



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PICOS
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

EMANUEL VICTOR LEAL

**O ENSEMBLE CANÔNICO E SUAS APLICAÇÕES: UMA ABORDAGEM
ESTATÍSTICA DA FORÇA ELETROMOTRIZ, MAGNETIZAÇÃO E POLARIZAÇÃO
DIELÉTRICA DA MATÉRIA NO ELETROMAGNETISMO CLÁSSICO**

PICOS - PI

2021

EMANUEL VICTOR LEAL

O ENSEMBLE CANÔNICO E SUAS APLICAÇÕES: UMA ABORDAGEM
ESTATÍSTICA DA FORÇA ELETROMOTRIZ, MAGNETIZAÇÃO E POLARIZAÇÃO
DIELÉTRICA DA MATÉRIA NO ELETROMAGNETISMO CLÁSSICO

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção
do diploma do Curso de Licenciatura em Física do
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí. Campus Picos

Orientador: Jorge Maurício Silva Santos

PICOS - PI

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PICOS
COORDENAÇÃO DE BIBLIOTECA
SERVIÇO DE PROCESSOS TÉCNICOS

L433e Leal, Emanuel Victor

O ensemble canônico e suas aplicações: uma abordagem estatística da força eletromotriz, magnetização e polarização dielétrica da matéria no eletromagnetismo clássico / Emanuel Victor Leal. — 2021.

55 f.: il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Licenciatura em Física) — Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Picos, 2021.

Orientador: Jorge Maurício Silva Santos.

1. Mecânica estatística. 2. Eletromagnetismo. 3. Termodinâmica. I. Título.

CDD: 530.132

EMANUEL VICTOR LEAL



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí Campus Picos**

Coordenação do Curso de Licenciatura em Física

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “O ENSEMBLE CANÔNICO E SUAS APLICAÇÕES: UMA ABORDAGEM ESTATÍSTICA DA FORÇA ELETROMOTRIZ, MAGNETIZAÇÃO E POLARIZAÇÃO DIELÉTRICA DA MATÉRIA NO ELETROMAGNETISMO CLÁSSICO”

ALUNO: Emanuel Victor Leal

DATA: 17 de fevereiro de 2022

Monografia defendida junto à Coordenação do Curso de Licenciatura em Física e aprovada pela banca examinadora:

Prof. Me. **Jorge Maurício Silva Santos** - Orientador
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI

Prof. Me. **Emanuel Veras de Souza** - Avaliador
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI

Prof. Dr. **Jorge Augusto Coura Gomes** - Avaliador
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI

Picos - PI, 17 de fevereiro de
2022

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos primeiramente a Deus, que me proporcionou oportunidades e me deu paciência para lidar com alguns problemas relacionados ao curso. Agradeço também aos meus familiares por terem me ajudado durante meu período sem bolsa, especialmente aos meus pais Elisete Maria Leal e Luís Carlos Leal. Agradeço ao meu irmão Raí Damásio Leal pelo apoio e por ser uma das poucas pessoas que entendem minha situação. Agradeço também a minha tia Layse Maria Leal por todos os momentos divertidos que passamos. Se não fosse por ela, Santana seria ainda mais chato do que já é.

O ifpi me trouxe muitas dores de cabeça, porém, tudo se tornou suportável graças aos grandes amigos que fiz por lá: Érica Romão, Diego Rafael, Rodrigo Menezes, Rayssa Vanuza, Ismael Benedito, Yam Ydo. Também agradeço aos meus amigos de períodos anteriores: Amadeus, Luquinhas, Marcos e Brunão. Não posso deixar de agradecer alguns professores que fizeram parte de minhas aulas quando presenciais. Jorge Maurício, um excepcional professor, que sempre me inspirava durante suas aulas. Lembro que eu entrava na aula desanimado, mas saía cheio de fogo, querendo aprender cada vez mais. Devo agradecer também ao estimado professor Doutor Haroldo Reis, que sempre nos auxiliou no que se refere as bolsas estudantis. Emanuel Veras que ministrou a disciplina de mecânica II e me fez finalmente criar vergonha na cara e estudar. Agradeço também aos demais professores que nos proporcionaram grandes risadas e aprendizado.

