

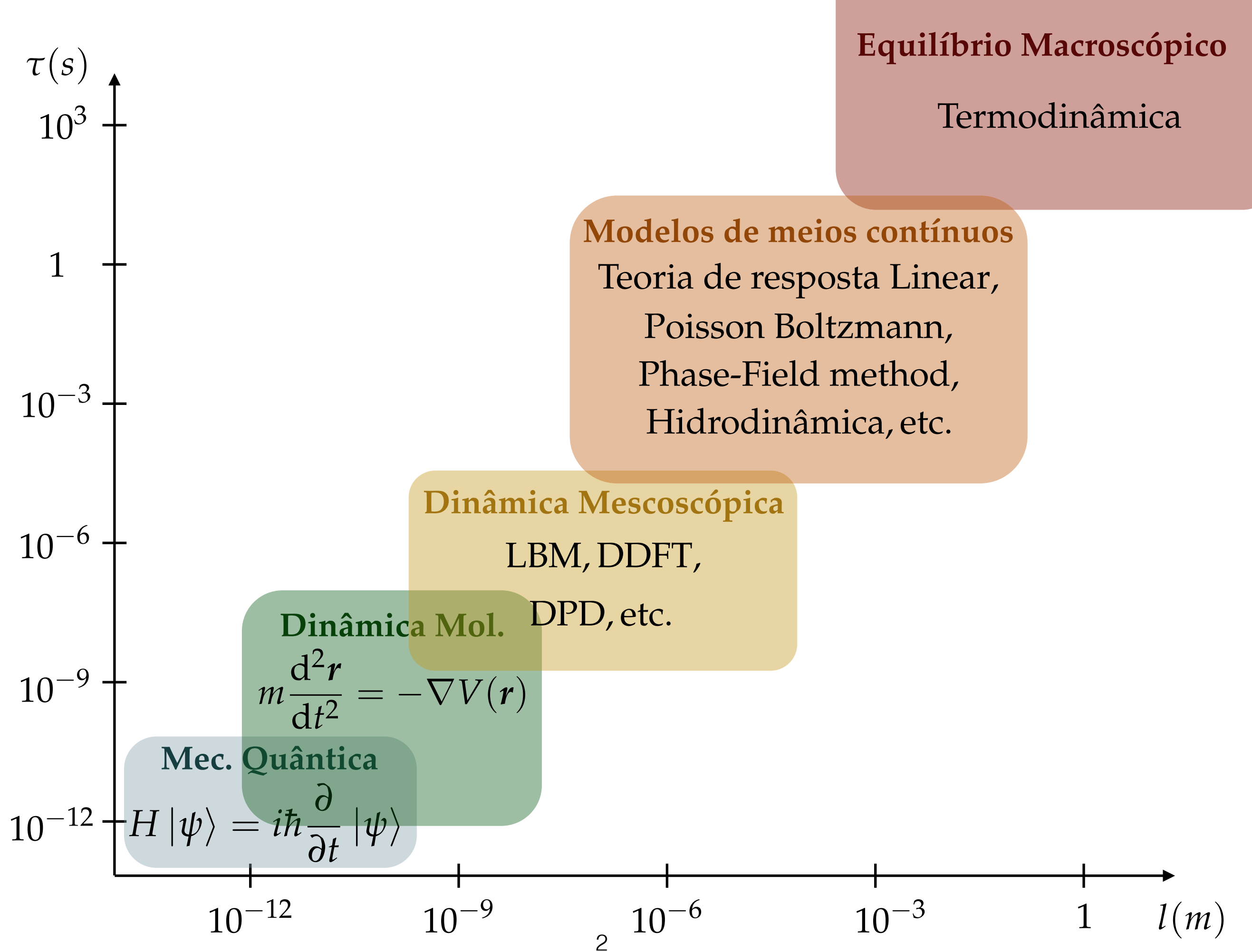


Termodinâmica (Fora) de Equilíbrio

Dr. Elvis do A. Soares
elvis.asoares@gmail.com



Rio de Janeiro, 21 de novembro de 2019



Termodinâmica De Equilíbrio com Campo Magnético

Energia magnética

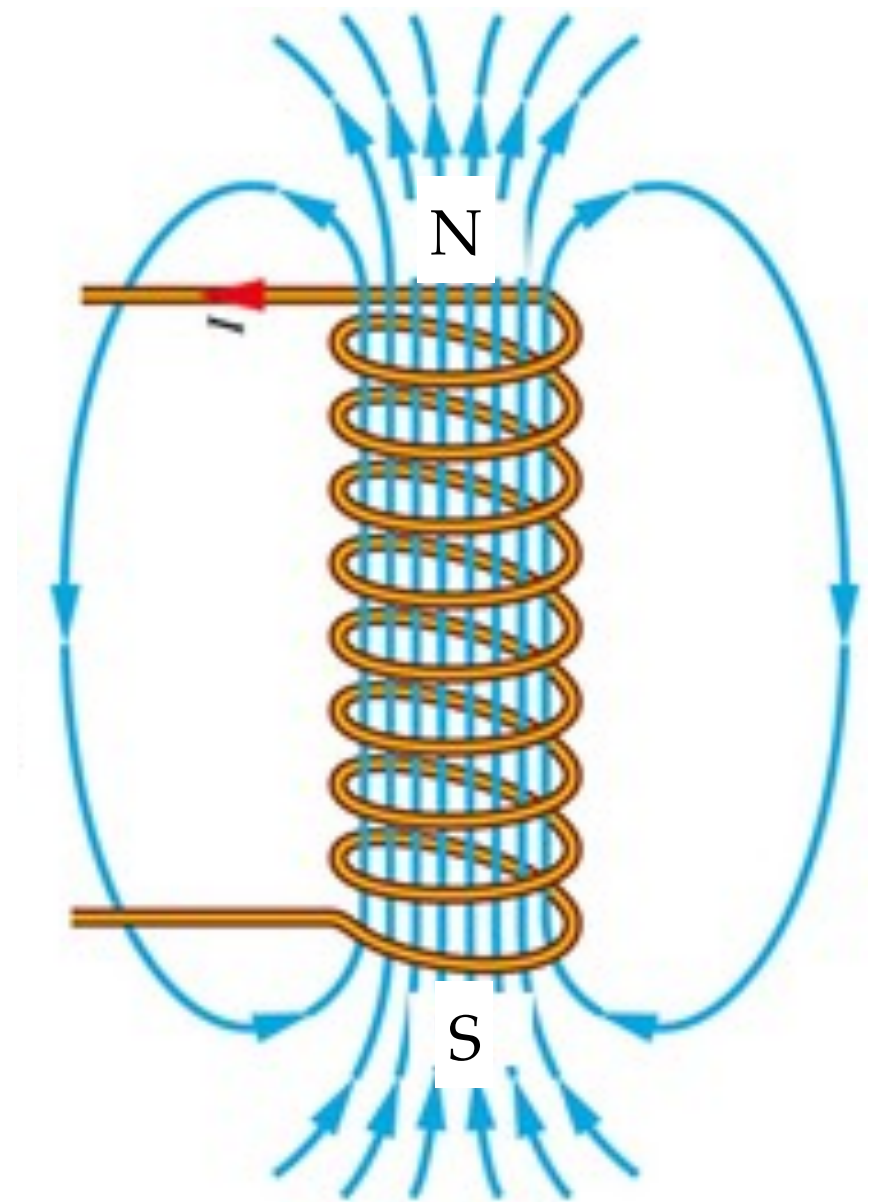
- Energia armazenada no campo magnético

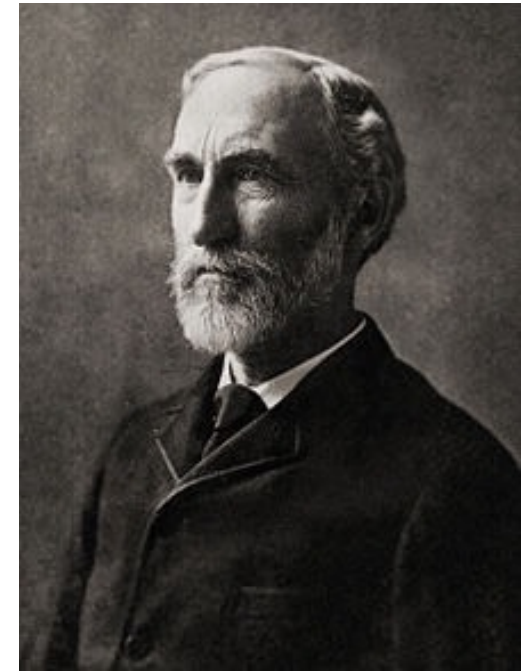
$$U_B = \frac{B^2}{2\mu_0(1 + \chi)} V$$

Suscetibilidade magnética

- Energia interna modificada

$$U^* = U + U_B$$





Energia livre de Gibbs

- Energia livre de Gibbs modificada pelo campo magnético

$$G^*(P, T, \mathbf{B}) = U + PV - TS + U_B$$

- Variação de energia livre

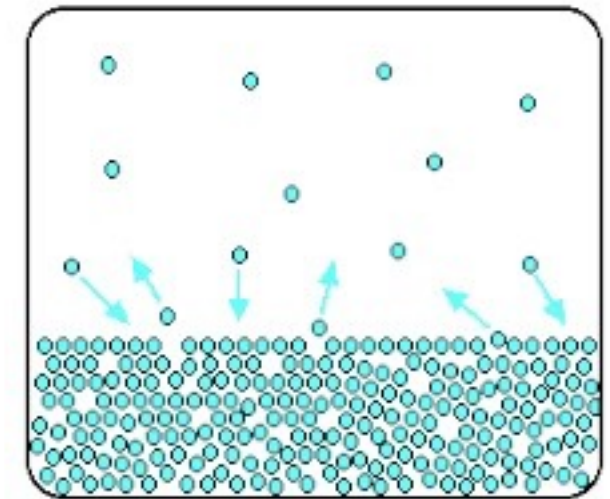
$$dG^* = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i + dU_B$$

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Spontaneous at all T ($\Delta G < 0$)	Spontaneous at high T (when $T\Delta S$ is large)
$\Delta S < 0$	Spontaneous at low T (when $T\Delta S$ is small)	Non-spontaneous at all T ($\Delta G > 0$)

Equilíbrio de Fases

- Variação da energia livre de Gibbs

$$\delta G^* = \sum_{\alpha=2}^N \sum_i \left(\mu_{i(\alpha)}^* - \mu_{i(1)}^* \right) \delta n_{i(\alpha)} = 0$$



