



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

Termodinâmica Fora do Equilíbrio:
Teorema de Onsager e a Reversibilidade
Temporal na Termodinâmica e
Aplicações.

Londrina

2008

**Catologação na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586t Silva, João Lucas Correia.

Termodinâmica fora do equilíbrio : teorema de Onsager e a reversibilidade temporal na termodinâmica e aplicações / João Lucas Correia Silva. – Londrina, 2008.

36f. : il.

Orientador: Manuel Simões Filho.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Cristais Líquidos – Física – Teses. 2. Entropia – Teses. 3. Flutuação (Física) – Teses. 4. Termodinâmica – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

**Termodinâmica Fora do Equilíbrio:
Teorema de Onsager e a Reversibilidade
Temporal na Termodinâmica e
Aplicações.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

Londrina

2008

JOÃO LUCAS CORREIA SILVA

**Termodinâmica Fora do Equilíbrio: Teorema de Onsager
e a Reversibilidade Temporal na Termodinâmica e
Aplicações.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manuel Simões Filho

Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Sandra Mara Domiciano

Universidade Estadual de Londrina

Londrina, _____ de _____ de 2008

Dedico à minha esposa e aos meus pais.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus, que tornou possível e real todo este trabalho e aprendizado.

À minha esposa, pela dedicação e confiança em mim depositadas durante todo curso, me ajudando não somente fisicamente, mas também mentalmente e emocionalmente.

Aos meus pais e irmãos, por acreditarem em mim desde o início.

Ao meu orientador, por ter me dado toda a autonomia necessária e, não obstante, o suporte mais do que necessário quando eu menos esperava.

Aos meus colegas de trabalho do Grupo de Cristais Líquidos da UEL, por me aceitarem de forma tão natural e amigável.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade é primitiva e inocente e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

(Albert Einstein)

SILVA, João L. C.; **Termodinâmica fora do equilíbrio: teorema de Onsager e a reversibilidade temporal na Termodinâmica e aplicações**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

A essência da termodinâmica fora do equilíbrio está na produção de entropia, que tem como consequência imediata a irreversibilidade temporal. Entretanto, microscopicamente, quando poucos corpos são considerados, todos os fenômenos são reversíveis. Aparentemente, essa perda da reversibilidade temporal na escala macroscópica nos conduziria a crer que essa reversibilidade microscópica não tem nenhum papel na física macroscópica. Isso não é verdade. As relações de Onsager são um contra-exemplo. Neste trabalho, estudaremos a aplicação das relações de Onsager no estudo dos cristais líquidos. Em um cristal líquido, a reversibilidade temporal aparece quando consideramos a viscosidade de um fluido, e estudamos a relação entre as flutuações microscópicas e macroscópicas. Essas flutuações nos conduzirão às relações de Onsager e, como consequência, à relação de Parodi. Para cumprir essa tarefa, este trabalho partirá de conceitos básicos úteis conduzindo às Relações Recíprocas de Onsager – que associam fenômenos ligados a diferentes variáveis termodinâmicas – até ao estabelecimento das Relações de Parodi – que acopla alguns coeficientes de viscosidade de um cristal líquido.

Palavras-chave: Termodinâmica fora do equilíbrio, reversibilidade temporal, produção de entropia, cristais líquidos, flutuações microscópicas e macroscópicas, relações recíprocas de Onsager e relação de Parodi.

SILVA, João L. C.; **Non-equilibrium thermodynamics: Onsager's theorem and temporal reversibility on thermodynamics and applications.** 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

The essence of non-equilibrium thermodynamics is the entropy production, which has as immediate consequence the temporal irreversibility, an essential ingredient in our perception of the world. Nevertheless, microscopically, when few bodies are considered, all phenomena are reversible. Apparently, this loss of time reversibility in macroscopic scale would lead one to believe that the microscopic reversibility does not have any role in the macroscopic physics. This is not true. Onsager relations are a contra-example. In this work we will study the application of the Onsager relations in the study of the liquid crystals. In a liquid crystal, temporal reversibility appears when we consider the viscosity of the fluid and study the relation between the microscopic and macroscopic fluctuations. These fluctuations will lead us to the Onsager relations and, as consequence, to the Parodi relation. To accomplish this task this work will range from the useful basic concepts leading to the Onsager Reciprocal Relations – which associate phenomena related to different thermodynamics variables – until the establishment of the Parodi Relation – that connects some viscosity coefficients of a liquid crystal.

Key-words: Non-equilibrium thermodynamics, temporal reversibility, entropy production, liquid crystals, microscopic and macroscopic fluctuations, Onsager relations and Parodi relation.

Sumário

1. Introdução	1
2. Conceitos básicos	3
2.1. Afinidades e fluxos	3
3. As relações de Onsager	9
3.1. Equações fenomenológicas – os coeficientes de Onsager	9
3.2. O postulado da reciprocidade de Onsager	12
3.2.1. Teorema da reciprocidade de Onsager	12
3.2.1.1. Dedução do teorema	13
3.3. Sistemas markovianos	14
3.4. Fenômenos termoelétricos	16
3.4.1. O Efeito Seebeck	18
3.4.2. O Efeito Peltier	19
3.5. O Efeito Dufour	21
4. O teorema de flutuação e dissipação & as relações de Onsager	23
4.1. Teoria das flutuações	23
4.2. Reversibilidade macroscópica	24
4.3. Regressão das flutuações	25
5. A relação de Parodi	28
5.1. O tensor de stress	29
5.2. A produção de entropia	30
5.3. As relações de Onsager e a relação de Parodi	32
6. Referências	34
Apêndice	35

1. Introdução

Desde pequenos, somos ensinados que a matéria pode se apresentar em somente três fases: sólida, líquida e gasosa. Entretanto, existem alguns materiais orgânicos que não apresentam uma transição simples entre duas dessas fases. Isto é, a transição entre a fase líquida e a fase sólida, nesses materiais, envolve uma série de fases. Ao se estudar essas fases, percebemos que elas apresentam propriedades mecânicas e de simetria diferentes daquelas apresentadas pelas fases sólida e líquida. É justamente por isso que essas fases são chamadas de *Fases Mesomórficas*, ou então, *Cristais Líquidos*.

Dentro dessa nova categoria, ou estado da matéria, encontramos uma vasta quantidade de propriedades a serem estudadas. Podemos citar, como exemplos, o estudo da propriedade de escoamento desses materiais, refração da luz incidente sobre eles, transmissão de calor, dentre outras. Uma ferramenta bastante útil no estudo de cada uma dessas propriedades é a *produção de entropia*, isto é, como a entropia se comporta na amostra com o passar do tempo. Enfim, para se compreender a produção de entropia da amostra em questão, deve-se, primeiramente, conhecer seu comportamento local, através do uso da Segunda Lei da Termodinâmica. Através dessa formulação local da segunda lei, dada pela termodinâmica do não-equilíbrio – também chamada de teoria termodinâmica de processos irreversíveis, cujo objetivo é englobar, dentro de um esquema único, uma classe de tratamentos fenomenológicos para processos irreversíveis – pode-se relacionar explicitamente a produção de entropia (σ) a vários processos irreversíveis que ocorrem no sistema.

Neste trabalho, estudamos uma relação entre dois coeficientes de viscosidade ligados ao cisalhamento do cristal líquido. Esses coeficientes são chamados de *Coefficientes de Miesowicz*, e a relação citada é a *Relação de Parodi*[1].

Para apresentarmos o estudo realizado sobre a relação de Parodi, é necessário, primeiramente, entendermos alguns conceitos básicos, no estudo dos cristais líquidos, que nos auxiliarão no entendimento dessa relação. Além disso, trataremos também de outra relação importante, que embasa a relação de Parodi, que é a *Relação de Onsager*[2].