O agradecimento mais que especial eu dedico a minha incrível namorada Nathalia de Sousa Gonsalves. Apesar de eu ter conhecido ela apenas no final de meu curso, passamos por diversos momentos obscuros nessa curta trajetória e, graças a ela (ao menos boa parte), pude me encontrar e encontrar a Jesus. Agradeço pelos conselhos e broncas que me fizeram ser quem eu sou hoje. Quero que saiba que você é uma pessoa sensacional, que me refresca no deserto, que me protege da chuva no meio da tempestade, que ilumina meus caminhos quando está escuro. Eu amo você!

Por fim, não pode ficar de fora nos agradecimentos dois professores que conheci no Youtube. Um foi meu guia durante o estudo de Física, que é o estimado Doutor Jorge de Sá Martins e o Doutor Cláudio Possani.

“Esse é meu primeiro passo. Ele servirá como impulso para que eu nunca mais tenha que tocar o chão”.

Emanuel Victor Leal

RESUMO

O ensemble canônico é uma ferramenta que para ser utilizada, precisam-se estabelecer algumas condições que possibilitem a construção da função de partição para esses sistemas. A partir da função de partição, pode-se determinar uma equação fundamental e assim, possibilitando o estudo de variáveis termodinâmicas. A principal condição é que o sistema físico analisado esteja em contato com um reservatório térmico, portanto, para esse trabalho, considera-se o meio ambiente como reservatório térmico. Esse trabalho tem como objetivo apresentar uma forma de aplicação do método estatístico em fenômenos elétricos e magnéticos do eletromagnetismo clássico. Os exemplos trabalhados são referentes à força eletromotriz de uma bateria, a polarização dielétrica de dois estados e o paramagneto de dois estados, tendo como principal ferramenta de estudo, o ensemble canônico, estabelecendo relações entre algumas variáveis elétricas (força eletromotriz, resistência interna e polarização dielétrica da matéria e a susceptibilidade elétrica), magnéticas (magnetização e susceptibilidade magnética) e Termodinâmicas (Energia interna, energia livre de Helmholtz).

Palavras-chave: Eletromagnetismo; Termodinâmica; Mecânica Estatística.

ABSTRACT

The canonical ensemble is a tool that, in order to be used, it is necessary to establish some conditions that allow the construction of the partition function for these systems. From the partition function, a fundamental equation can be determined, thus enabling the study of thermodynamic variables. The main condition is that the analyzed physical system is in contact with a thermal reservoir, therefore, for this work, the environment is considered as a thermal reservoir. This work aims to present a form of application of the statistical method in electrical and magnetic phenomena of classical electromagnetism. The examples worked refer to the electromotive force of a battery, the dielectric polarization of two states and the paramagnet of two states, having as main study tool, the canonical ensemble, establishing relationships between some electrical variables (electromotive force, internal resistance and polarization matter dielectric and electrical susceptibility), magnetic (magnetization and magnetic susceptibility) and thermodynamics (internal energy, Helmholtz free energy).

Keywords: Electromagnetism; Thermodynamics; Statistical Mechanics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Representação esquemática de um dipolo elétrico.....	17
Figura 2	Desenho esquemático da bateria de HCL.....	26
Figura 3	Modelo de bateria proposto.....	26