- Diferença de potenciais químicos

$$\mu_{i(l)} - \mu_{i(g)} + \left(\frac{\partial \mathcal{U}_{B(l)}}{\partial n_{i(l)}} \right)_{T,P,n_{j \neq i},B}^{(l)} - \left(\frac{\partial \mathcal{U}_{B(l)}}{\partial n_{i(l)}} \right)_{T,P,n_{j \neq i},B}^{(g)} = 0$$

Potenciais químicos magnéticos

Equilíbrio de Fases

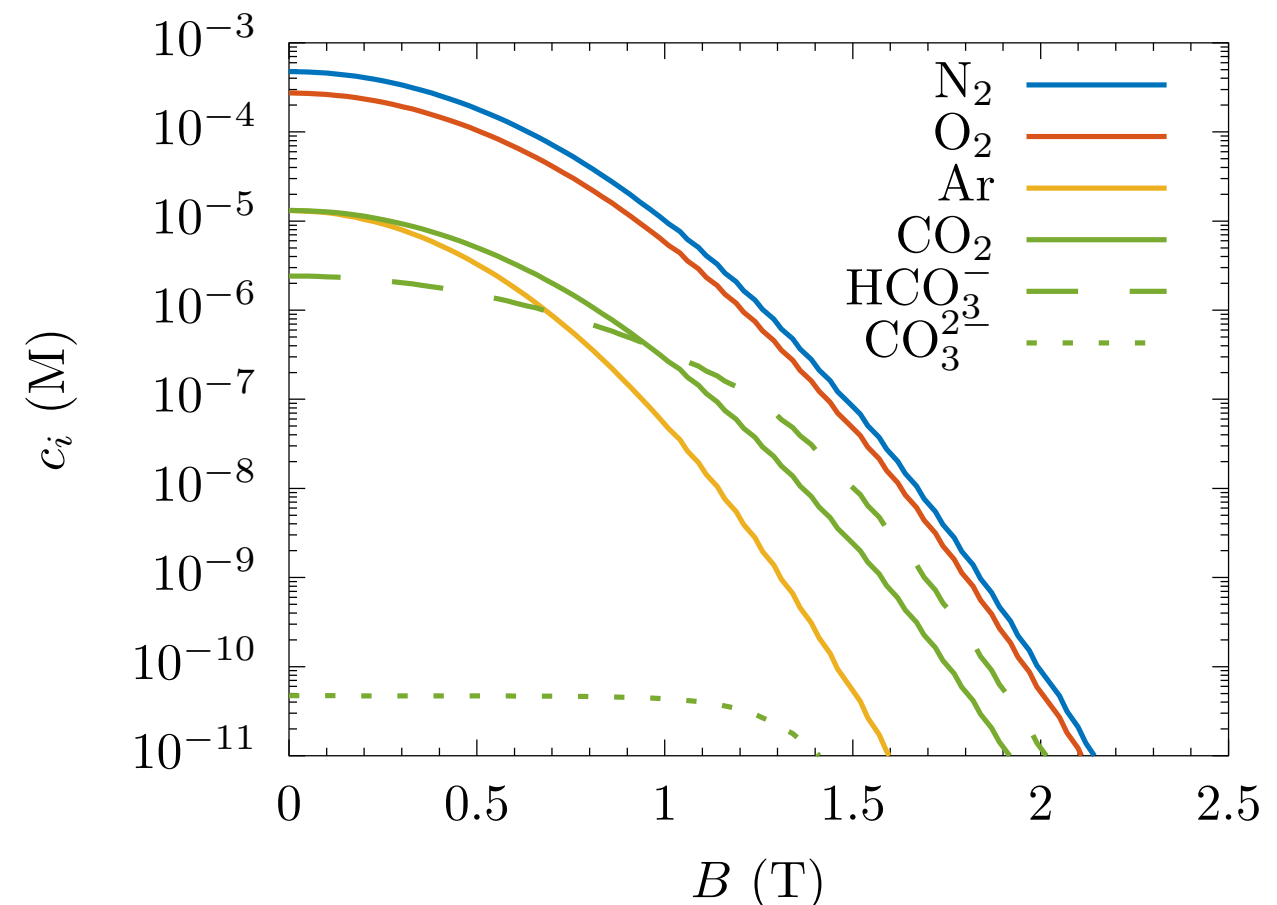
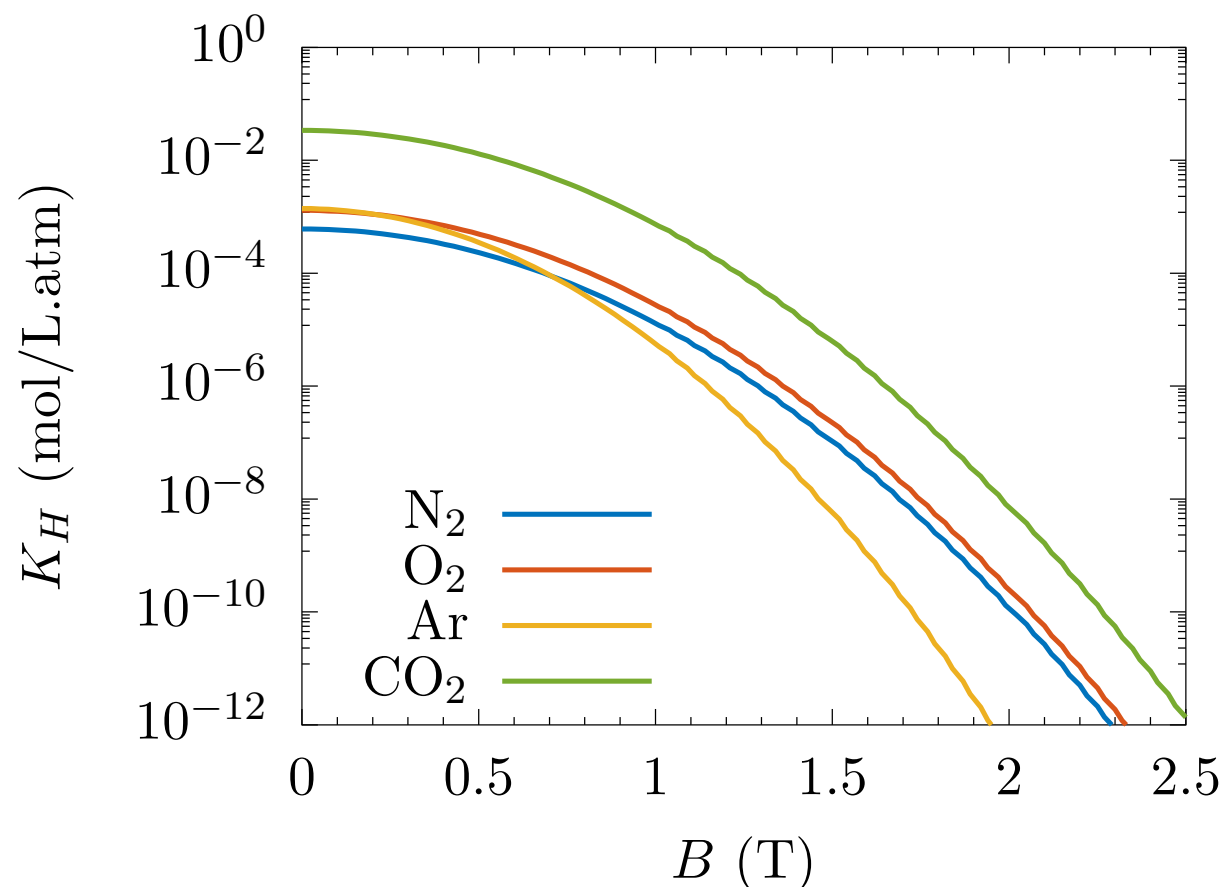
- Lei de Henry modificada

$$\ln K_H = \ln K_H^0 - \left[\tilde{V}_{i(g)} - \tilde{V}_{i(l)} \right] \frac{B^2}{2\mu_0 RT} + \mathcal{O}(\chi)$$

Volume parcial molar

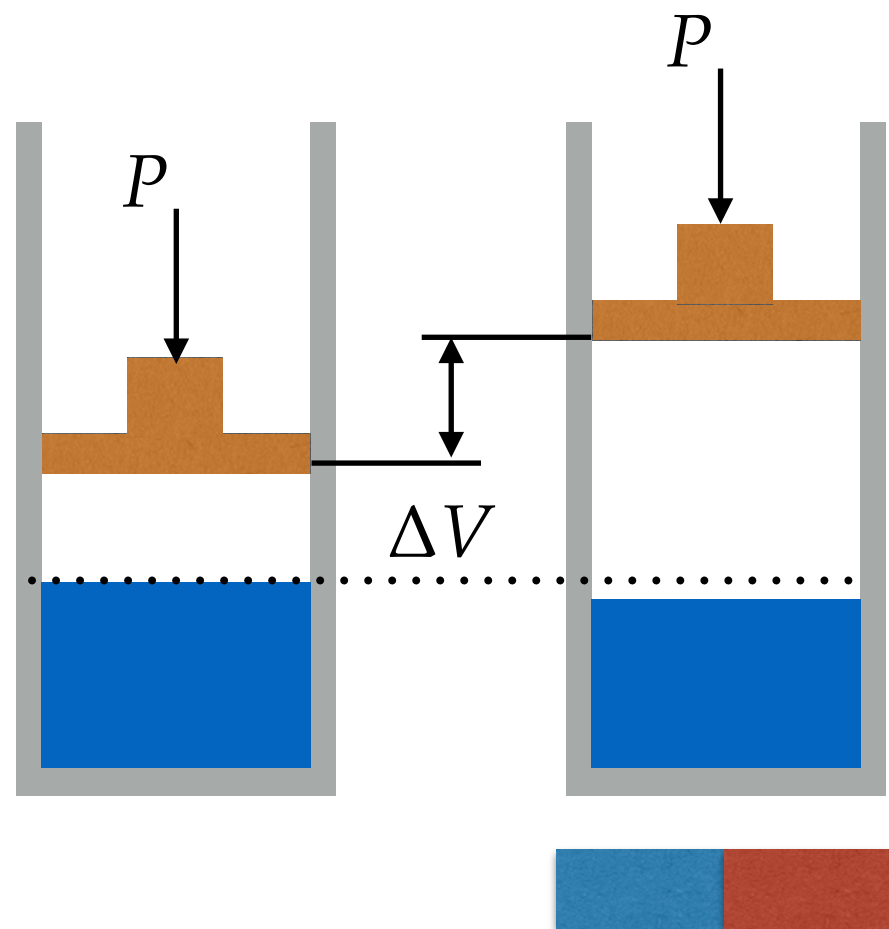
$$\tilde{V}_{(g)} \sim 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$\tilde{V}_{(l)} \sim 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$