2. Conceitos básicos

2.1. Afinidades e fluxos

Antes de estudarmos as relações recíprocas de Onsager, temos de definir algumas quantidades que nos auxiliarão no entendimento dessas relações. Uma dessas quantidades será útil para descrever a *força* que dirige um processo termodinâmico (força diretora), e a outra descreverá a resposta a essa força.

Os processos de maior interesse são os que ocorrem em sistemas contínuos, como, por exemplo, o fluxo de energia em uma barra com um gradiente contínuo de temperatura. Entretanto, para sugerir o melhor modo de escolha dos parâmetros em cada sistema contínuo, é necessário considerar, primeiramente, o caso relativamente simples de um sistema discreto. Um processo típico de um sistema discreto seria o fluxo de energia de um subsistema homogêneo para outro ao longo de uma partição diatérmica infinitamente fina.

Vamos considerar um sistema composto de dois subsistemas, onde a entropia $S_k = S_k(X_k)$, para $k = 1, 2$, pode ser escrita sob a forma $S_k + S'_k = S_k^0$. Dessa mesma forma, qualquer outro parâmetro extensivo tem valores X_k e X'_k nesses subsistemas, e, por estarem isolados, temos

$$X_k + X'_k = X_k^0 \quad (1)$$

como sendo constante. Se X_k e X'_k não têm vínculos, então seus valores de equilíbrio são dados pela anulação da quantidade

$$\mathcal{F}_k \equiv \left(\frac{\partial S^0}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \left(\frac{\partial (S+S')}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \frac{\partial S}{\partial X_k} - \frac{\partial S'}{\partial X'_k} = F_k - F'_k. \quad (2)$$

Assim, se \mathcal{F}_k é zero, o sistema está em equilíbrio, mas se \mathcal{F}_k é diferente de zero, ocorre um processo irreversível, que leva o sistema para o estado de equilíbrio. A quantidade \mathcal{F}_k , que é a diferença dos parâmetros intensivos (na representação

entrópica), atua como uma “força generalizada” que “conduz” o processo. Tais forças generalizadas são chamadas *afinidades*. Quando a afinidade e o fluxo são do mesmo tipo, o fenômeno é dito *direto*, como no caso de um fluxo de calor produzido por um gradiente de temperatura. Por outro lado, quando um fluxo de um tipo é induzido por uma força de outro tipo – por exemplo, escoamento de fluidos ou transporte de compostos iônicos induzidos por um gradiente de potencial elétrico – o fenômeno é dito *acoplado*.

Consideremos, então, dois sistemas separados por uma parede diatérmica. Fazendo X_k ser a energia U , então

$$\mathcal{F}_k = \frac{1}{T} - \frac{1}{T'}. \quad (3)$$

Isso quer dizer que nenhum calor flui pela parede diatérmica se (3) é igual a zero. Mas, uma diferença não-nula entre o inverso das temperaturas atua como uma força generalizada, conduzindo o calor entre os subsistemas. Da mesma forma, se X_k for o volume V , a afinidade será

$$\mathcal{F}_k = \frac{P}{T} - \frac{P'}{T'},$$

e, se X_k for o número de constituintes do sistema, teremos

$$\mathcal{F}_k = \frac{\mu'}{T} - \frac{\mu}{T}.$$

Vamos definir a resposta à força aplicada pela taxa de variação do parâmetro extensivo X_k . Então, o *fluxo* J_k será

$$J_k \equiv \frac{dX_k}{dt}. \quad (4)$$

Dessa forma, o fluxo desaparece se a afinidade desaparece, e é diferente de zero se a afinidade também o é. Essa é a relação entre fluxos e afinidades que caracteriza as taxas de processos irreversíveis.

A identificação das afinidades em um tipo particular de sistema é freqüentemente feita, de forma mais conveniente, através da consideração da taxa de produção de entropia. Diferenciando a entropia $S(X_0, X_1, \dots)$ com relação ao tempo, temos

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k} \frac{dX_k}{dt}, \quad (5-a)$$

ou então,

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \mathcal{F}_k J_k. \quad (5-b)$$

Dessa forma, *a taxa de produção de entropia é a soma dos produtos de cada fluxo com sua afinidade associada.*

As equações de produção de entropia são particularmente úteis quando estendemos a definição de afinidades para sistemas contínuos. Se, por exemplo, o calor flui de um subsistema homogêneo para outro, através de uma partição diatérmica infinitamente fina, a força generalizada será dada por (3), mas, se o calor flui ao longo de uma barra de metal, na qual a temperatura varia de uma forma contínua, é difícil aplicar nossa definição anterior de afinidade. Não obstante, podemos calcular a taxa de produção de entropia, e, em seguida, identificar a afinidade.

Consideremos, então, um sistema tridimensional no qual existam fluxos de energia e matéria, conduzidos por forças apropriadas. Como fluxos, escolhemos as componentes dos vetores densidades de corrente de energia e matéria. Assim, associada à energia U , temos os três fluxos de energia (J_{0x}, J_{0y}, J_{0z}) , que são as componentes do vetor densidade de corrente \mathbf{J}_0 . Por definição, o módulo de \mathbf{J}_0 é a quantidade de energia fluindo através de uma unidade de área (ds) por unidade de tempo (dt), e a direção de \mathbf{J}_0 é a direção desse fluxo de energia. Da mesma forma, a densidade de corrente \mathbf{J}_k pode descrever o fluxo de um componente químico particular por unidade de área em uma unidade de tempo.

Um problema que imediatamente surge é o de definir a entropia em um sistema de não-equilíbrio. Para isso, associamos uma entropia local $S(X_0, X_1, \dots)$ a uma região infinitesimal, onde, por definição, a dependência funcional de S dos parâmetros extensivos X_0, X_1, \dots , é tomada como idêntica à dependência no equilíbrio. Ou seja, nós simplesmente adotamos a equação fundamental de equilíbrio para associar a entropia local aos parâmetros locais X_0, X_1, \dots . Assim,

$$dS = \sum_k \mathcal{F}_k dX_k, \quad (6-a)$$

ou, para um incremento de volume,

$$ds = \sum_k \mathcal{F}_k dx_k. \quad (6-b)$$

É importante ressaltar que a soma em (6-b) omite o termo referente ao volume, o que a faz ter um termo a menos do que (6-a).

Novamente, o parâmetro intensivo local \mathcal{F}_k é considerado ser a mesma função dos parâmetros extensivos, como seria no equilíbrio. Isso decorre do fato de ter sentido físico tomar a temperatura variando continuamente em uma barra, a despeito de a termodinâmica implicar na existência da temperatura somente em sistemas em equilíbrio.

A equação (6-a) sugere, imediatamente, uma definição razoável de *densidade de corrente de entropia* J_S ,

$$J_S = \sum_k \mathcal{F}_k J_k, \quad (7)$$

onde J_k é a densidade de corrente dos parâmetros extensivos X_k . A magnitude do fluxo de entropia J_S é a entropia transportada ao longo de um incremento de área por unidade de tempo.

A taxa de produção local de entropia é igual à entropia que deixa essa região, somada à taxa de aumento da entropia dentro da mesma. Se \dot{s} denota a taxa de

produção de entropia por unidade de volume e $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)$ representa o aumento da entropia por unidade de volume, então

$$\dot{s} = \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S. \quad (8)$$

Como os vários parâmetros extensivos não podem ser criados nem destruídos, então as equações de continuidade para esses parâmetros terão a forma

$$\frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = 0. \quad (9)$$

Entretanto, ainda não estamos preparados para calcular \dot{s} explicitamente, e então identificar as afinidades em sistemas contínuos.