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Energia livre em função de Z	28
Gráfico 2	Energia livre em função da FEM para $a=b=1$	31
Gráfico 3	Energia livre em função da FEM para $a=2b$	31
Gráfico 4	Energia livre em função da FEM para $2a=b$	32
Gráfico 5	FEM em função de y	34
Gráfico 6	probabilidade em função de ε	37
Gráfico 7	Energia livre em função do campo elétrico aplicado.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{E}$	Vetor Campo elétrico
$\vec{F}$	Vetor Força elétrica
$\vec{\tau}$	Vetor Torque
$U(r)$	Energia potencial
$\vec{r}$	Vetor posição
p	Momento de dipolo elétrico
$\vec{P}$	Vetor de polarização
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
χ	Susceptibilidade elétrica
$\vec{B}$	Campo magnético
m_0	Momento de dipolo magnético
ρ	Densidade de probabilidade
P_j	Probabilidade
Z	Função de Partição
$\mathcal{H}$	Hamiltoniano
χ_m	Susceptibilidade magnética
k	Constante de Boltzman
T	Temperatura
U	Energia interna
S	Entropia total
F	Energia livre de Helmholtz
C_V	Capacidade Térmica a volume constante
σ	Variância
N	Numero de partículas
e	Carga elementar
Q	Quantidade de carga do sistema
ϵ	Força eletromotriz do sistema
μ_i	Mobilidade dos íons

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1.	Eletricidade.....	15
2.2.	Magnetismo.....	18
2.3.	Motivação da mecânica estatística para a termodinâmica.....	20
2.4.	Valores médios, desvio da média e variância.....	22
2.5.	Conexão da função de partição com a termodinâmica.....	23
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
3.1.	Modelo.....	25
3.2.	Função de partição e energia livre de Helmholtz.....	27
3.2.1.	Análise gráfica: $Z < 1$	28
3.2.2.	Análise gráfica: $Z = 1$	29
3.2.3.	Análise gráfica: $Z > 1$	29
3.2.4.	Energia livre de Helmholtz como função da força eletromotriz.....	30
3.2.5.	FEM que torna a energia livre de Helmholtz um extremo.....	32
3.3.	Probabilidade de encontrar uma partícula com energia E_1 e E_2	36
3.4.	Média dos potenciais nas duas regiões da bateria.....	37
3.5.	Desvio padrão.....	38
3.6.	Energia interna do sistema.....	40
3.7.	Entropia.....	42
3.8.	Calculo da resistência interna.....	43
4.	DIPOLO ELÉTRICO DE DOIS ESTADOS.....	44
4.1.	Função de partição de moléculas polares de dois estados.....	44
4.2.	Energia livre de Helmholtz.....	45
4.3.	Energia interna do sistema.....	46
4.4.	Probabilidade de encontrar uma molécula a favor do campo ($\theta = 0$) e contra o campo ($\theta = \pi$).....	47
4.5.	Polarização média e polarização total.....	47
4.6.	Entropia.....	48
5.	PARAMAGNETO DE DOIS ESTADOS.....	49
5.1.	Função de partição do paramagneto de dois estados.....	50

5.2.	Capacidade térmica a volume constante do paramagneto de dois estados.....	51
6.	CONCLUSÃO/ CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
7.	REFERÊNCIAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

A construção da ferramenta do ensemble canônico se baseia em um determinado sistema físico em contato com um reservatório térmico. Ao longo do tempo, percebe-se que haverá uma troca de energias entre o reservatório térmico e o sistema físico a ser analisado. Devido isso, ocorrerão flutuações na energia do sistema físico, ou seja, ao se trabalhar utilizando o ensemble canônico, a energia total deixa de ser uma constante (SALINAS, 2005).

Formalmente, o ensemble canônico é construído através de um conjunto de microestados associados à distribuição de probabilidades acessíveis a um sistema em contato com um reservatório térmico mantido a temperatura constante (SALINAS, 2005).

Baseando-se nas ideias do ensemble canônico, que consiste em analisar um sistema cuja temperatura é mantida constante, podem ser citados alguns exemplos de suas aplicações. Classicamente, tem-se a construção da função de partição para o gás ideal, onde através dela se pode obter valores comprovados experimentalmente, como a energia interna e a entropia (FREITAS, 2019). Além disso, utilizando a distribuição de Boltzman para a densidade de um gás, pode-se obter a variação da pressão com a altitude (MOYSES, 1998).