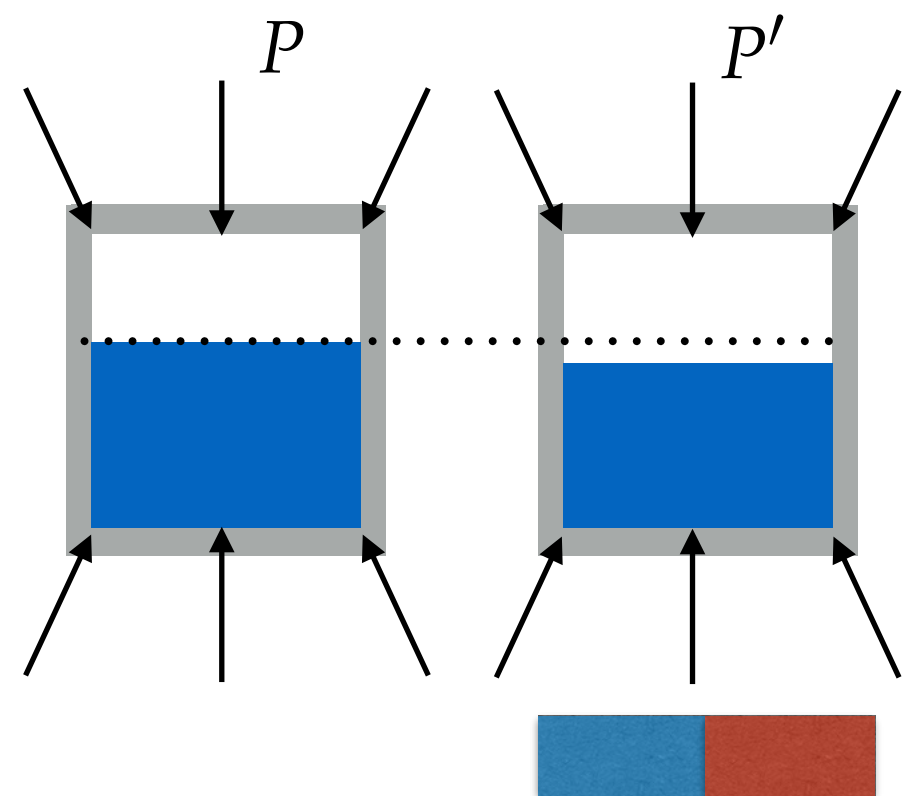
Situações distintas

Pressão fixa



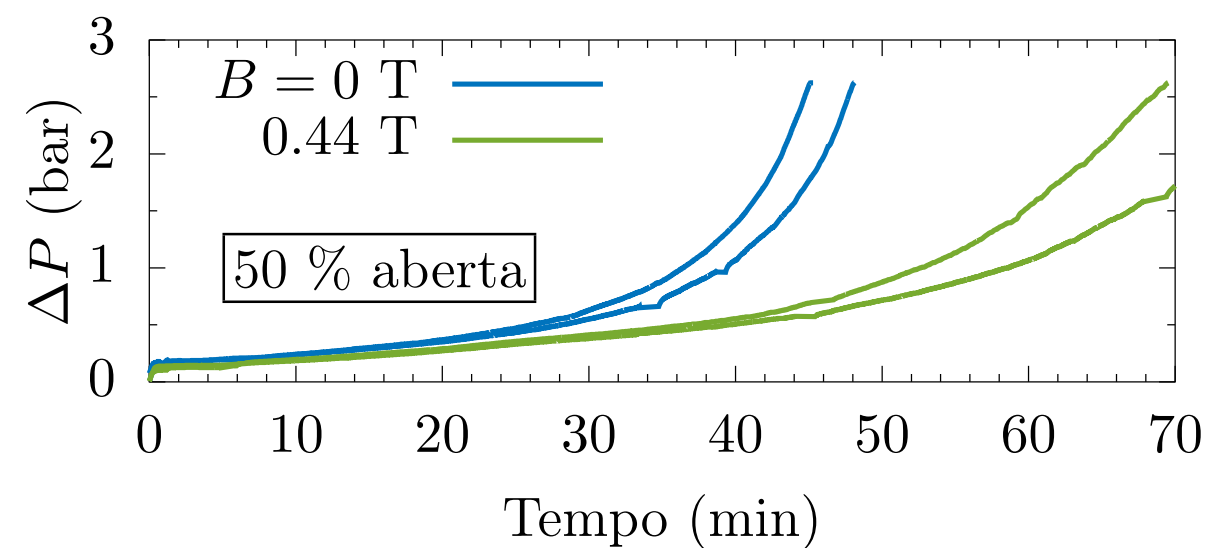
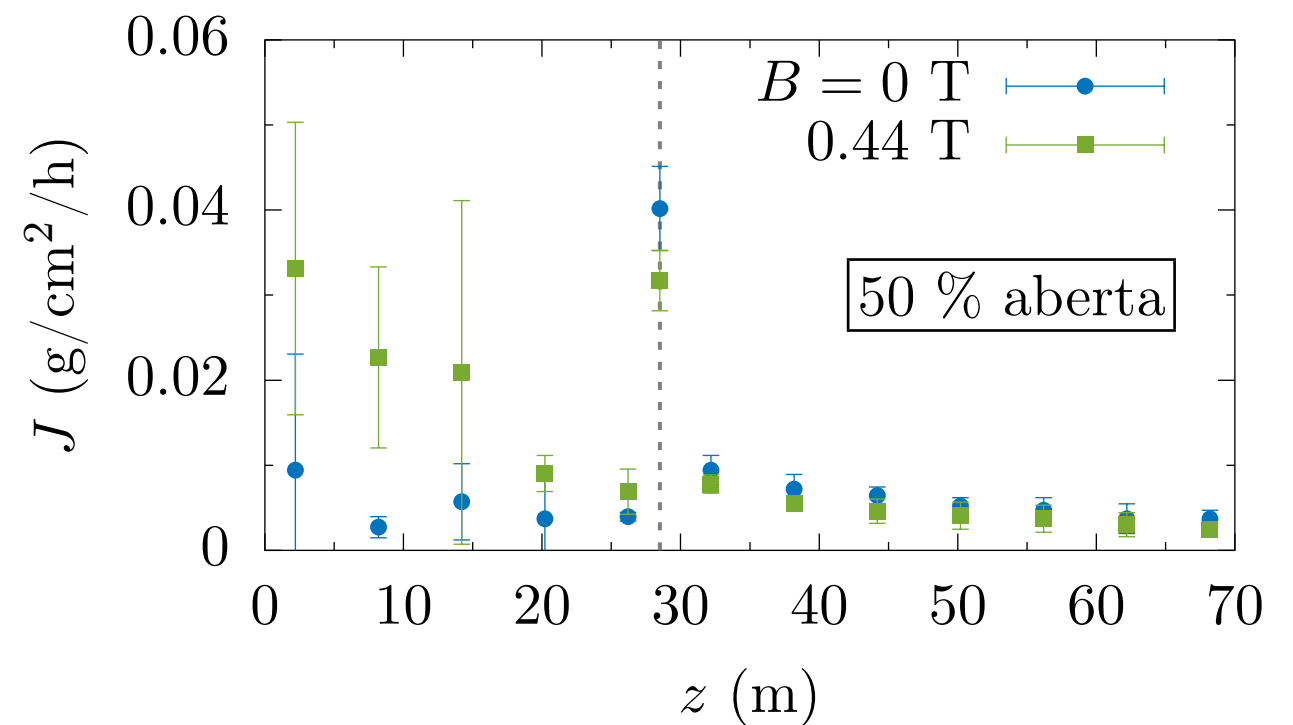
$$G(P, T) \longrightarrow G^*(P, T, B)$$

Volume fixo



$$F(V, T) \longrightarrow F^*(V, T, B)$$

Efeitos na incrustação de CaCO_3



Nucleação de Bolhas

- Energia de formação

$$\Delta G = 4\pi R^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi R^3 g - \frac{4}{3}\pi R^3 b$$

