíbrio, fornecer uma descrição termodinâmica eficiente levando a resultados interessantes e abrindo novas possibilidades para futuras investigações.

Referências Bibliográficas

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. edition, John Wiley, 1985.
- [2] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [3] S. R. de Groot e P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, New York, 1984.
- [4] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405, (1931); **38**, 2265 (1931).
- [5] I. Prigogine, *Étude Thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, Paris, Desoer, Liège, 1947; G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, John Wiley, 1977.
- [6] Th. M. Nieuwenhuizen, Phys. Rev. E **61**, 267 (2000).
- [7] Th. M. Nieuwenhuizen, Phys. Rev. Lett. **80**, 5580 (1998).
- [8] A. E. Allahverdyan e Th. M. Nieuwenhuizen, Phys. Rev. Lett. **85**, 232 (2000); A. E. Allahverdyan e Th. M. Nieuwenhuizen, Phys. Rev. E **62**, 845 (2000).
- [9] O. M. Ritter, P. C. T. D' Ajello e W. Figueiredo, Phys. Rev. E **69**, 016119 (2004).
- [10] O. M. Ritter e W. Figueiredo, submetido a Physica A (2004).
- [11] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997); Phys. Rev. E **56**, 5018 (1997).
- [12] P. G. Bergmann e J. L. Lebowitz, Phys. Rev. **99**, 578 (1955).
- [13] R. Serra, M. Andretta, M. Compiani e G. Zanarini, *Introduction to the Physics of Complex Systems*, Pergamon Press, 1986.

-
- [14] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, 1981.
- [15] T. Tomé e M. J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp, 2001.
- [16] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Edusp, 1999.
- [17] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol I, Addison-Wesley, 1963.
- [18] F. L. Curzon, B. Ahlborn, Am. J. Phys., **43**, 22 (1975).
- [19] G. W. Ford, M. Kac e P. Mazur, J. Math. Phys. **6**, 504 (1965).
- [20] C. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [21] R. L. Stratonovich, *Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics I*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [22] E. M. Lifshitz e L. P. Pitaevsky, *Physical Kinetics*, Pergamon Press, 1981.
- [23] M. Henón e C. Heiles, Astron. J., **69**, 73 (1964).
- [24] I. C. Moreira, Rev. Brasileira de Física, **21**, 60 (1991).
- [25] V. L. Berdichevsky e M. V. Alberti, Phys. Rev. A **44**, 858 (1991).
- [26] Z. Zheng, G. Hu e J. Zhang, Phys. Rev E **52**, 3440 (1995).
- [27] V. M. Bannur, Phys. Rev. E **58**, 407 (1998).
- [28] P. Salamon, A. Nitzan, B. Andersen e R. S. Berry, Phys. Rev. A **21**, 2115 (1980).
- [29] B. Andresen, P. Salamon e R. S. Berry, Phys. Today **37**, 62 (1984).
- [30] J. M. R. Parrondo e P. Español, Am. J. Phys. **64**, 1125 (1996).
- [31] M. O. Magnasco, Phys. Rev. Lett. **71** (10), 1477 (1993).
- [32] L. P. Faucheux, L. S. Bourdieu, P. D. Kaplan e A. J. Libchaber, Phys. Rev. Lett. **74** (9), 1504 (1995).
- [33] M. M. Milonas, Phys. Rev. Lett. **74**, 10 (1995).

-
- [34] M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [35] P. Ullersma, *Physica* **32**, 27 (1966).
- [36] A. O. Caldeira e A. J. Leggett, *Physica A* **121**, 587 (1983).
- [37] T. Tomé, M. J. Oliveira e M. A. Santos, *J. Phys. A: Math. Gen.* **24**, 3677 (1991).
- [38] K. Kawasaki, *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol 2, ed. C. Domb e M. S. Green (New York: Academic), 1971.
- [39] A. E. Allahverdyan e Th. M. Nieuwenhuizen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1799 (2000).
- [40] A. E. Allahverdyan, R. S. Gracià e Th. M. Nieuwenhuizen, *Phys. Rev. Lett.* (2005).