Entropia e produção de entropia

- Podemos caracterizar processos estocásticos pelas médias

Ex. Energia

$$U(t) = \langle E_n \rangle = \sum_n E_n P_n(t)$$

onde E_n é a energia do estado n.

- Entropia (não média) é definida por

$$S(t) = -k \sum_n P_n(t) \ln P_n(t)$$

k: const. de Boltzmann

Vamos analisar a evolução temporal.

$$\frac{dU}{dt} = \sum_n E_n \frac{dP_n}{dt}$$

eq. mestra

→ No estado estacionário

$\frac{dU}{dt} = 0$, devemos ter a função de estado constante

Em termos da eq. mestra.

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{n,m} E_n \left[W_{nm} P_m - W_{mn} P_n \right]$$

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{mn} (E_n - E_m) W_{nm} P_m$$

ex: 2 estados. $\sum_{nm} E_n \underbrace{(W_{nm} P_m - W_{mn} P_n)}$

se $m = n \Rightarrow$ termo se anula

$$= E_1 (W_{12} P_2 - W_{21} P_1)$$
$$+ E_2 (W_{21} P_1 - W_{12} P_2)$$
$$= (E_1 - E_2) W_{12} P_2 + (E_2 - E_1) W_{21} P_1$$
$$= \sum_{nm} (E_n - E_m) W_{nm} P_m \quad \text{ok}$$

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{mn} (E_n - E_m) w_{nm} P_m$$

→ Como a energia de um sistema se conserva, variação é apenas devido a fluxos, de modo que

$$\frac{dU}{dt} = -\Phi_E \,, \quad \text{onde}$$

$$\Phi_E = \sum_{mn} (E_n - E_m) w_{mn} P_n$$ é o fluxo

de energia do sistema para o ambiente.

$\Rightarrow$ Para a entropia

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt}\left[-k\sum_n P_n(t)\ln P_n(t)\right]$$

$$= -k\sum_n\left[\frac{dP_n}{dt}\ln P_n + P_n\cdot\frac{1}{P_n}\frac{dP_n}{dt}\right]$$

$$= -k\sum_n \frac{dP_n}{dt}\ln P_n - k\cancel{\sum_n \frac{dP_n}{dt}} \rightarrow 0$$

$\vec{P}_n(t)$ é normalizada.

$$\frac{dS}{dt} = -k\sum_n \ln P_n(t)\,\frac{dP_n(t)}{dt}$$

↑ eq. mestra

, se estou em estado estacionário,

$$\frac{dS}{dt} = 0$$

Da eq. mestra:

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{nm} \ln P_n \left[W_{nm} P_m - W_{mn} P_n \right]$$

análogo ao caso da energia

$$= -k \sum_{nm} \left(\ln P_n - \ln P_m \right) W_{nm} P_m$$

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{nm} W_{nm} P_m \ln \frac{P_n}{P_m}$$

- Ao contrário de energia, entropia NÃO se conserva: variação pode ser devida a fluxos, mas também à PRODUÇÃO de entropia.

Portanto

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \phi$$

Π : produção

ϕ : fluxo do sistema para o ambiente

A taxa de produção deve obedecer

1) ser positiva ou nula

2) deve se anular no equilíbrio.

→ o equilíbrio é o estado em fluxos que obedece a reversibilidade microscópica.

$$W_{mn} P_n = W_{nm} P_m$$

para todos pares n e m de estados.

Uma função que satisfaz a estas condições é

$$\Pi = k \sum_{nm}' W_{mn} P_n \ln \frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m}$$

$\ln ab = \ln a + \ln b$

$\ln \frac{a}{b} = \ln a - \ln b$

com

$$\phi = k \sum_{nm} W_{mn} P_n \ln \frac{W_{mn}}{W_{nm}}$$

De fato:

$$\Pi - \phi = k \sum_{nm} W_{mn} P_n \left[\ln \frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m} - \ln \frac{W_{mn}}{W_{nm}} \right]$$

$$= k \sum_{nm} W_{mn} P_n \ln \frac{P_n}{P_m}$$

$$= -k \sum_{nm} W_{mn} P_n \ln \frac{P_m}{P_n} = \frac{dS}{dt}$$

$$\Pi = k \sum_{nm}' W_{mn} P_n \ln \frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m}$$

Para ver que Π obedece às propriedades, escrevemos.