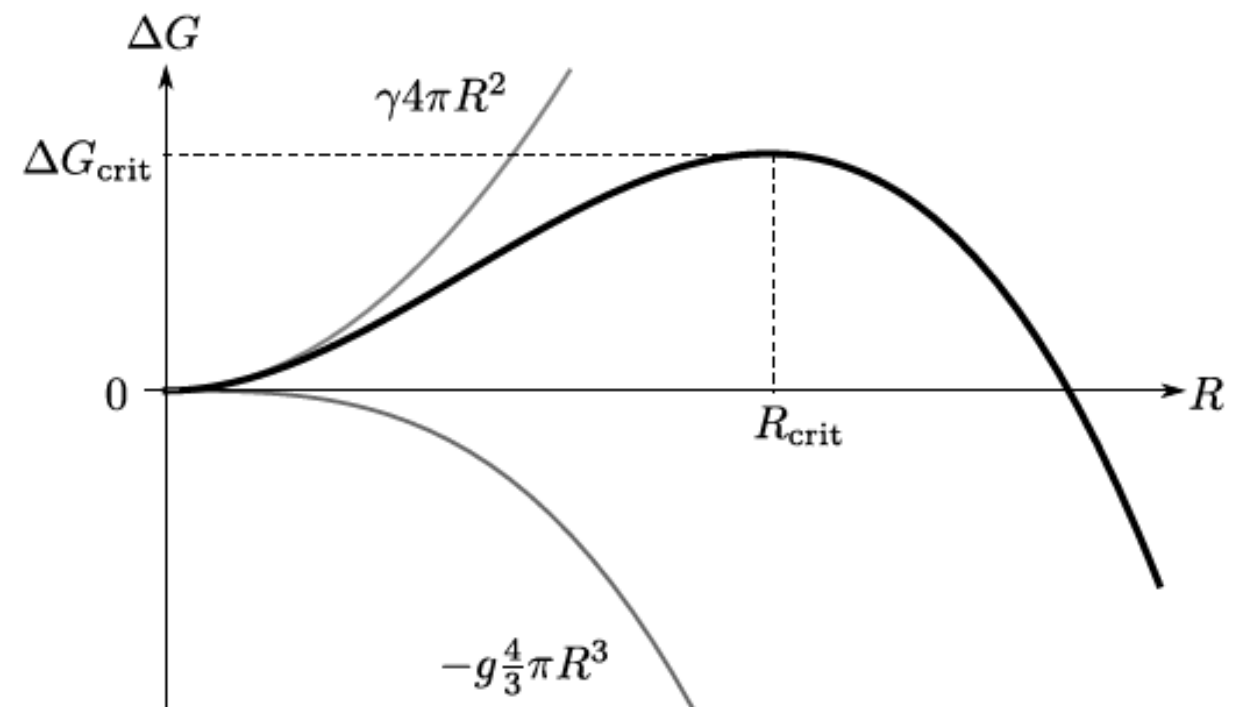
Contribuição magnética

- Condição crítica

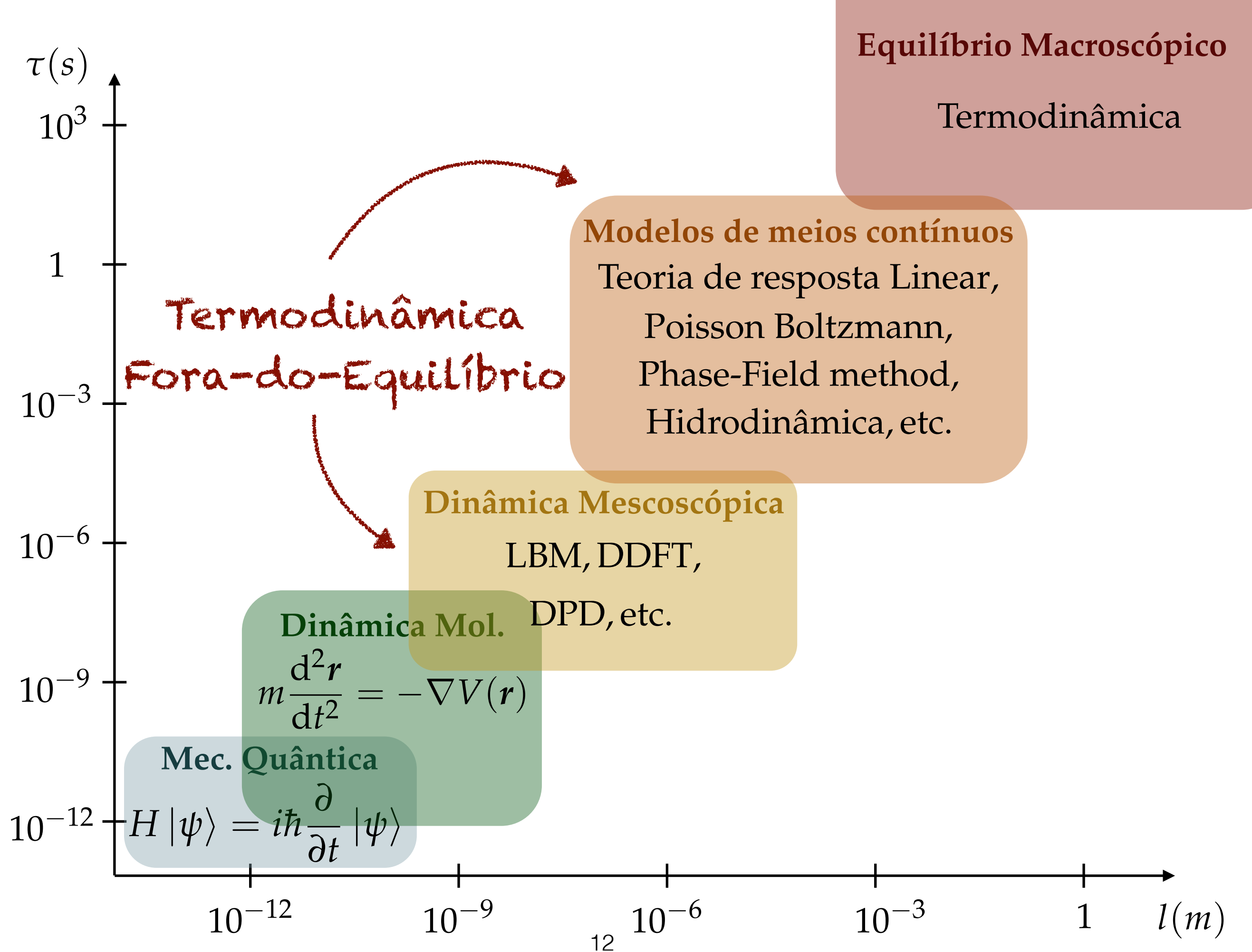
$$R_{\text{crit}} = \frac{2\gamma}{g + b} \text{ e } \Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(g + b)^2}$$

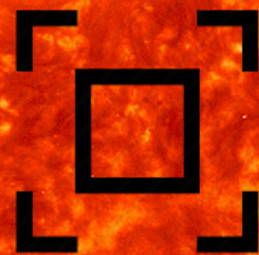
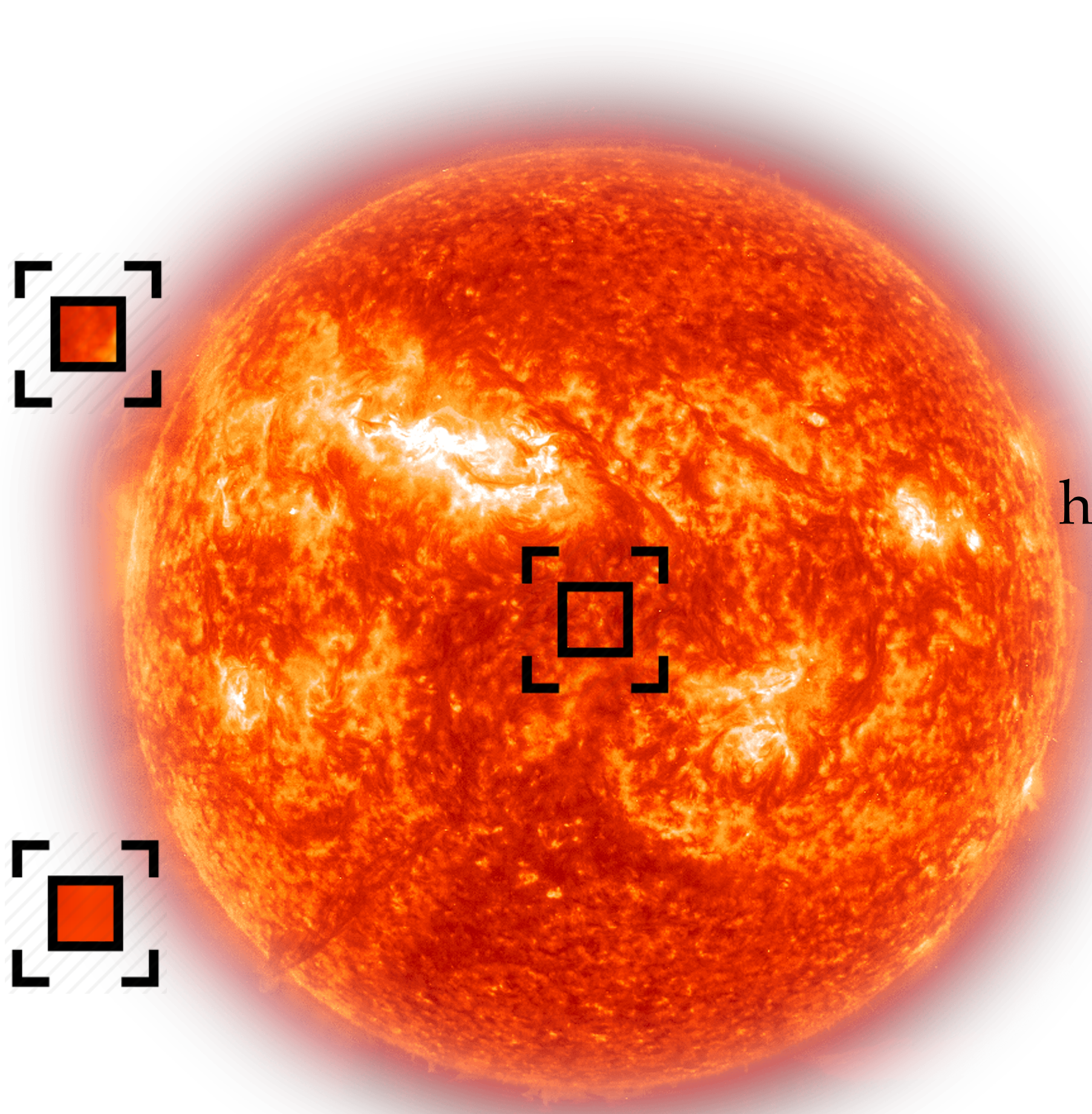
- Taxa de nucleação

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right)$$

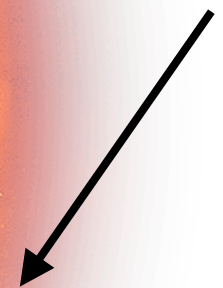


Termodinâmica Fora-de-Equilíbrio





região
homogênea



Equilíbrio Termodinâmico Local

- Condição suficiente:

$$\lambda_{\text{macro}} \gg \lambda_{\text{micro}} \quad \text{e} \quad \tau_{\text{macro}} \gg \tau_{\text{micro}}$$

- Densidades locais

$$u = u(x, t), \quad \rho = \rho(x, t), \quad n_k = n_k(x, t).$$

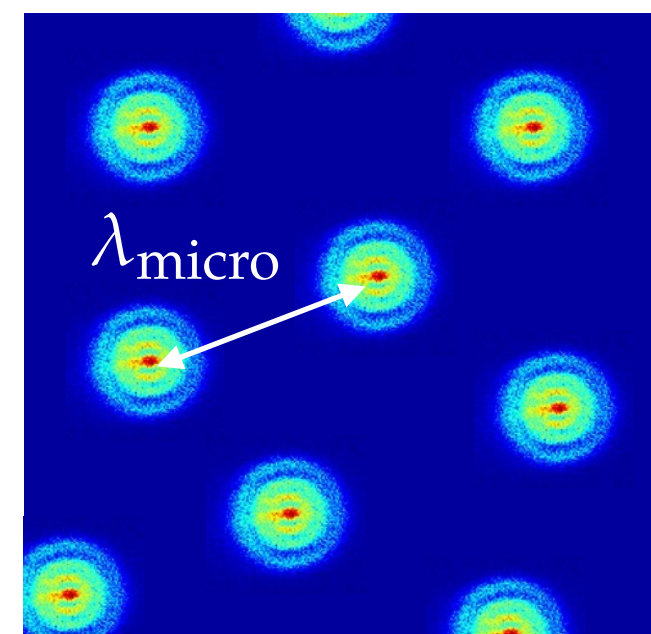
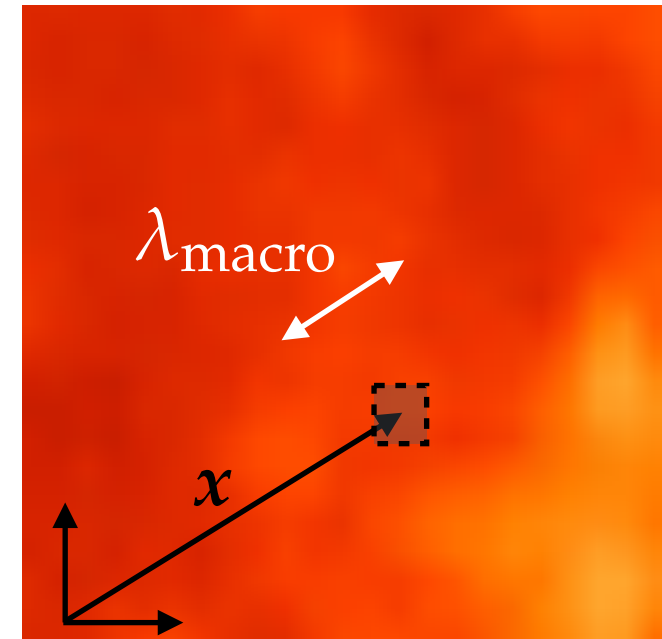
energia
interna

massa

número de
partículas

- Função de estado: entropia

$$s = s(u, \rho, n_k)$$



Relações de Onsager

Lars Onsager



- Balanço de entropia

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot J_s + \sigma$$

- Fonte de entropia por processos irreversíveis

$$\sigma = \sum_i J_i \cdot \nabla X_i \geq 0$$

- Lei fenomenológica linear

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla X_j$$

Lei de Fourier

$$J_q = -\kappa \nabla T$$

Dinâmica dos Fluidos

Leis de Conservação

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot v$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla \cdot P + \rho f$$