O primeiro termo de (8) pode facilmente ser obtido através da relação (6-b). Assim,

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial x_k}{\partial t}, \quad (10)$$

e, o segundo termo de (8) pode, também, ser facilmente obtido tomando o divergente na equação (7), fornecendo

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_S = \nabla \cdot (\sum_k \mathcal{F}_k \mathbf{J}_k) = \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \sum_k \mathcal{F}_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k. \quad (11)$$

Com isso, a equação (8) pode ser reescrita sob a forma

$$\dot{s} = \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial x_k}{\partial t} + \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \sum_k \mathcal{F}_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k, \quad (12)$$

e, por (9), vemos que os primeiro e terceiro termos de (12) se cancelam, fornecendo

$$\dot{s} = \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot \mathbf{J}_k. \quad (13)$$

Embora, na representação da entropia, a afinidade seja definida como a diferença entre parâmetros intensivos para sistemas discretos, ela é o gradiente, nessa mesma representação, desses parâmetros em sistemas contínuos. Ou seja, se J_{0z} representa a componente z da densidade de corrente de energia, a afinidade associada \mathcal{F}_{0k} é $\nabla_z \left(\frac{1}{T} \right)$, ou a componente z do gradiente do inverso da temperatura, e, se J_k denota a densidade de corrente do k -ésimo constituinte (o número de constituintes do k -ésimo componente fluindo por uma área infinitesimal por segundo), a afinidade associada a J_{kz} é $\mathcal{F}_{kz} = -\nabla_z \left(\frac{\mu_z}{T} \right)$.

Abaixo, segue uma tabela onde apresentamos alguns exemplos de fluxos e afinidades.

Tabela 1 – Fenômenos diretos e acoplados[3].

Fluxo (J)	Gradiente (F)			
	Hidráulico $\nabla(-p)$	Potencial elétrico $\nabla(\varphi)$	Osmose Natural ∇N	Térmico $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$
Fluido \vec{J}_v	Condução Hidráulica (Lei de Darcy)	Eletrosmose	Osmose Natural	Termo-osmose
Elétrico \vec{I}	Potencial de Escoamento	Condução Elétrica (Lei de Ohm)	Difusão e Potenciais de Membrana	Termo- eletricidade (Efeito Thompson)
Íons \vec{J}_i^d	Corrente de Escoamento	Migração Iônica	Difusão (Lei de Fick)	Efeito Soret
Calor \vec{J}_q^d	Transferência de Calor Isotérmica	Efeito Peltier	Efeito Dufour	Condução Térmica (Lei de Fourier)

3. As relações de Onsager

3.1. Equações fenomenológicas – os coeficientes de Onsager

As equações fenomenológicas descrevem a maneira pela qual os fluxos dependem do gradiente dos parâmetros intensivos F_i . A lei de Ohm, que relata o fluxo de elétrons em um condutor com um gradiente de potencial, é uma equação fenomenológica especialmente simples. Enquanto os parâmetros intensivos naturais não sejam a configuração mais conveniente para o uso prático, o aparecimento na equação

$$\sigma = \sum_{i=0}^n J_i F_i \geq 0, \quad (14)$$

onde $\sigma = (\partial s / \partial t)$, nos sugere uma vantagem ao usar seu gradiente na primeira formulação das equações fenomenológicas, e transformações subseqüentes para formas mais convenientes.

Sabemos que os fluxos se anulam quando as forças se anulam. Uma expansão em série de Taylor da equação

$$J_i = J_i(F_0, F_1, \dots, F_n) \quad (15)$$

iniciará, dessa forma, com termos lineares nas forças, fornecendo-nos

$$J_i = \sum_{j=0}^n \left(\frac{\partial J_i}{\partial F_j} \right)_0 F_j + \dots \quad (16)$$

onde o índice 0 denota que a derivada pode ser calculada para todos os $F_i = 0$, e é entendido que os parâmetros intensivos locais e seus gradientes exceto F_j são mantidos constantes durante a diferenciação. Se os gradientes são todos suficientemente pequenos, os termos de ordem superior nessa expansão podem ser desprezados, e as equações fenomenológicas são, então, lineares nas forças diretoras. Daqui em diante, faremos essa aproximação, e introduziremos a notação

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial J_i}{\partial F_j} \right)_0. \quad (17)$$

As equações fenomenológicas se tornam, então,

$$J_i = \sum_{j=0}^n L_{ij} F_j, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (18)$$

Esses coeficientes L_{ij} são conhecidos como *coeficientes fenomenológicos de Onsager*. Eles são independentes dos gradientes locais, mas dependem dos estados intensivos locais. As equações (18) são chamadas *equações fenomenológicas lineares*, lembrando que a linearidade aqui se refere às potências dos gradientes, e não às potências para que T , μ , etc. aparecem nas equações fenomenológicas.

Algumas restrições aos sinais dos coeficientes de Onsager são provenientes da exigência que a taxa de produção da entropia seja positiva. Combinando as equações (18) com as (14), temos

$$\sigma = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n L_{ij} F_i F_j \geq 0. \quad (19)$$

Tomando todos os gradientes como sendo zero, exceto um, segue que, para cada e todo i , temos $L_{ii} \geq 0$.

Em muitas situações importantes, somente dois fluidos estão envolvidos. Assim,

$$\sigma = L_{00} F_0^2 + (L_{01} + L_{10}) F_0 F_1 + L_{11} F_1^2 \geq 0.$$

Para que isso seja possível, é necessário que, por exemplo,

$$\begin{aligned} L_{00} &\geq 0 \\ L_{11} &\geq 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Os coeficientes L_{ii} são chamados *coeficientes primários*, ou *diretos*, porque eles relacionam o fluxo de uma quantidade ao gradiente da força diretora conjugada ao mesmo. Os coeficientes L_{ij} , para $i \neq j$, são chamados *coeficientes de acoplamento*, pois relacionam os fluxos induzidos aos gradientes das outras forças. O conceito de produção de entropia requer que todos os coeficientes primários sejam positivos. Para os coeficientes de acoplamento, uma condição similar à terceira das equações (20) pode ser obtida para sistemas com mais do que dois possíveis fluidos.

O conjunto de equações fenomenológicas associado à produção de entropia expressa na equação (19) é resumido na tabela 2. Na primeira coluna e na primeira linha da matriz aparecem, respectivamente, os fluxos e as afinidades termodinâmicas, enquanto que nas outras células são apresentados os coeficientes fenomenológicos. As definições de cada parâmetro são apresentadas na tabela 3. Os parâmetros κ^* , \mathfrak{S} e c_i representam, respectivamente, a condutividade elétrica efetiva do sistema, a constante de Faraday e a concentração do componente i .

Tabela 2 – Coeficientes fenomenológicos diretos e acoplados[3].

Fluxo (J)	Gradiente (F)					
	$\nabla(-p)$	$\nabla(\varphi)$	$\nabla(-\mu_i^c)$...	$\nabla(-\mu_k^c)$	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
\vec{J}_v	$\frac{k_f}{\mu_f}$	k_e	$\omega c_i \frac{k_f}{\mu_f}$...	$\omega c_k \frac{k_f}{\mu_f}$	$\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$
\vec{I}	k_e	κ^*	$\frac{Z_i}{ Z_i } u_i^* c_i$...	$\frac{Z_k}{ Z_k } u_k^* c_k$	π_P
\vec{J}_i^d	$\omega c_i \frac{k_f}{\mu_f}$	$\frac{Z_i}{ Z_i } u_i^* c_i$	$\frac{c_i}{RT} D_{ii}^*$...	$\frac{c_k}{RT} D_{ik}^*$	$c_i TD'$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	\vdots	\vdots
\vec{J}_k^d	$\omega c_k \frac{k_f}{\mu_f}$	$\frac{Z_k}{ Z_k } u_k^* c_k$	$\frac{c_i}{RT} D_{ii}^*$...	$\frac{c_k}{RT} D_{ik}^*$	$c_k TD'$
\vec{J}_q^d	$\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$	π_P	$c_i TD'$...	$c_i TD'$	$T\lambda$

3.2. O postulado da reciprocidade de Onsager

Mencionamos anteriormente que a escolha dos gradientes dos parâmetros intensivos naturais como as forças diretoras oferecia certa vantagem. Analisando as equações para sistemas de dois fluidos envolvidos, vemos que a entropia tem uma forma muito simétrica em termos dos coeficientes de Onsager e as forças de transmissão. Os dois coeficientes L_{ii} e L_{ij} têm as mesmas dimensões e aparecem exatamente na mesma forma na expressão da produção de entropia. Podemos esperar, assim, que exista uma relação entre esses dois coeficientes, e esse é realmente o caso. Até agora, não temos conhecimento de um desenvolvimento puramente macroscópico dessa relação, mas os resultados de uma teoria microscópica sugere que os coeficientes de Onsager satisfaçam uma relação recíproca, onde

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (21)$$

A teoria também prediz que essa relação deva ser modificada no caso da presença de um campo magnético externo.