Como exemplo de aplicação no eletromagnetismo, pode-se utilizar a distribuição de Boltzman no plasma e obter uma forma simplificada da equação de Grad-Shafranov (CRISTALDO-OLIVEIRA, 2020). Ou ainda, na eletrostática, para se obter valores relacionados a densidade de sistemas complexos, como é o caso de sistemas coloidais (RAMOS, 2018).

Relacionados à Física moderna, os principais exemplos a serem citados são o sólido de Einstein e a resolução da catástrofe ultravioleta feita por Planck. Einstein demonstrou uma equação geral para o calor específico de um sólido e mostrou que nem sempre ele obedece ao teorema da equipartição da energia. Já Max Planck aplicou a sua ideia da quantização de energia na distribuição de frequências de um corpo negro, demonstrando uma equação geral para a energia média de um corpo negro (EISBERG E RESNIK, 1979).

Com base nessas importantes descobertas que por sua vez possibilitaram a

construção da mecânica quântica moderna, vê-se, portanto que utilizando a ferramenta do ensemble canônico, é possível descrever um determinado sistema físico e obter valores importantes para a análise desse sistema, portanto, Esse trabalho tem como objetivo, apresentar uma forma de aplicação do método estatístico para a descrição de sistemas elétricos e magnéticos, estabelecendo uma relação entre grandezas termodinâmicas (energia livre de Helmholtz, energia interna e entropia) e grandezas elétricas e magnéticas (FEM¹, resistência elétrica, polarização dielétrica, susceptibilidade dielétrica, dipolo magnético e magnetização total), via ensemble canônico.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nessa seção estudaremos a eletricidade e o magnetismo, que por sua vez compõem o eletromagnetismo clássico, de maneira separada a fim de melhor entender os conceitos abordados.

2.1. Eletricidade:

A eletricidade é um ramo da física que se baseia no estudo das propriedades associadas às cargas elétricas. As cargas possuem uma natureza de tal forma que podem tanto atrair umas as outras quanto repelir. O efeito de atração ou repulsão depende do sinal das cargas. O estudo de fenômenos elétricos costuma ser dividido em duas partes: eletrostática e eletrodinâmica.

Na eletrostática, costuma-se utilizar o conceito de força elétrica. Esse conceito de força teve sua construção matemática dada de maneira empírica com a utilização de uma balança de torção e foi estudada por Charles-Augustin de Coulomb em 1785 (DAVID J. GRIFFITHS,1999).

Com a construção matemática da força elétrica, foi possível desenvolver conceitos modernos, como o campo elétrico e o potencial elétrico dos corpos carregados. Graças a isso, a humanidade pôde construir muitos equipamentos presentes em nosso cotidiano, como por exemplo, a luz elétrica, o computador, dentre outras aplicações tecnológicas. Tipler (2009 v. 2, p.1), diz: “enquanto há um

¹ FEM: abreviação para força eletromotriz

século tínhamos nada mais do que poucas lâmpadas elétricas, hoje em dia somos extremamente dependentes da eletricidade em nossa vida diária”. A força elétrica é determinada como sendo o produto das cargas dividida pelo módulo quadrado da distância.

Sabe-se que o campo elétrico é definido como sendo a força elétrica por unidade de carga. Quando se coloca duas cargas de mesmo sinal uma próxima a outra, sabe-se pela lei de Coulomb (TIPLER, 2009) que surgirá uma força repulsiva entre as partículas. Essa força pode ser analisada da seguinte maneira: uma das cargas servirá como se fosse uma “fonte” de uma grandeza vetorial chamada de campo elétrico e a outra será a responsável por sentir os efeitos desse campo através de uma força (NUSSENZVEIG, 1998).

Nota-se que o campo elétrico é uma grandeza que independe da carga de prova. O campo elétrico resultante pode ser definido como sendo a soma discreta de todos os campos elétricos do sistema. Essa soma representa o princípio da superposição (DAVID J. GRIFFITHS, 1999). Para meios contínuos, essa soma discreta se torna uma integral que pode ser de linha, superficial ou volumétrica.