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot q - P : \nabla v$$

Produção de entropia

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot J_s + \sigma$$

Termos de fluxos e fontes

$$j_s = \frac{1}{T} \left(q - \sum_{k=1}^n \mu_k j_k \right)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \Pi : \nabla v - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n j_k \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - f_k \right] - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r \Lambda_j A_j$$

condução
de calor

dissipação
viscosa

difusão

reações

Princípio Variacional Para Termodinâmica Fora-do-Equilíbrio

Qual o melhor caminho?

- Lagrangeana

$$L(q, \dot{q}, t) = K - V$$

- Ação é um funcional

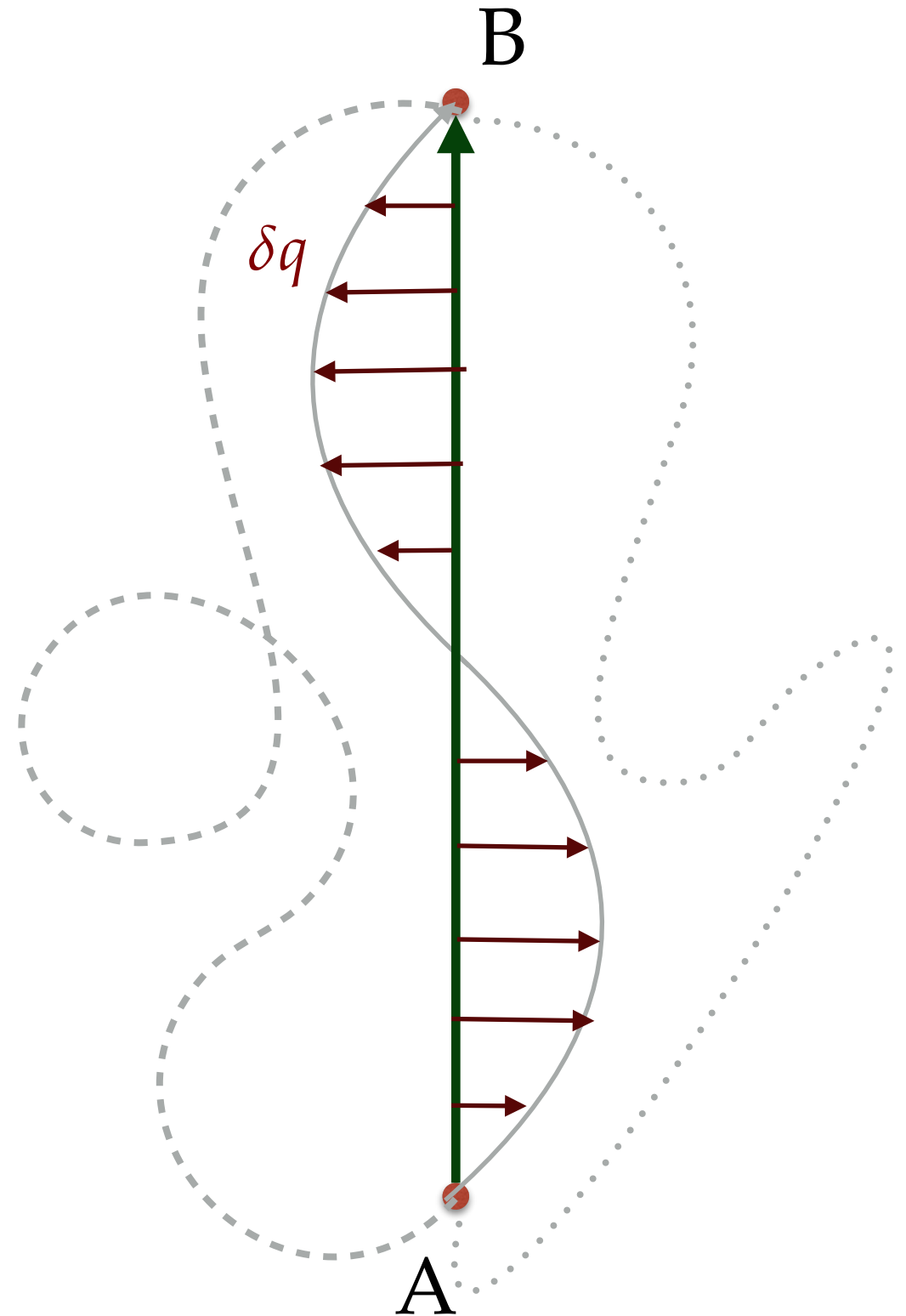
$$\mathcal{I}[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

- Princípio da ação estacionária:

$$\delta \mathcal{I} = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt = 0$$

- **Equação de Euler-Lagrange**

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = 0$$



Mecânica Lagrangeana

Joseph-Louis Lagrange (1736-1813)



- Lagrangeana de partícula

$$L = \frac{m\dot{q}^2}{2} - V(q)$$

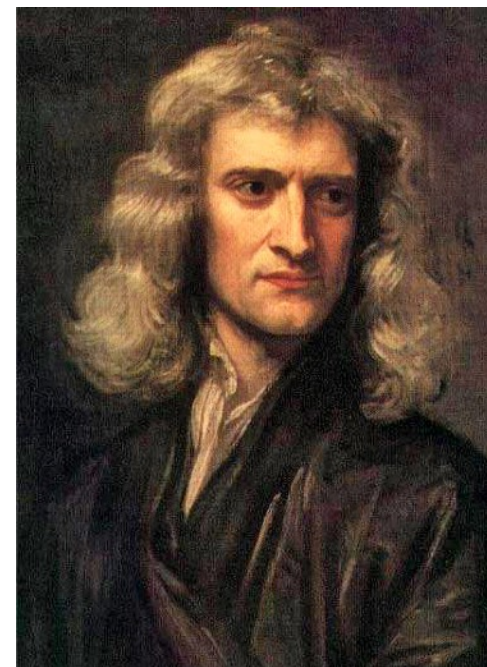
- **Equação de Euler-Lagrange**

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = 0$$



$$m\ddot{q} = -\frac{dV(q)}{dq}$$

Isaac Newton (1643-1727)



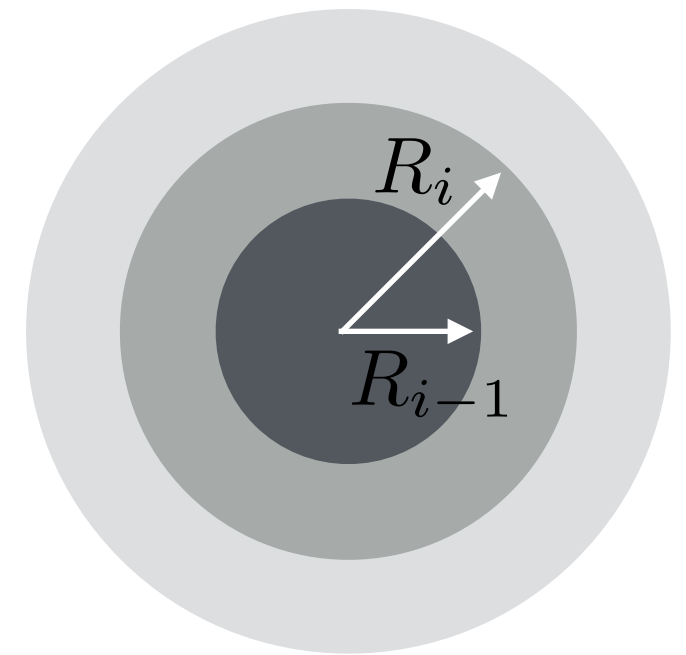
Simulando explosões de estrelas com Lagrangeana

Lagrangeana Efetiva

Effective Lagrangian Description (ELcode)

- Lagrangeana Efetiva

$$\mathcal{L}(\{R_i\}, \{T_i\}, \{\mathbf{X}_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(\underset{\text{cinética}}{\overset{\uparrow}{K^{(i)}}} - \underset{\text{gravitacional}}{\overset{\uparrow}{V_{\text{grav}}^{(i)}}} - \underset{\text{interna}}{\overset{\uparrow}{U^{(i)}}} \right)$$



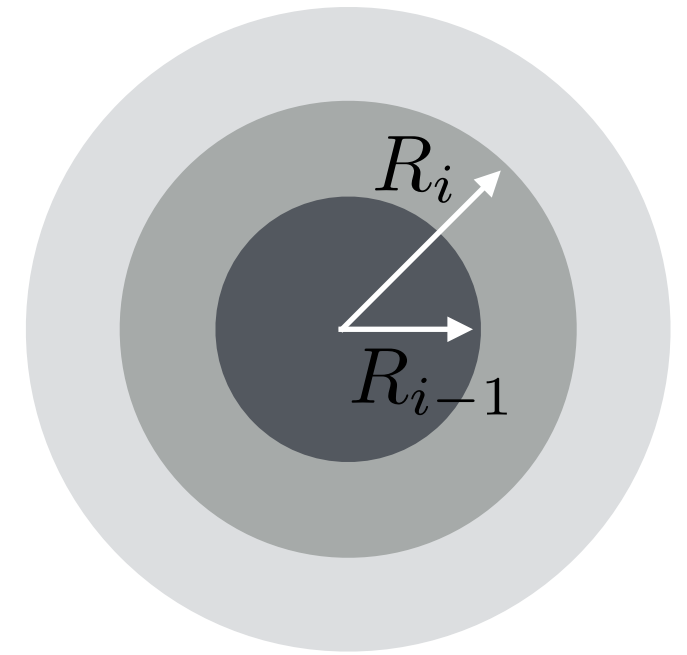
$$m_i = \frac{4\pi}{3} \rho_i \left(R_i^3 - R_{i-1}^3 \right)$$