É importante lembrar que o postulado da reciprocidade se aplica somente quando os fluxos de energia e matéria são expressos em termos dos gradientes de parâmetros intensivos naturais, e não se aplica, necessariamente, a fluxos e forças escolhidas.

3.2.1. Teorema da reciprocidade de Onsager

As relações recíprocas de Onsager podem ser consideradas como sendo a base da Termodinâmica irreversível linear. Elas emergem como uma consequência do Teorema da Reciprocidade de Onsager.

3.2.1.1. Dedução do teorema

Consideremos um sistema em equilíbrio, no qual centraremos nossa atenção às flutuações espontâneas. Primeiramente, consideremos

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle, \quad (22)$$

que é o produto médio do desvio $\delta \hat{X}_j$ com o desvio $\delta \hat{X}_k$ (que é a entidade posterior observada um tempo τ após o anterior). Considerando que não exista campo magnético externo, por simplicidade, o princípio de simetria do tempo requer que a relação (22) seja invariante se trocarmos τ por $-\tau$, ou seja,

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle = \langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(-\tau) \rangle, \quad (23)$$

ou, desde que somente os tempos relativos nos dois fatores sejam significantes,

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k(\tau) \rangle = \langle \delta \hat{X}_j(\tau) \delta \hat{X}_k \rangle. \quad (24)$$

Subtraindo $\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k \rangle$ de ambos os lados da equação, e dividindo tudo por τ , teremos

$$\langle \delta \hat{X}_j \frac{\delta \hat{X}_k(\tau) - \delta \hat{X}_k}{\tau} \rangle = \langle \frac{\delta \hat{X}_j(\tau) - \delta \hat{X}_j}{\tau} \delta \hat{X}_k \rangle. \quad (25)$$

Tomando o limite para $\tau \rightarrow 0$, podemos escrever a equação seguinte em termos das derivadas temporais, sendo

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k \rangle = \langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{X}_k \rangle. \quad (26)$$

Consideremos, agora, que o decaimento de uma flutuação $\delta \hat{X}_k$ seja governado pelas mesmas leis dinâmicas lineares como são os processos macroscópicos.

$$\delta \hat{X}_k = \sum_i L_{ik} \delta \hat{F}_i. \quad (27)$$

Substituindo (27) em (26), teremos

$$\sum_i L_{ik} \langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{\mathcal{F}}_i \rangle = \sum_i L_{ij} \langle \delta \hat{\mathcal{F}}_i \delta \hat{X}_k \rangle. \quad (28)$$

Entretanto, temos¹ que

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{\mathcal{F}}_i \rangle = \begin{cases} -k & \rightarrow i = j \\ 0 & \rightarrow i \neq j \end{cases}, \quad (29)$$

onde k é a constante de Boltzmann. Assim, obtemos, de (28), que

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (30)$$

que é o teorema de Onsager na ausência de campo magnético.

Essa dedução apresentada é a mesma dada por Lars Onsager. A extensão ao caso com a presença de campo magnético externo é um tanto quanto simples. Entretanto, o fato de assumirmos que leis dinâmicas macroscópicas podem ser aplicadas ao decaimento de uma flutuação espontânea não é tão simples assim. Justificar esse fato requer uma análise com uma mecânica estatística mais complexa.

3.3. Sistemas markovianos

Para certos sistemas, os fluxos, em um dado instante, dependem somente dos valores das afinidades naquele instante. Esses sistemas são conhecidos como *sistemas Markovianos* (terminologia proveniente da teoria de processos aleatórios).

No caso de um sistema não-markoviano, os fluxos tanto podem depender do valor do tempo anterior ao considerado quanto do tempo no instante considerado. Um resistor elétrico puro, por exemplo, é um sistema markoviano, enquanto que um circuito com capacitância ou indutância é um sistema não-markoviano. Por isso, consideramos que um sistema não-markoviano possui uma “memória”.

¹ A dedução deste resultado está apresentada no apêndice deste trabalho.

Para um sistema markoviano, por definição, cada fluxo local depende somente das afinidades locais instantâneas e dos parâmetros intensivos locais. Por isso, expandindo em índices que denotam componentes vetoriais, temos

$$J_k = J_k(\mathcal{F}_0, \mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_j, \dots, F_0, F_1, \dots, F_j, \dots). \quad (31)$$

Assim, a corrente de densidade local do número de constituintes do k -ésimo componente depende do gradiente do inverso da temperatura, do gradiente de $\left(\mu_j/T\right)$ para cada componente, e da temperatura local, pressão, etc. Entretanto, estamos somente considerando que cada fluxo depende somente de sua própria afinidade, enquanto que, na realidade, cada fluxo depende de todas as afinidades. É verdade que cada fluxo tende a depender mais fortemente de sua afinidade associada, mas a dependência de um fluxo com outras afinidades é a fonte de alguns dos fenômenos mais interessantes no campo da irreversibilidade.

Sabemos que cada fluxo se anula quando as afinidades se anulam. Então, podemos expandir J_k como uma série de potências com termos não-constantes:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j L_{ijk} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots, \quad (32)$$

onde

$$L_{jk} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j} \right)_0 \quad (33-a)$$

$$L_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial \mathcal{F}_i \partial \mathcal{F}_j} \right)_0. \quad (34-b)$$

As funções L_{jk} são conhecidas como *coeficientes cinéticos*, e são funções dos parâmetros intensivos locais.

$$L_{jk} = L_{jk}(F_0, F_1, \dots). \quad (35)$$

As funções L_{ijk} são conhecidas como *coeficientes cinéticos de segunda ordem*, que também são funções dos parâmetros intensivos locais, similarmente definidos como os coeficientes de terceira ou maior ordem.

Para aplicar o teorema de Onsager, usaremos uma notação que exhibe a dependência funcional dos coeficientes cinéticos de Onsager em um campo magnético aplicado externamente \mathbf{H}_{ext} , omitindo a dependência de outros parâmetros intensivos.

$$L_{jk} = L_{jk}(\mathbf{H}_{ext}). \quad (36)$$

Pelo Teorema de Onsager,

$$L_{jk}(\mathbf{H}_{ext}) = L_{kj}(-\mathbf{H}_{ext}), \quad (37)$$

ou seja, o valor do coeficiente cinético medido L_{jk} em um campo magnético externo \mathbf{H}_{ext} é idêntico ao valor de L_{kj} medido com o campo magnético inverso $-\mathbf{H}_{ext}$.

Assim, o Teorema de Onsager propõe uma simetria entre o efeito linear da j -ésima afinidade sobre o k -ésimo fluxo, e o efeito linear da k -ésima afinidade sobre o j -ésimo fluxo, quando esses efeitos são medidos em campos magnéticos opostos.