Como o campo elétrico é uma grandeza vetorial e proveniente de uma força conservativa, com base nas equações de Maxwell tem-se que o rotacional dessa equação é zero (para o caso da eletrostática), o que se admite a criação de uma função escalar chamada de potencial elétrico. Esse potencial também obedece ao princípio da superposição, portanto, o potencial resultante é definido como sendo uma soma discreta ou contínua.

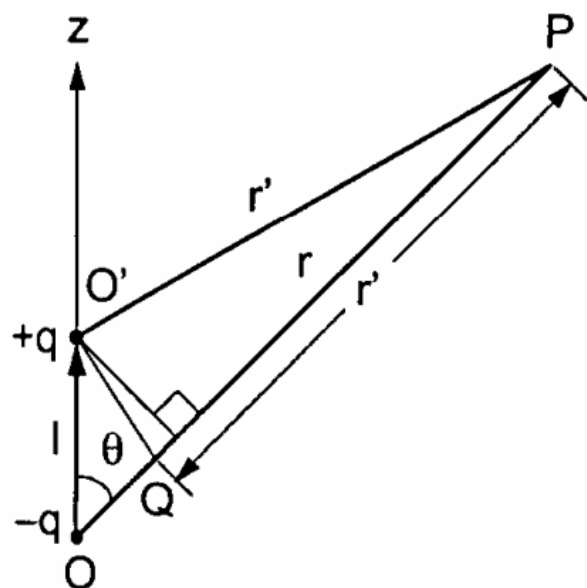
Sabe-se, porém, que na presença de um material dielétrico, os valores do campo e do potencial elétrico se tornam ligeiramente diferente, uma vez que a constante eletrostática k assumirá um valor de acordo com o meio em que ele está inserido, já que $k = 1/4\pi\epsilon$ em que ϵ é a permissividade elétrica do meio (no vácuo $\epsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$).

Quando se submete um material dielétrico como, por exemplo, o ar a um campo elétrico, tem-se que, ao atravessar a superfície do dielétrico, o valor desse campo será reduzido e surgirá nas periferias desse material, densidades de cargas superficiais que pode ser determinado quando se leva em conta a descontinuidade devido a mudança de meio (NUSSENZVEIG, 1998). Matematicamente é definida

como sendo o produto da permissividade elétrica do vácuo multiplicada pela diferença entre o campo elétrico no vácuo e no dielétrico. Ligado ao conceito de densidade superficial de carga está o conceito de polarização dielétrica. Como se sabe (DAVID J. GRIFFITHS,1999), a aplicação de um campo elétrico na matéria neutra tende a produzir um momento de dipolo elétrico. A polarização é preferencial a direção do campo.

Um dipolo elétrico é formado quando se é unido duas partículas, uma com carga positiva e outra de carga negativa e separadas por uma distância $l \ll r$ em que r é a distância a qual deseja se medir o campo elétrico. O momento de dipolo é definido como sendo $\vec{p} = q\vec{l}$. A representação esquemática é representada na figura abaixo:

Figura 1: representação esquemática de um dipolo elétrico



Fonte: Curso de Física básica vol 3

Quando um campo elétrico externo é aplicado em uma molécula dipolar, ocorre a existência de forças opostas em cada carga. Se o campo for positivo, a carga $+q$ sofre uma força de repulsão, enquanto a carga $-q$ sofre uma força de atração. Essas forças farão então o dipolo girar até se tornar paralelo ao campo externo aplicado.

O torque associado a esse movimento é determinado através de um produto vetorial dado por $\vec{\tau} = \vec{l} \times \vec{F}$. Sabendo então que $\vec{F} = q\vec{E}$, temos que o torque nada

mais é do que $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$. A energia de rotação associado a esse torque será então $U(\theta) = \int |\vec{\tau}| d\theta$. Cujas solução é:

$$U(\theta) = -p \cdot E \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Se um conjunto de dipolos com energia $U(\theta)$ estão em contato com um reservatório térmico a temperatura fixa, haverá fluxo de energia do reservatório para o conjunto de dipolos. Esse fluxo de energia irá alterar o valor da polarização total do sistema.