- Equação de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_i} \quad \Rightarrow \quad \Pi_{ij} \frac{d^2 R_i}{dt^2} = \Theta_{ij} \frac{dR_i}{dt} + F_i^{\text{grav}} + F_i^{\text{pres}}$$

Reduz à equação de Euler quando $N \rightarrow \infty$

Acoplamento com Termodinâmica



- Mecânica

$$\Pi_{ij} \frac{d^2 R_i}{dt^2} = \Theta_{ij} \frac{dR_i}{dt} + F_i^{\text{grav}} + F_i^{\text{pres}}$$

Discretização física

- Termodinâmica

$$T_i \frac{dS_i}{dt} = -q_i \frac{dV_i}{dt} + M_i \epsilon_i - L_i$$

dissipação viscosa (pointing to $-q_i \frac{dV_i}{dt}$)
reações (pointing to $M_i \epsilon_i$)
condução de calor (pointing to $-L_i$)

Discretização numérica

- Reações nucleares

$$\frac{dX_i}{dt} = \Lambda_i$$

Taxa de reações (pointing to Λ_i)

Ingredientes Astrofísicos

- Equação de estado

$$p(\rho, T, X) = p_{\text{rad}} + p_{\text{ion}} + p_{\text{ele}} + p_{\text{pos}}$$

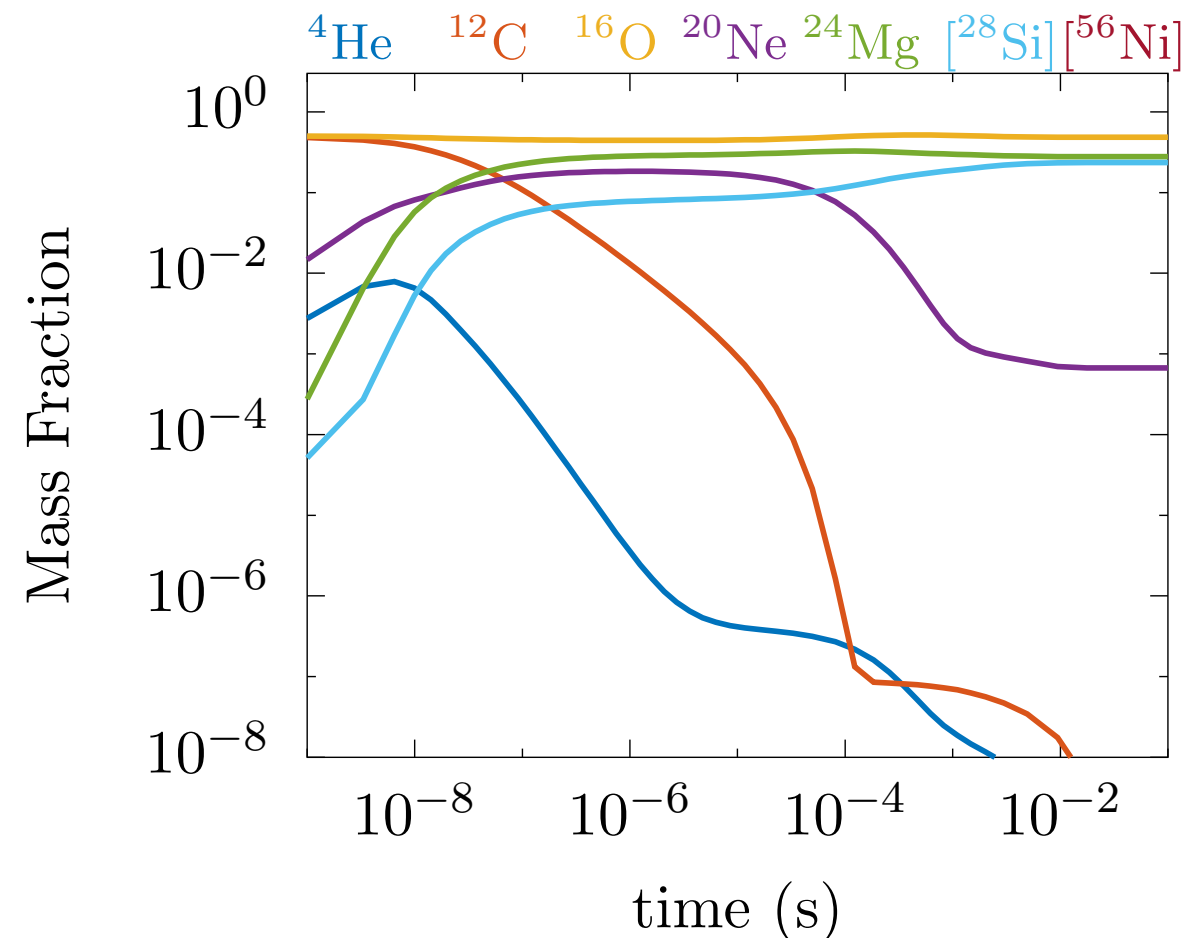
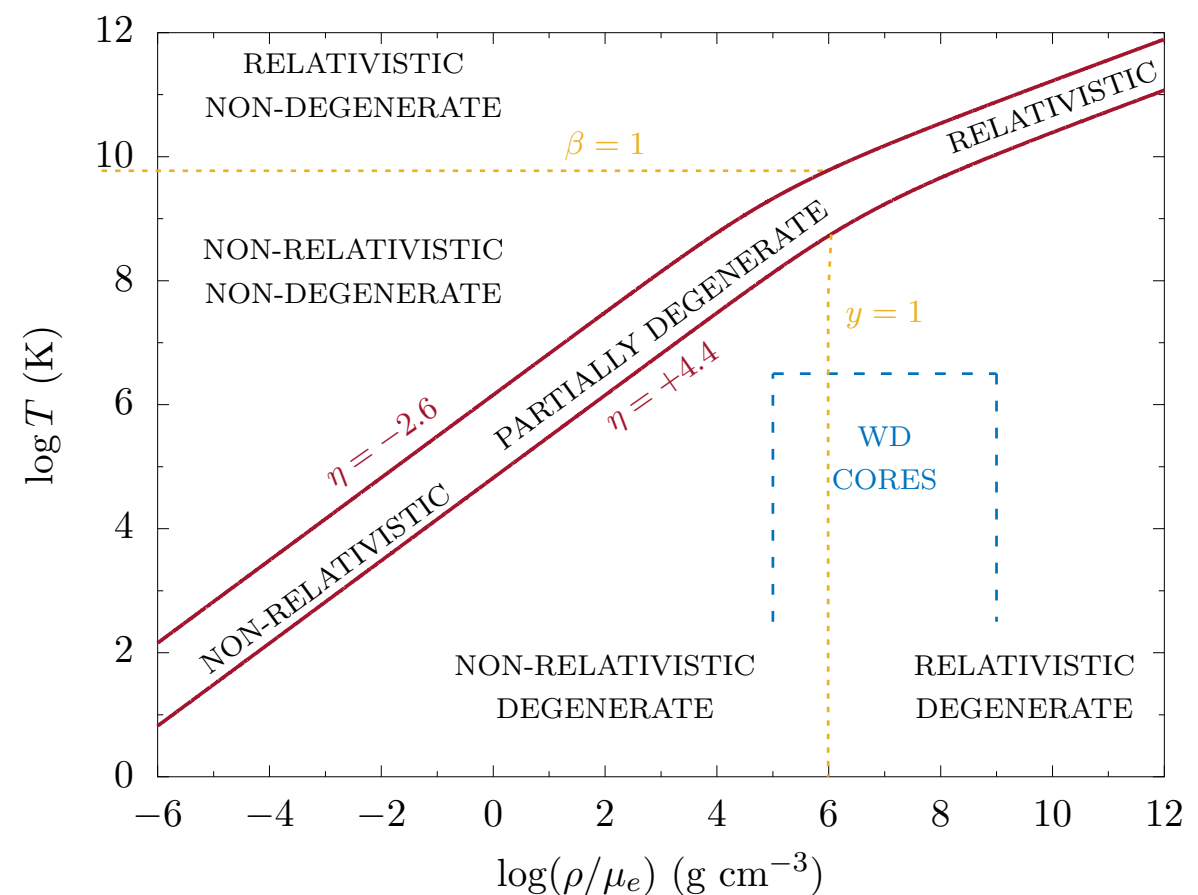
- Opacidade

$$\kappa(\rho, T, X) = \left(\kappa_{\text{rad}}^{-1} + \kappa_{\text{cond}}^{-1} \right)^{-1}$$