3.4. Fenômenos termoeletrônicos

Vamos considerar os efeitos termoeletrônicos que envolvem o fluxo de calor \mathbf{J}_q e a corrente elétrica \mathbf{I}_e em fios condutores. A produção de entropia σ por unidade de volume devida a esses dois processos irreversíveis é

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\mathbf{I}_e \cdot \mathbf{E}}{T}, \quad (38)$$

onde

$$J_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (39)$$

e

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} + L_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \quad (40)$$

Para relacionar esses coeficientes L_{qq} e L_{ee} com a condutividade de calor κ e a resistência R , nós podemos escrever as equações (39) e (40) sob a forma de um sistema unidimensional como sendo

$$J_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (41)$$

e

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (42)$$

A lei de Fourier para a condução de calor

$$J_q = -\kappa \nabla T(x) \quad (43)$$

é válida quando o campo elétrico é nulo. Comparando (41) e (43), quando $E = 0$, temos que

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T^2}. \quad (44)$$

Agora sim podemos especificar mais precisamente o significado de *regime linear próximo ao equilíbrio*. Isso significa que L_{qq} , L_{ee} , etc., podem ser tratados como constantes.

Para encontrar a relação entre L_{ee} e a resistência R , temos que $V = -\Delta\phi = \int_0^l E dx$, onde l é o comprimento do sistema. A corrente I_e é independente de x . A

temperatura constante ($\partial T / \partial x = 0$), a corrente é inteiramente devida à diferença de potencial elétrico. Integrando (42) sobre todo o comprimento do sistema, nós obtemos

$$\int_0^l I_e dx = \frac{L_{ee}}{T} \int_0^l E dx \Rightarrow I_e l = \frac{L_{ee}}{T} V. \quad (45)$$

Se compararmos (45) com a Lei de Ohm ($I = V/R$), podemos identificar

$$L_{ee} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}, \quad (46)$$

onde r é a *resistência por unidade de comprimento*. Como sabemos, a Lei de Ohm também pode ser escrita, de forma geral, como sendo

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{E}}{\rho}, \quad (47)$$

onde ρ é a *resistência específica*, \mathbf{I} é a densidade de corrente e \mathbf{E} é o campo elétrico. Comparando (42) e (47), temos a relação geral

$$L_{ee} = \frac{T}{\rho}. \quad (48)$$

Quando consideramos um sistema unidimensional, ρ é trocado por r .

3.4.1. O Efeito Seebeck

Os coeficientes cruzados L_{qe} e L_{eq} também podem ser relacionados com quantidades medidas experimentalmente. No Efeito Seebeck, a diferença de temperatura entre duas junções de metais similares produz uma força eletromotriz. Essa FEM é medida a corrente nula. Para esse sistema, as equações (41) e (42) podem ser usadas tranquilamente. Fazendo $I_e = 0$ em (42), temos

$$L_{ee} E T = L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (49)$$

Essa equação pode ser agora integrada para obtermos a relação entre a diferença de temperatura ΔT e a FEM devido a essa diferença de temperatura, $\Delta\phi = -\int E dx$. Ao se fazer essa integração, nós assumiremos que a variação total ΔT é pequena, e então faremos a aproximação $\int T E dx \approx T \int E dx = -T\Delta\phi$. Isso nos fornece a seguinte relação:

$$L_{eq} = -L_{ee} T \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{l=0}. \quad (50)$$

3.4.2. O Efeito Peltier

No efeito Peltier, as duas junções são mantidas a temperatura constante enquanto a corrente I_e passa pelo sistema. Isso causa um fluxo de calor de uma junção à outra. Essas duas junções são mantidas à mesma temperatura somente se removermos calor de uma das junções, e assim mantivermos um fluxo estável de calor J_q . Sob tais condições,

$$\Pi = \left(\frac{J_q}{I_e} \right), \quad (51)$$

que é o conhecido **Calor de Peltier**. O coeficiente fenomenológico L_{qe} pode ser relacionado ao calor de Peltier da forma como apresentaremos a seguir. Desde que não haja diferença de temperatura entre as duas junções, $\partial T / \partial x = 0$, e as equações (41) e (42) sejam escritas como

$$J_q = L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (52)$$

e

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T}, \quad (53)$$

nós podemos dividir a equação (51) pela (52), obtendo

$$L_{qe} = \Pi L_{ee} = \Pi \frac{T}{(R/l)} = \Pi \frac{T}{r}. \quad (54)$$

Tendo identificado todos os coeficientes fenomenológicos lineares em termos das quantidades medidas experimentalmente, nós podemos agora voltar às relações recíprocas, de acordo com as quais nós encontramos

$$L_{qe} = L_{eq}. \quad (55)$$

Se usarmos a equação (49) para L_{eq} e a equação (54) para L_{qe} , nós encontramos

$$-\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right) = \frac{\Pi}{T}. \quad (56)$$

Dados experimentais comprovam essa dedução para alguns pares de condutores, como mostrado na tabela abaixo:

Tabela 3 – Alguns dados experimentais comprovando as relações recíprocas de Onsager[4].

<i>Termopar</i>	<i>T (°C)</i>	$\frac{\Pi}{T} \left(\frac{\mu V}{K}\right)$	$-\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \left(\frac{\mu V}{K}\right)$	$\frac{L_{qe}}{L_{eq}}$
<i>Cu – Al</i>	15.8	2.4	3.1	0.77
<i>Cu – Ni</i>	0	18.6	20.0	0.930
<i>Cu – Ni</i>	14	20.2	20.7	0.976
<i>Cu – Fe</i>	0	-10.16	-10.15	1.000
<i>Cu – Bi</i>	16	33.1	31.2	1.06
<i>Fe – Ni</i>	16	33.1	31.2	1.06
<i>Fe – Hg</i>	18.4	16.72	16.66	1.004

3.5. O Efeito Dufour

Quando um gradiente de concentração é imposto sobre uma mistura fluida originalmente isotérmica, a termodinâmica do não-equilíbrio[5] prediz que um gradiente de temperatura aparecerá conforme se desenvolve a difusão. Essa relação entre o gradiente de temperatura e a difusão de massa é explicado pelo *efeito Dufour*[6]. No nosso caso, o interesse nesse efeito vem do fato de que, através desse fenômeno, podemos estudar a reciprocidade das relações de Onsager entre calor e matéria.

O interesse no efeito Dufour surgiu durante a II Guerra Mundial, quando K. Clusius e Ludwig Waldmann, cujo interesse era determinar fatores de difusão térmica nos gases, desenvolveram teorias cinéticas e fenomenológicas para esse efeito, além de experimentos para medi-lo em gases. A dedução dessas teorias foi feita a partir de equações da termodinâmica do não-equilíbrio bem fundadas, e pelo significado de um esquema de perturbação bem ordenado[6]. Por outro lado, esse efeito nos líquidos foi ignorado durante anos, em razão de os cientistas o considerarem muito pequeno para ser medido. Sua presença nos líquidos é mascarada pelo calor de mistura, que não é considerado importante no estudo dos gases. Além disso, as medidas do efeito Dufour são complicadas pelo fato de que nenhum outro estado estável, além do estado de equilíbrio, é alcançado por um sistema isolado que, inicialmente, tem um gradiente de concentração, o que faz com que as medidas do gradiente da temperatura que surge do efeito Dufour devam ser dependentes do tempo.

Juntamente com o efeito Dufour, estuda-se o efeito Soret, que podemos chamar de “efeito oposto” ao que temos estudado. Enquanto o primeiro apresenta a difusão de massa trazendo como consequência o gradiente de temperatura, o segundo coloca o fluxo térmico provocando o gradiente de concentração. Ou seja, temos dois efeitos acoplados. Luikov, juntamente com Mikhailov[7], e Philip, juntamente com de Vries[8], propuseram um sistema de equações para transferências simultâneas de massa e calor em um meio poroso. *O gradiente de temperatura é mais uma força*

motriz para o fluxo de água em materiais porosos. Então, temos as equações, para uma dimensão, como sendo

$$q_H = K_T \frac{dT}{dx} + K_M \frac{dM}{dx} \quad (57-a)$$

$$q_M = D_T \frac{dT}{dx} + D_M \frac{dM}{dx} \quad (57-b)$$

onde q_H é o fluxo de calor, q_M é o fluxo de massa, K_T é a condutividade térmica, K_M é o coeficiente de migração da umidade induzida pelo gradiente de temperatura (efeito Dufour), D_M é a difusividade de massa, D_T é o coeficiente de transferência de calor induzido pelo gradiente de massa (efeito Soret), T é a temperatura, M é a umidade e x é a direção do fluxo.