A relação entre o vetor de polarização e o campo elétrico, vale, para meios lineares, homogêneos e isotrópicos:

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (2)$$

A determinação do vetor de polarização $\vec{P}$ se dá com a utilização de métodos estatísticos (FEYNMAN, 2008).

2.2. Magnetismo:

A descoberta das propriedades magnéticas dos materiais teve início ainda na Grécia antiga quando se foi descoberto um material que conseguia atrair pequenos pedaços de ferro na região da Magnésia, o nome desse material era magnetita. Em meados de 1100 A.C os chineses já utilizavam as propriedades magnéticas da magnetita para produzir um objeto muito importante para as grandes navegações, a bússola. Contudo, a explicação do por que ela sempre apontava para o norte só veio surgir mais de mil anos depois, graças à descoberta de William Gilbert (por volta de 1600), onde ele mostrou em seu trabalho que a Terra era na verdade um grande ímã.

O magnetismo era então uma área da física que se desenvolvia de forma independente da eletricidade, os primeiros indícios de que a eletricidade e o magnetismo estavam intrinsicamente relacionados surgiu em 1819, quando o físico dinamarquês Hans Christian Oersted notou que uma bússola interagia com a corrente elétrica proveniente de um fio (NUSSENZVEIG, 1998). Sabe-se que essa força é conhecida como força magnética e possui a peculiaridade de ser perpendicular ao campo que a gera. Para uma única partícula carregada, a equação

da força magnética é $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$, em que q é a carga da partícula, $\vec{v}$ é a velocidade da partícula e $\vec{B}$ é o campo magnético. Note que pelo produto vetorial, tem-se que a força magnética é perpendicular não só ao campo magnético, como também a velocidade da partícula.

As fontes desse campo magnético podem ser de dois tipos. Podem ser gerado por correntes, ou pode surgir como propriedade do material, tal como é a magnetita. No segundo caso, se tem que o magnetismo da matéria pode ser dividido em três partes principais: o paramagnetismo, o diamagnetismo e o ferromagnetismo.

O paramagnetismo e o diamagnetismo são caracterizados pelo fato de serem materiais lineares (NUSSENZVEIG, 1998), ou seja, a magnetização tem relação linear com o campo magnético.

Para determinar a energia para cada dipolo magnético, será considerado uma pequena bobina retangular de lados L_1 e L_2 . Aplica-se então um campo magnético externo $\vec{B} = B \cdot \hat{x}$. Pela definição de força magnética para meios contínuos, valores de $\vec{L}$ perpendiculares a $\vec{B}$ não geram contribuições para a força. Se $\vec{L} = L_1\hat{x} + L_2\hat{y}$, a força será $\vec{F} = iL_2B(-\hat{z})$. Essa força será então responsável pela existência de um torque na espira. Esse torque é definido por $\vec{\tau} = \vec{L} \times \vec{F}$, sendo assim, aplicando o vetor força magnética, teremos $\vec{\tau} = (i \cdot L_2 \cdot L_1 \hat{x}) \times (-B\hat{z})$.

Como se trata de um retângulo, $L_2 \cdot L_1$ é a área da bobina. Quando multiplicado pela corrente, tem-se o momento de dipolo magnético $\vec{m}_0$ que aponta na direção $\hat{x}$. Portanto, analogamente ao torque provocado em uma molécula dipolar, o torque numa bobina retangular será, no geral $\vec{\tau} = \vec{m}_0 \times \vec{B}$.