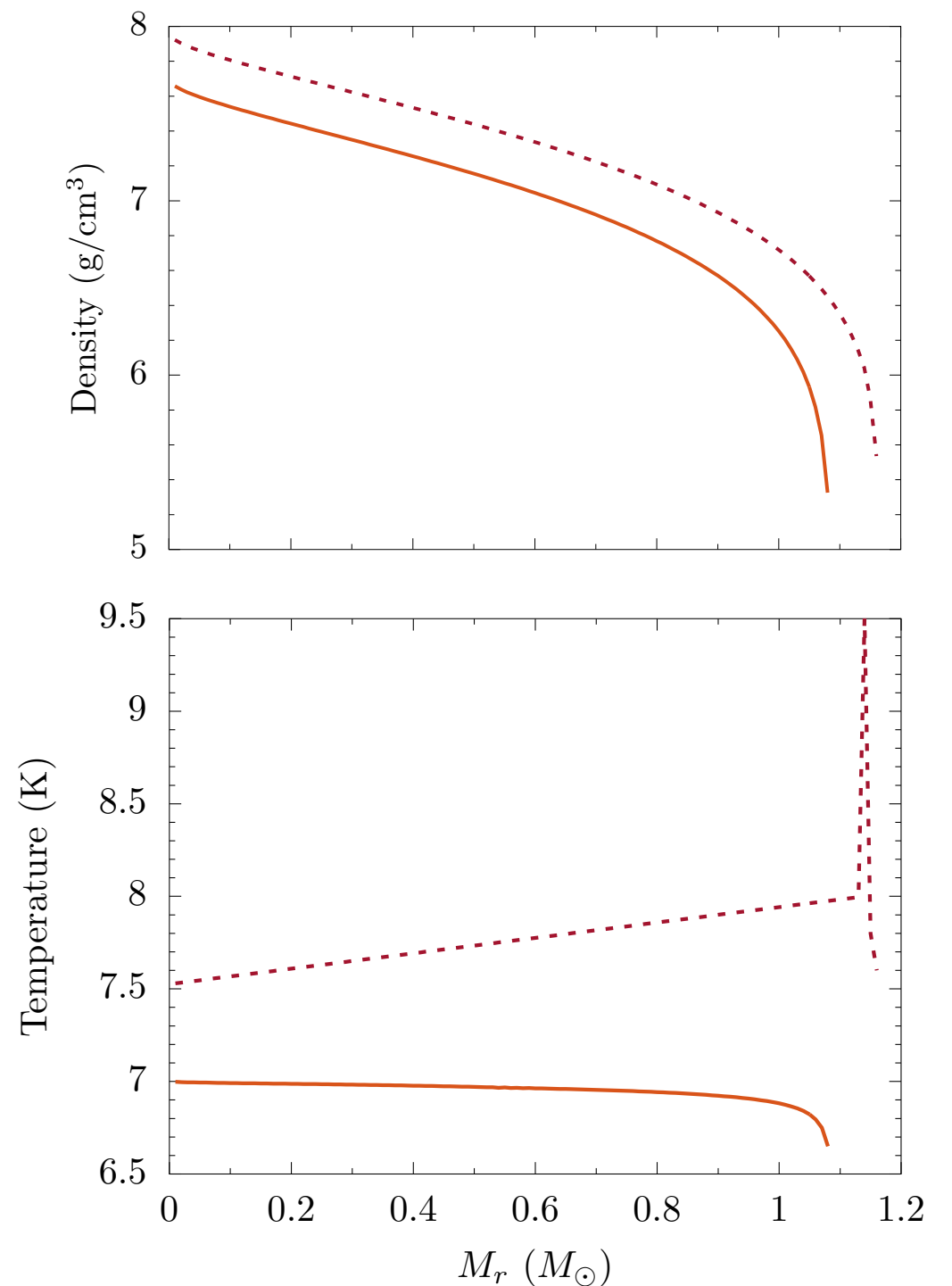
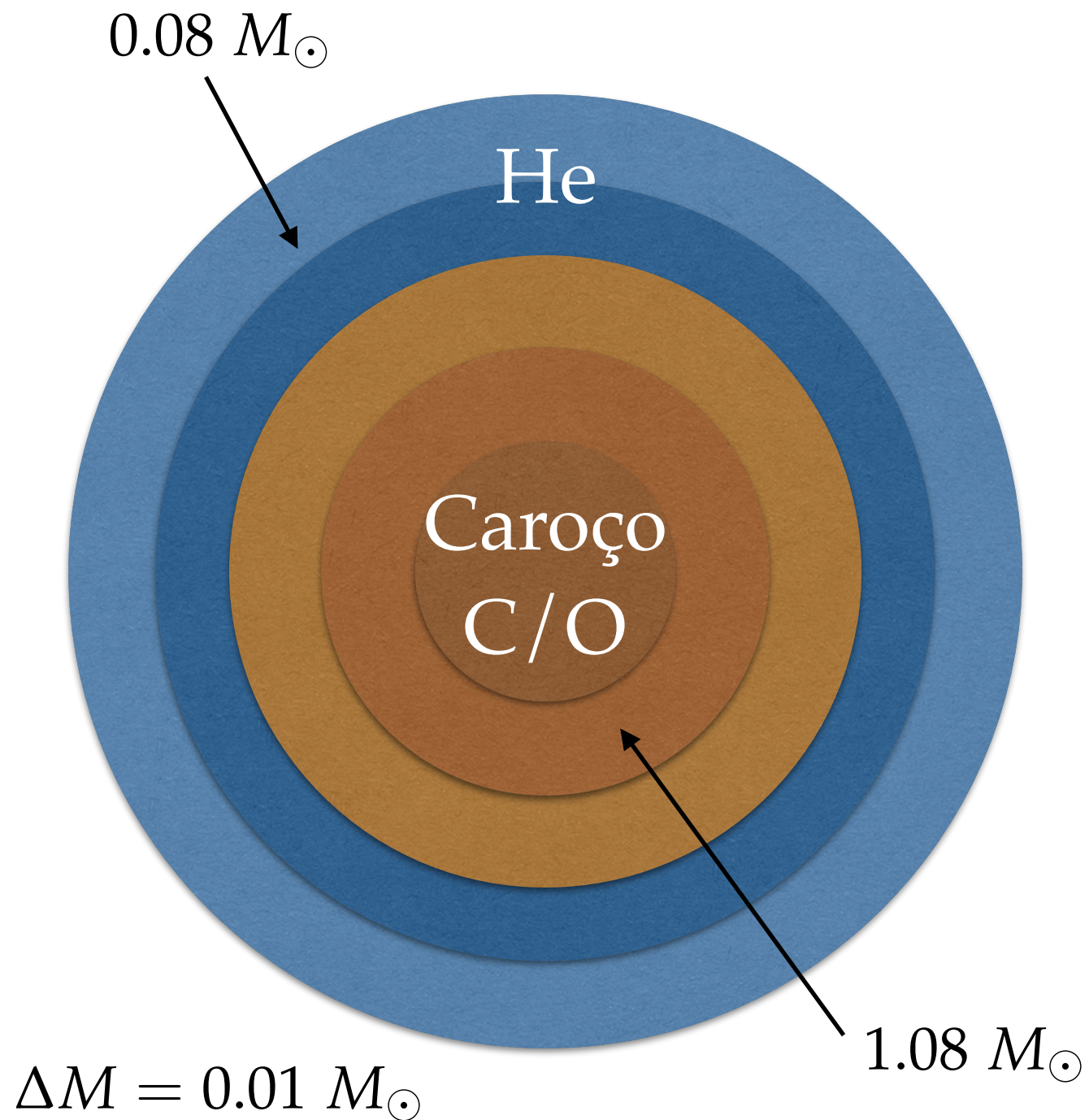
- Reações nucleares

$$X^T = (^4\text{He}, ^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{20}\text{Ne}, ^{24}\text{Mg}, [^{28}\text{Si}], [^{56}\text{Ni}])$$

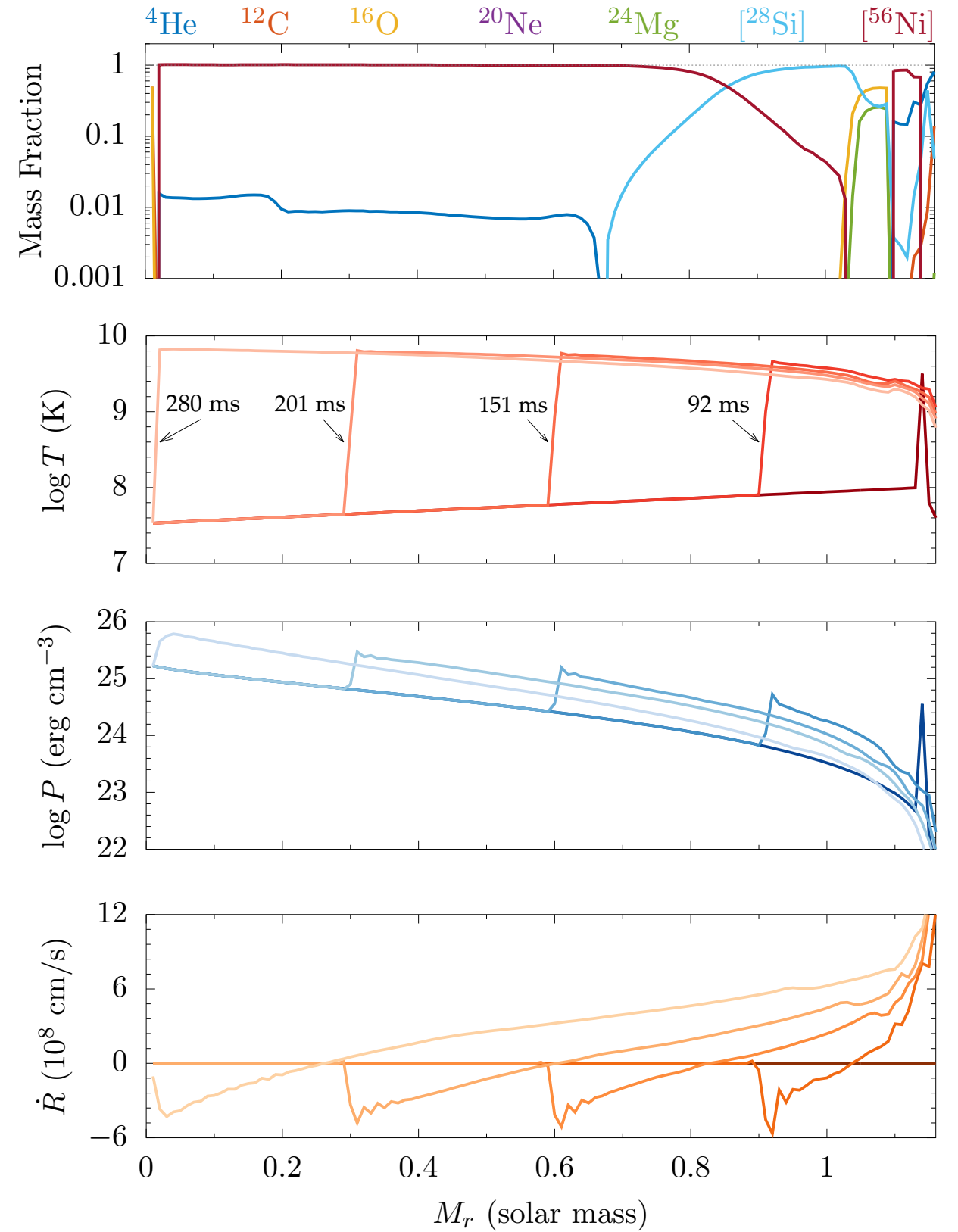
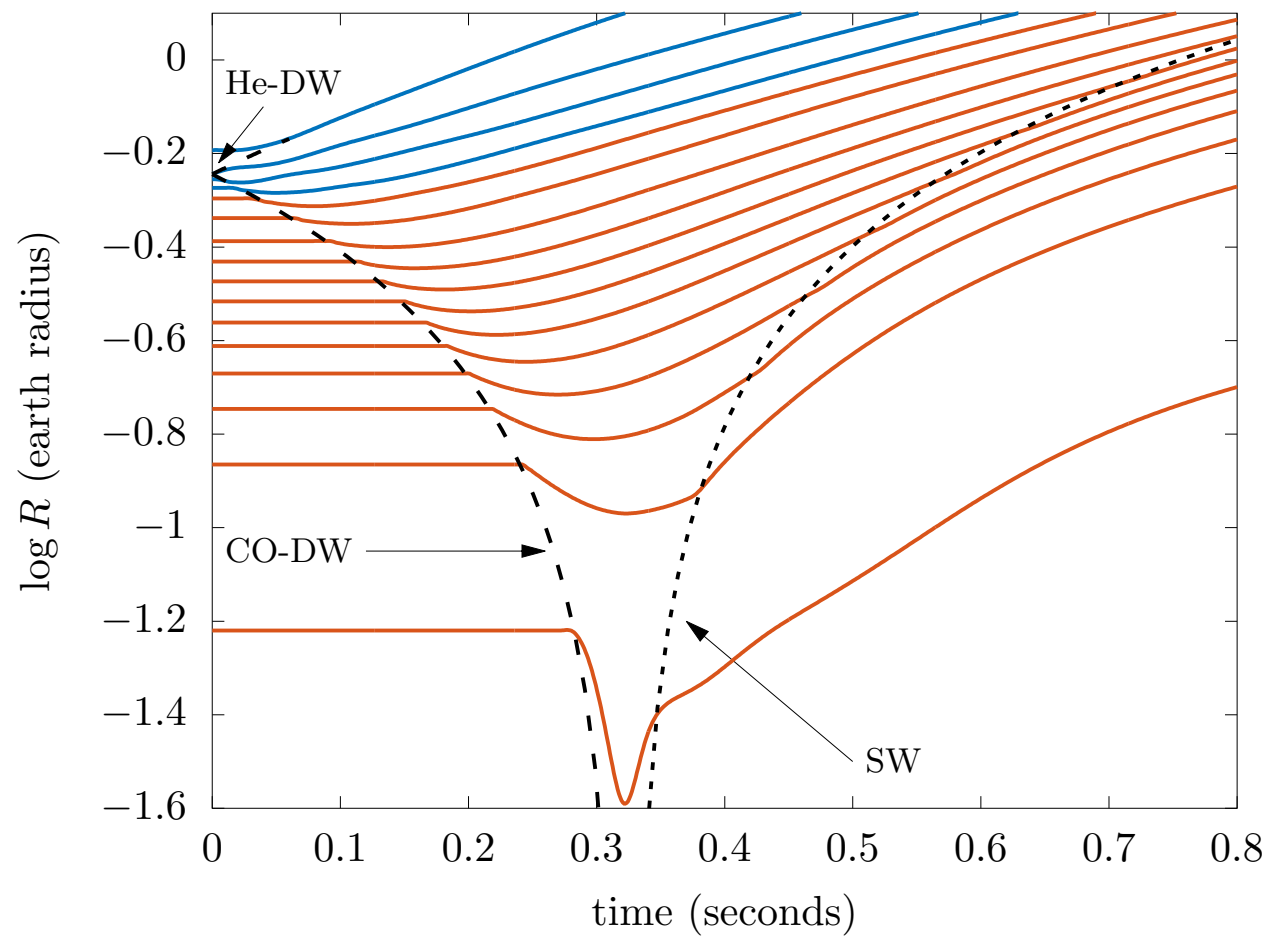
$$\epsilon_{\text{nuc}}(\rho, T, X) = N_A \sum_k \frac{B_k}{A_k} \frac{\Delta X_k}{\Delta t}$$