As equações (57) são equações que apresentam fluxos em função de forças, ou afinidades, assim como as equações apresentadas, por exemplo, na seção 3.4 deste trabalho. Pela dedução já mostrada na seção 3.2, temos a seguinte relação:

$$K_M = D_M, \quad (58)$$

estabelecendo a reciprocidade entre os fenômenos de gradiente de massa devido ao gradiente de temperatura e de gradiente de temperatura devido ao gradiente de massa. Se considerarmos o caso de fluxo de massa nulo, podemos escrever a equação (57-b) sob a forma

$$-D_T \frac{dT}{dx} = D_M \frac{dM}{dx} \Rightarrow$$

$$\frac{D_T}{D_M} = -\frac{dM}{dT}. \quad (59)$$

Dessa forma, temos que a variação de massa com a temperatura é dependente apenas das propriedades físicas do material em estudo.

4. O Teorema de flutuação e dissipação & as relações de Onsager

4.1. Teoria de flutuações

Considere um sistema adiabaticamente isolado, com x^i variáveis, onde $i = 1, \dots, n$, que, no equilíbrio, assumem valores

$$x^i = x_0^i + \alpha^i, \quad (60)$$

sendo α^i a flutuação ocorrida nessas variáveis. A entropia em um estado diferente do estado de equilíbrio será $S = S_0 + \Delta S$, com

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} S_{ik} \alpha^i \alpha^k, \quad (61)$$

onde S_{ik} é positiva por definição. A distribuição de probabilidade para α^i será dada por

$$W(\alpha^1, \dots, \alpha^n) d\alpha^1 \dots d\alpha^n = \frac{e^{k\Delta S} d\alpha^1 \dots d\alpha^n}{\int \dots \int e^{k\Delta S} d\alpha^1 \dots d\alpha^n}, \quad (62)$$

sendo k a constante de Boltzmann. Definindo

$$\gamma_i = \sum_k S_{ik} \alpha^k \quad (63)$$

teremos

$$\langle \gamma_i \alpha^l \rangle = k S_i^l, \quad (64)$$

que, nada mais é do que a média sobre um ensemble microcanônico de sistemas, ou então uma média temporal para um único sistema. Da equação (63), escrevemos

$$\alpha^i = \sum_l S^{il} \gamma_l, \quad (65)$$

sendo S^{ij} a matriz recíproca de S_{ij} . Por isso, obtemos

$$\langle \alpha^i \alpha^j \rangle = k S^{ij}. \quad (66)$$

A variável γ_i , definida em (63), será, posteriormente, denominada *variável conjugada*.

4.2. Reversibilidade macroscópica

Suponha que α^i seja mesmo função das velocidades das partículas individuais, tal que sejam invariantes quando t é trocado por $-t$ (invariância temporal). Quando dizemos que o comportamento futuro de um sistema pode ser descrito pelos valores de α^i e t , e será idêntico ao seu comportamento passado, estamos afirmando que

$$\langle \alpha^k(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} \rangle = \langle \alpha^k(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} \rangle. \quad (67)$$

Multiplicando (67) por $\alpha^l(t)$ e tomando a média sobre todos os valores possíveis de $\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)$, encontramos

$$\langle \alpha^l(t) \alpha^l(t + \tau) \rangle = \langle \alpha^l(t) \alpha^l(t - \tau) \rangle, \quad (68)$$

sendo possível, novamente, interpretarmos essa média como sendo sobre o ensemble total microcanônico ou como a média temporal sobre um sistema simples. Da mesma forma, se um número β^k de variáveis são diferentes funções das velocidades, nós temos

$$\langle \beta^\lambda(t + \tau)_{\beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle -\beta^\lambda(t - \tau)_{-\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle, \quad (69)$$

forneendo, novamente,

$$\langle \beta^\lambda(t) \beta^\mu(t + \tau) \rangle = \langle \beta^\lambda(t) \beta^\mu(t - \tau) \rangle. \quad (70)$$

Vamos, agora, combinar um número das mesmas quantidades α^i e das quantidades diferentes β^λ . Com isso,

$$\langle \alpha^k(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); \beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle \alpha^k(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); -\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle \quad (71-a)$$

$$\langle \beta^\mu(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); \beta^1(t), \dots, \beta^v(t)} \rangle = \langle -\beta^\mu(t - \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t); -\beta^1(t), \dots, -\beta^v(t)} \rangle \quad (71-b)$$

que implica em

$$\langle \alpha^l(t) \beta^\mu(t + \tau) \rangle = \langle -\alpha^l(t) \beta^\mu(t - \tau) \rangle. \quad (72)$$

Se há um campo magnético externo, as equações (68), (70) e (72) somente serão válidas se reescritas sob a forma

$$\langle \alpha^l(t) \alpha^k(t + \tau, H) \rangle = \langle \alpha^l(t) \alpha^k(t - \tau, -H) \rangle, \quad (68')$$

e assim por diante.

4.3. Regressão das flutuações

Vamos transformar as equações macroscópicas

$$\dot{\alpha}^i = \sum_k L_k^i \alpha_k \quad (73)$$

em

$$\dot{\alpha}^i = \sum_k p^{ik} \gamma_k. \quad (74)$$

Assumimos que as mesmas equações descrevem o comportamento médio das flutuações no seguinte sentido: existe um intervalo de tempo τ_1 tal que, para $\tau > \tau_1$, mas $\tau \ll T$ (onde T é o tempo no qual, de acordo com as nossas equações, um distúrbio no equilíbrio é reduzido de forma significativa), então

$$\langle \alpha^i(t + \tau)_{\alpha^1(t), \dots, \alpha^n(t)} - \alpha^i(t) \rangle = \tau \sum_k p^{ik} \gamma_k(t). \quad (75)$$

Deve haver certo cuidado ao se escrever $\dot{\alpha}^i$ no lugar de $[\alpha^i(t + \tau) - \alpha^i(t)]/\tau$, uma vez que essa expressão é uma consequência da reversibilidade microscópica, cujo valor principal da derivada é zero. O intervalo de tempo τ_1 é obrigatório para se estabilizar um estado de fluxo estável, e a condição onde τ_1 é pequeno, comparado com o tempo em que a dedução a partir do equilíbrio é reduzida de forma considerável, impõe evidentemente algum tipo de limitação na mecânica do sistema. Deveria ser percebido, por outro lado, que muitas aplicações macroscópicas são baseadas essencialmente na mesma condição. Dessa forma, é por esse significado não tão evidente que uma série de equações, aplicadas originalmente em deduções comparadas com flutuações, podem ser aplicadas também ao comportamento médio dessas mesmas flutuações.