$$\Pi = \frac{k}{2} \sum_{nm}' \left[W_{mn} P_n - W_{nm} P_m \right] \ln \frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m}$$

Cada termo é da forma

$$(x-y) \ln\left(\frac{x}{y}\right)$$

- $x \geq y$: $x - y \geq 0$ e $\ln(x/y) \geq 0$
- $x < y$: $x - y < 0$ e $\ln(x/y) < 0$

de 2 estados

$$k \sum_{nm}' W_{mn} P_n \ln \frac{W_{mn} P_n}{\underbrace{W_{nm} P_m}_{\text{si } n=m \,\to\, \text{término anular}}}$$

$$= W_{12} P_2 \ln \frac{W_{12} P_2}{W_{21} P_1} + W_{21} P_1 \ln \frac{W_{21} P_1}{W_{12} P_2}$$

$$= W_{12} P_2 \ln \frac{W_{12} P_2}{W_{21} P_1} - W_{21} P_1 \ln \frac{W_{12} P_2}{W_{21} P_1}$$

$$= \left(W_{12} P_2 - W_{21} P_1\right) \ln \frac{W_{12} P_2}{W_{21} P_1}$$

Por otro lado:

$$\sum_{mn} \left(W_{mn} P_n - W_{nm} P_m\right) \ln \frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m} =$$

$$= (w_{12}P_2 - w_{21}P_1) \ln \frac{w_{12}P_2}{w_{21}P_1} + (w_{21}P_1 - w_{12}P_2) \ln \frac{w_{21}P_2}{w_{12}P_1}$$

$$= (w_{12}P_2 - w_{21}P_1) \ln \frac{w_{12}P_2}{w_{21}P_1} - (w_{21}P_1 - w_{12}P_2) \ln \frac{w_{12}P_1}{w_{21}P_2}$$

$$= \underline{\underline{2}} (w_{12}P_2 - w_{21}P_1) \ln \frac{w_{12}P_2}{w_{21}P_1}$$

$$\Pi = \frac{k}{2} \sum_{mn} \left(w_{mn} P_n - w_{nm} P_m\right) \ln \frac{w_{mn} P_n}{w_{nm} P_m}$$

$$\Phi = \frac{k}{2} \sum_{mn} \left(w_{mn} P_n - w_{nm} P_m\right) \ln \frac{w_{mn}}{w_{nm}} \quad \text{(analogamente)}$$

- Em equilíbrio termodinâmico:

$$w_{mn} P_n = w_{nm} P_m \quad \text{para quaisquer}$$

n e m. Então: $\Pi = \Phi = 0$

- Em um estado estacionário (não-equilíbrio)

$$\sum_m \left[w_{nm} P_m - w_{mn} P_n\right] = 0$$

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi = 0 \Rightarrow \Pi = \Phi$$

Se não é equilíbrio:

$$\Pi = \Phi > 0$$

taxa de produção > 0

Para um sistema em equilíbrio em contato com um reservatório térmico a temperatura T, temos.

$$W_{nm} = A_{nm}\, e^{-(E_n - E_m)/2kT} \quad , \text{ com}$$

$A_{nm} = A_{mn}$. Assim.

$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = \frac{\cancel{A_{nm}}\, e^{-(E_n - E_m)/2kT}}{\cancel{A_{mn}}\, e^{-(E_m - E_n)/2kT}} = e^{-(E_n - E_m)/kT}$$

Neste case

$$e^{+(E_n-E_m)/kT}$$

$$\Phi = k \sum_{mn} W_{mn} P_n \ln\left(\frac{W_{mn}}{W_{nm}}\right)$$

$$= \cancel{k} \frac{1}{kT} \sum_{mn} W_{mn} P_n (E_n - E_m)$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{mn} W_{mn} P_n (E_n - E_m) = \frac{\Phi_E}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{dU}{dt} = -\Phi_E$$

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi = \Pi - \frac{\Phi_E}{T}$$

$$\hookrightarrow \Phi_E = T\Pi - T\frac{dS}{dt}$$

$$\frac{dU}{dt} = -T\Pi + T\frac{dS}{dt}$$

$$\frac{d}{dt}U - T\frac{dS}{dt} = -T\Pi$$

$$\frac{d}{dt}\underbrace{(U - TS)}_{\text{energia libre}} = -T\Pi$$

$$\frac{dF}{dt} = -T\Pi \leq 0$$