Condição Inicial



Detonação



É possível criar um princípio
variacional para a produção
de entropia?

Sistema interagindo com ambiente

- Produção de entropia

$$\dot{S} = \int_V \partial_t s \, dr = \int_V \left[\frac{1}{T} \partial_t u - \frac{\mu}{T} \partial_t n \right] dr$$

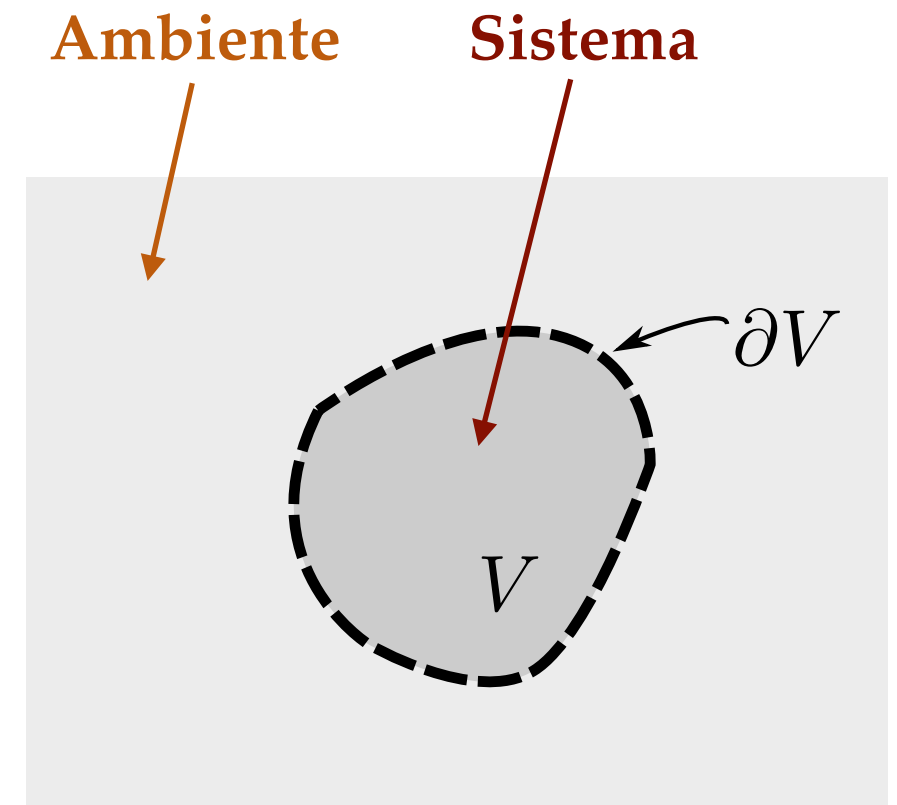
- Processos irreversíveis

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \int_V \sigma \, dr$$

- Densidade de produção local de entropia:

$$\sigma = J_n \cdot \nabla \frac{\mu}{T} + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

Fluxos x forças



Variação de entropia:

$$\dot{S} = \dot{S}_{\text{irr}} + \dot{S}_{\text{env}}$$

Mínimo fluxo de entropia

or the Maximum Local Entropy Production

$$\dot{S} = \dot{S}_{\text{irr}} + \dot{S}_{\text{env}}$$

- Condição estacionária

$$\delta \dot{S}_{\text{env}} = 0 \longrightarrow \delta(\dot{S} - \dot{S}_{\text{irr}}) = 0$$

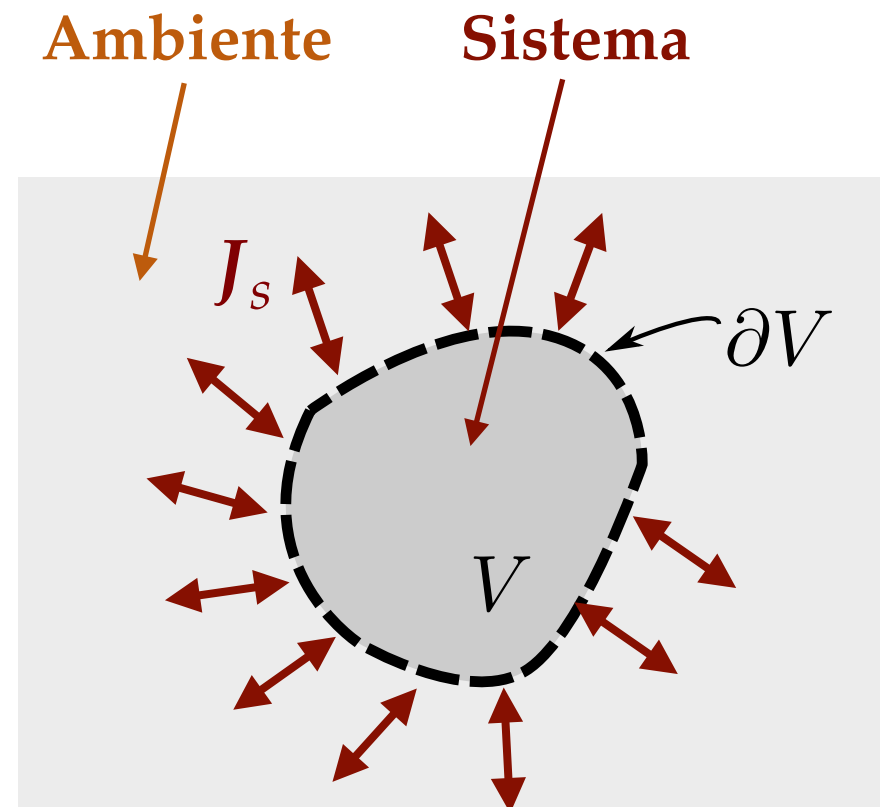
- Variações

$$\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\mu}{T} \right|_{\text{eq}} + \delta \frac{\mu}{T} \quad \text{e} \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{1}{T} \right|_{\text{eq}} + \delta \frac{1}{T}$$

- Soluções

$$\partial_t n - \nabla \cdot J_n = 0 \quad \text{e} \quad \partial_t u + \nabla \cdot J_q = 0$$

- Fluxo de entropia



$$\dot{S}_{\text{env}} = - \int_V \left[\nabla \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T} J_q + \frac{\mu}{T} J_n \right)}_{J_s} \right] dr$$

Chegando em DDFT

Van Kampen



- Equação de conservação

$$\partial_t n - \nabla \cdot J_n = 0$$

- Relação de Onsager

$$J_n = L_{nn} \nabla \frac{\mu}{T} + L_{nq} \nabla \frac{1}{T}$$

- Equilíbrio Local

$$\delta G = 0 \rightarrow \mu = \frac{\delta F[n]}{\delta n}$$

Eq. de DDFT modificada

$$\partial_t n = \nabla \cdot \left[L_{nn} \nabla \left(\frac{1}{T} \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right) + L_{nq} \nabla \frac{1}{T} \right]$$

Considerações Finais e Perspectivas

- Equilíbrio de fases com **campos eletromagnéticos** deve ser compreendido.
- Termodinâmica fora-do-equilíbrio pode ser esticada para **sistemas mesoscópicos**.
- **Princípio variacional** é uma ferramenta útil para modelagem física e numérica.

Perspectivas

- DDFT para nucleação e interfaces;
- Fluidos com DPD e SPH;
- Teoria da flutuação;
- Large Deviation;
- Path Integral Thermodynamics;
- Cálculo de coeficientes de transporte;



OBRIGADO!