Multiplicando a equação (75) por $\alpha^l(t)$ e tomando a média, teremos

$$\langle \alpha^l [\alpha^i(t + \tau) - \alpha^i(t)] \rangle = \tau p^{il} k. \quad (76)$$

Analogamente,

$$\langle \alpha^i [\alpha^l(t - \tau) - \alpha^l(t)] \rangle = \tau p^{li} k. \quad (77)$$

Pela equação (68), os lados esquerdos das equações acima são iguais. Portanto, teremos

$$p^{il} = p^{li}, \quad (78)$$

que é a relação fundamental de Onsager. A mesma relação também é válida para a análise com as variáveis β , que fornecerão, por exemplo,

$$p^{\lambda\mu} = p^{\mu\lambda}. \quad (79)$$

Por outro lado, quando ambas as quantidades (α e β) entram na equação, a análise se torna um pouco mais complicada. Por exemplo: para o caso da entropia, teremos

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \left\{ \sum S_{ik} \alpha^i \alpha^k + \sum S_{\lambda\nu} \beta^\lambda \beta^\nu \right\}$$

e, além disso, as quantidades conjugadas formarão dois grupos:

$$\gamma_i = \sum S_{ik} \alpha^k ; \gamma_\lambda = \sum S_{\lambda\nu} \alpha^\nu$$

As equações macroscópicas serão

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}^i &= \sum_m p^{im} \gamma_m + \sum_\lambda p^{i\lambda} \gamma_\lambda \\ \dot{\beta}^\lambda &= \sum_m p^{\lambda m} \gamma_m + \sum_\mu p^{\lambda\mu} \gamma_\mu \end{aligned}$$

que, após o mesmo processo de análise, fornecerão as relações de Onsager, para cada coeficiente p , lembrando que, com a presença de um campo magnético, o coeficiente p torna-se dependente de H .

5. A relação de Parodi

Como foi dito na introdução deste trabalho, nosso estudo foi direcionado aos coeficientes de viscosidade de um cristal líquido, conhecidos como *coeficientes de Miesowicz* (η_i), que relacionam o cisalhamento do cristal líquido com o eixo de orientação do diretor. Esses coeficientes são combinações dos chamados *coeficientes de Leslie* (α_i). Por exemplo:

- Na direção 1:

$$\eta_1 = \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \quad (80-a)$$

- Na direção 2:

$$\eta_2 = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \quad (80-b)$$

- Na direção 3:

$$\eta_3 = \frac{1}{2}\alpha_4 \quad (80-c)$$

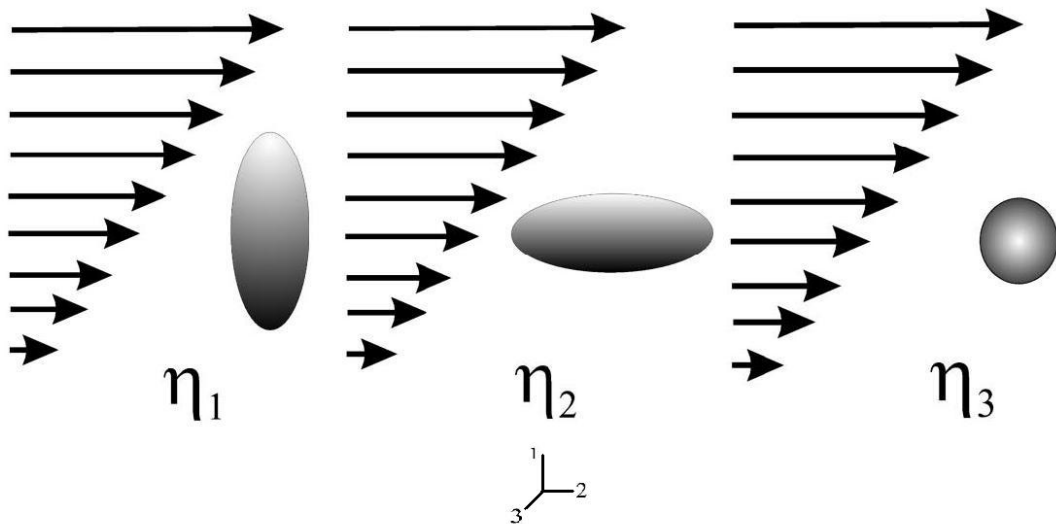


Figura 1 – Coeficientes de Miesowicz, representando o cisalhamento em relação à orientação do diretor.

Por outro lado, o estudo da dinâmica em um cristal líquido é feito, em parte, pelo *tensor de stress*, que é a relação dos coeficientes de Leslie com os tensores de rotação do diretor em relação ao fluido e ao gradiente de velocidade do fluido.

5.1. O tensor de stress

O tensor de stress é uma quantidade que descreve o cisalhamento numa amostra de cristal líquido decorrente tanto do escoamento do fluido quanto da interação entre as micelas.

No caso de um cristal líquido nemático incompressível, a parte dissipativa do tensor de stress é dada por

$$\sigma_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 N_i n_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki}, \quad (81)$$

sendo $N_i = \psi_{ik} n_k = \dot{n}_i + W_{ik} n_k$, ou $\mathbf{N} = (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) \times \mathbf{n}$, a parte que representa a rotação do diretor em relação ao fluido, $A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$ a parte simétrica do gradiente de velocidade do fluido e $W_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$ a sua parte antissimétrica. Dessa forma, podemos reescrever a equação (81) sob a forma

$$\sigma_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i \psi_{ik} n_k + \alpha_3 \psi_{ik} n_k n_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki}. \quad (82)$$

Vamos, agora, escrever as partes simétricas e antissimétricas desse tensor σ :

- Parte simétrica:

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) \Rightarrow \\ \mathbf{\Pi} &= \alpha_1 (\mathbf{nn} : \mathbf{A}) + \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (\mathbf{nN} + \mathbf{Nn}) + \alpha_4 \mathbf{A} + \frac{\alpha_5 + \alpha_6}{2} (\mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn}) \quad (83) \end{aligned}$$

- Parte antissimétrica:

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ij} - \sigma_{ji}) \Rightarrow$$

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\gamma_1}{2}(\mathbf{nN} - \mathbf{Nn}) + \frac{\gamma_2}{2}(\mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn}), \quad (84)$$

onde $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ e $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$. O tensor $\mathbf{\Gamma}$ também é conhecido como o *torque exercido pelo diretor no fluido*.

Uma vez que temos o tensor de stress devidamente escrito, e suas partes simétrica e antissimétrica, partimos para a análise da produção de entropia neste caso.

5.2. A produção de entropia

Primeiramente, vamos reescrever as equações das partes simétrica e antissimétrica do tensor de stress como segue:

$$\Gamma_{ij} = L_{ijkl}^{11} W_{kl} + L_{ijkl}^{12} A_{kl} \quad (85-a)$$

$$\Pi_{ij} = L_{ijkl}^{21} W_{kl} + L_{ijkl}^{22} A_{kl} \quad (85-b)$$

sendo

$$L_{ijkl}^{11} = -\frac{(\alpha_2 - \alpha_3)}{2} (n_i \delta_{lj} - n_j \delta_{li}) n_k$$

$$L_{ijkl}^{12} = -\frac{(\alpha_6 - \alpha_5)}{2} (n_i n_k \delta_{lj} - n_j n_l \delta_{ki})$$

$$L_{ijkl}^{21} = -\frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{2} (n_i n_k \delta_{lj} - n_j n_l \delta_{ki})$$

$$L_{ijkl}^{22} = \frac{1}{2} [2\alpha_1 n_i n_j n_k n_l + 2\alpha_4 \delta_{ki} \delta_{lj} + (\alpha_6 + \alpha_5) (n_i \delta_{lj} + n_j \delta_{li}) n_k]$$

A produção de entropia, neste caso, é dada pela relação

$$T\dot{S} = \boldsymbol{\sigma} : \text{grad } \mathbf{v} + \mathbf{\Gamma} \cdot \boldsymbol{\Omega} \quad (86)$$

com $\mathbf{\Omega}$ como o tensor antissimétrico

$$(\mathbf{\Omega})_{\alpha\beta} = -(\mathbf{\Omega})_{\beta\alpha}.$$

Podemos dividir $grad \mathbf{v}$ em duas partes: uma simétrica (A_{ij}) e outra antissimétrica (W_{ij}). Com isso, a equação (86) poderá ser reescrita sob a forma

$$T\dot{S} = \mathbf{\Pi} : \mathbf{A} + \mathbf{\Gamma} : (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}). \quad (87)$$

Nessa equação aparecem duas forças termodinâmicas independentes, \mathbf{A} e $(\mathbf{\Omega} - \mathbf{W})$, e os dois fluxos conjugados, $\mathbf{\Pi}$ e $\mathbf{\Gamma}$. Agora, temos de expressar esses fluxos como formas lineares nas forças. Para tal, fazemos

$$N = (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) \times \mathbf{n} = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) = -(\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) \cdot \mathbf{n}$$

que nos possibilita reescrever as equações (83) e (84) sob a forma

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi} = & \alpha_1(\mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n})\mathbf{nn} + \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}\right)[\mathbf{nn} \cdot (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) - (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) \cdot \mathbf{nn}] + \alpha_4\mathbf{A} + \\ & + \left(\frac{\alpha_5 + \alpha_6}{2}\right)(\mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn}) \end{aligned} \quad (88)$$

e

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\gamma_1}{2}[\mathbf{nn} \cdot (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) + (\mathbf{\Omega} - \mathbf{W}) \cdot \mathbf{nn}] + \frac{\gamma_2}{2}(\mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn}) \quad (89)$$

Analisando, então, as equações acima, observamos ser verdadeiras as igualdades apresentadas mais acima: $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ e $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$. Parodi mostrou, então, que essas duas relações são iguais, uma à outra. Vejamos, a seguir, a demonstração dessa igualdade, e como as relações de Onsager conduzem a ela.

5.3. As relações de Onsager e a relação de Parodi

A análise que nos conduz às relações de Parodi são provenientes do raciocínio empregado no estudo das relações recíprocas de Onsager e, além disso, necessita inteiramente da essência dessas reciprocidades.

Reescrevendo as equações fenomenológicas (18) de forma mais conveniente para esta análise, temos

$$J_{ij}^{\alpha} = \sum_{kl\alpha\beta} L_{ijkl}^{\alpha\beta} X_{kl}^{\beta}, \quad (90)$$

que fornecem o conjunto de equações

$$J_{ij}^1 = L_{ijkl}^{11} X_{kl}^1 + L_{ijkl}^{12} X_{kl}^2 \quad (91-a)$$

$$J_{ij}^2 = L_{ijkl}^{21} X_{kl}^1 + L_{ijkl}^{22} X_{kl}^2. \quad (91-b)$$

Pelas relações recíprocas de Onsager, temos que

$$L_{ijkl}^{\alpha\beta} = L_{ijkl}^{\beta\alpha}.$$

Se compararmos os tensores $\mathbf{\Pi}, \mathbf{\Gamma}, \mathbf{A}$ e $(\mathbf{\Omega} - \mathbf{W})$ às quantidades J^1, J^2, X^1 e X^2 obteremos exatamente as relações (85). Além disso, obtemos as seguintes formas para L_{ijkl}^{12} e L_{ijkl}^{21} :

$$L_{ijkl}^{12} = \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \right) (n_i n_k \delta_{jl} - n_j n_l \delta_{ik})$$

$$L_{ijkl}^{21} = \frac{\gamma_2}{2} (n_i n_k \delta_{jl} - n_j n_l \delta_{ik}).$$

Assim, fica fácil ver que $\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3$. Entretanto, como mostrado acima, temos $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$. Dessa forma, obtemos a relação de Parodi, onde

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5. \quad (92)$$

Toda essa análise nos conduz a uma simplificação na quantidade dos coeficientes de Leslie. Nas equações (81) encontramos seis coeficientes e, agora, com as relações de Parodi, reduzimos essa quantidade para cinco, após definir

$$\beta \equiv \alpha_5 + \alpha_6,$$

que serão: $\alpha_1, \alpha_4, \gamma_1, \gamma_2$ e β . Então, depois de reescrevermos as partes simétrica e antissimétrica do tensor de stress com esses novos coeficientes, podemos reescrever, finalmente, a produção de entropia para o nosso caso como sendo

$$T\dot{S} = \alpha_4|\mathbf{A}|^2 + \beta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{A})^2 + \alpha_1(\mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n})^2 + 2\gamma_2\mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{N} + \gamma_1|\mathbf{N}|^2. \quad (93)$$

Enfim, o objetivo do estudo da relação de Parodi foi entender não só a análise feita por ele, mas também a necessidade de se combinar os coeficientes de Leslie, uma vez que não há interpretação individual para os mesmos. Assim como o estudo e a aplicação dos coeficientes de Miesowicz são mais claros do que dos coeficientes de Leslie, a relação de Parodi traz também uma simplificação no estudo da viscosidade e do cisalhamento nos fluidos.

6. Referências

- [1] PARODI, O., *Stress Tensor For a Nematic Liquid Crystal*, J. Phys., **31**, 581, 1970.
- [2] ONSAGER, L. *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*, Phys. Rev., **37**, 450, 1931.
- [3] MORENO, R. Z., TREVISAN, O.V., *Modelagem de fenômenos acoplados em meios porosos*, XV COBEM, Águas de Lindóia, SP. 1999.
- [4] LIFSHITZ, M., PITAEVSKII, *Physical Kinetics*, Nauka, Moscow, 1979.
- [5] DE GROOT, S. R., MAZUR, P., *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover, New York, 1984.
- [6] INGLE, S. E., HORNE, F. H., *The Dufour Effect*, J. Chem. Phys., **59**, 11, 1973.
- [7] LUIKOV, A. V., MIKHAILOV, YU, A., *Theory of Energy and Mass Transfer*, Pergamon Press. Oxford, 392, 1965.
- [8] PHILIP, J. R., DE VRIES, D. A. *Moisture movement in porous materials under temperature gradients*, Trans. Amer. Geophys. Unin., **38**, 222-232, 1957.

Apêndice

Dedução da equação (29)

O postulado II da teoria de flutuações traz que:

Existe uma função de parâmetros extensivos instantâneos de um sistema qualquer, $\hat{S} = \hat{S}(\hat{X}_0, \hat{X}_1, \dots)$, conhecida como entropia instantânea, que tem a seguinte propriedade: a probabilidade $W d\hat{X}_0, \dots, d\hat{X}_n$ que os parâmetros extensivos instantâneos de um sistema estejam na distância $d\hat{X}_0, \dots, d\hat{X}_n$, para um sistema em contato com o reservatório correspondente, é dada por

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k} (\hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{X}_k - S[F_0 \dots F_n]), \quad (\text{i})$$

onde k é a constante de Boltzmann, \hat{S} é a entropia instantânea do sistema, F_k é o parâmetro intensivo do reservatório, $S[F_0 \dots F_n]$ é o valor máximo de $\hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{X}_k$ e Ω_0 é a constante de normalização.

Para flutuações espontâneas, reescrevemos (i) na forma

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k} (\delta \hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \delta \hat{S}_k). \quad (\text{ii})$$

Se os termos $\hat{S} - \sum_{k=0}^n F_k \hat{S}_k$ forem iguais ao valor máximo $S[F_0 \dots F_n]$, teremos, após combiná-los à equação (ii),

$$W \delta \hat{\mathcal{F}}_i = k \frac{\partial W}{\partial \delta \hat{X}_i}. \quad (\text{iii})$$

Agora, considerando o valor médio apresentado na equação (29), podemos escrever

$$\langle \delta \hat{X}_j \delta \hat{\mathcal{F}}_i \rangle = \int \delta \hat{X}_j \delta \hat{\mathcal{F}}_i W d\hat{X}_0 \dots d\hat{X}_n = k \int \delta \hat{X}_j \frac{\partial W}{\partial \delta \hat{X}_i} d\delta \hat{X}_0 \dots d\delta \hat{X}_n. \quad (\text{iv})$$

Se $i \neq j$, a integral sobre $d\delta\hat{\chi}_i$ se anula em ambos os limites. Se $i = j$, integramos por partes para, imediatamente, obter a relação (29)