A energia armazenada nesse processo será dada pela integral $U = \int |\vec{\tau}| d\theta$, cujo resultado será análogo a energia de uma molécula dipolar:

$$U(\theta) = -m_0 B \cos\theta \quad (3)$$

Tal como no caso de dielétricos, os materiais magnéticos possuem uma quantidade chamada de densidade de corrente magnética $\vec{J}_m$ que está relacionada com a magnetização total através da equação $\vec{J}_m = \vec{M} \times \hat{n}$, em que $\vec{M}$ é a magnetização do sistema e $\hat{n}$ é um vetor normal à superfície. A relação entre o vetor de magnetização e o campo magnético aplicado, para meios lineares, isotrópicos e

homogêneos, se dá através da expressão:

$$\vec{M} = \chi_m \mu_0 \vec{B} \quad (4)$$

O vetor $\vec{M}$, tal como o vetor $\vec{P}$ é determinado por métodos estatísticos (HOLANDA; RAMOS; LIMA; BRAGA; SOUSA, 2020).

2.3. Motivação da mecânica estatística para a termodinâmica

A mecânica estatística é um ramo da física que busca a compreensão de fenômenos microscópicos através de variáveis da mecânica (clássica ou quântica), para tal, ela se baseia num postulado fundamental; este postulado garante que: todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis (SALINAS, 2005). A importância da mecânica estatística começou a se mostrar através de um fenômeno intrigante conhecido atualmente como movimento browniano.

Em 1827, o botânico inglês Robert Brown durante observações de pequenas partículas de pólen em suspensão na água, notou que estas se moviam de maneira constante e irregular. De início, ele acreditou que aqueles polens na verdade se tratavam de seres vivos, porém, durante suas observações ele notou que partículas de poeira tinham o mesmo comportamento (NUSSENZVEIG, 1998).

Cerca de cinquenta anos depois, em 1877, Delsaux propôs que essas partículas de pólen e de poeira colidiam frequentemente com as moléculas de água, como explicação qualitativa para o fenômeno. A explicação quantitativa se deu somente em 1905, pelo físico Albert Einstein, que em seu trabalho, associou o movimento da molécula a conceitos probabilísticos (NUSSENZVEIG, 1998).

Diante de suas investigações acerca do problema, Einstein propôs uma relação matemática entre o coeficiente de difusão (D), a temperatura (T), a constante de Boltzman (k) e a viscosidade do fluido (μ) $D = kT/\mu$. Esta equação é conhecida como a relação de Einstein para a difusão no movimento browniano. A partir dela, pode-se obter valores precisos para a constante de Boltzman experimentalmente.

É interessante notar que a constante de Boltzman tem a mesma dimensão de

entropia (J/K). Pode-se então supor que existe alguma relação entre essa constante e a entropia. De fato, Boltzman, em 1872 chega a seu célebre resultado que relaciona a entropia com conceitos probabilísticos (LARANJEIRAS; CHIAPPIN 2008), a chamada entropia de Boltzmann $S = k \ln \Omega$.

Daqui vê-se que é possível descrever sistemas termodinâmicos com base em variáveis probabilísticas (multiplicidade Ω) e, a partir disso, obter resultados que estão em excelente concordância com análises experimentais. Essa relação entre estatística e termodinâmica se dá através dos Ensembles. (Volchan, 2006, p. 313) afirma que “do ponto de vista da física-matemática moderna, um ensemble nada mais é que uma família de medidas de probabilidade invariantes indexadas pelos parâmetros macroscópicos do sistema estudado”. Essas medidas de probabilidade devem obedecer ao Princípio de Boltzmann-Gibbs, que afirma que para toda função de estado “relevante” no espaço de fase o correspondente valor macroscópico em equilíbrio é dado pelo valor esperado (ou valor médio) com respeito a uma medida de probabilidade “adequada”. Valores médios podem ser observados em sistemas como o gás ideal. A energia interna, por exemplo, é uma média da soma das energia cinéticas individuais de cada partícula do gás.

Como se sabe, há vários tipos de ensembles, onde os mais conhecidos são: o ensemble microcanônico, canônico e grã-canônico. Cada ensemble é aplicado para sistemas com situações diferentes. O ensemble microcanônico é utilizado quando o sistema possui sua energia fixada, já o ensemble grã-canônico, aplica-se quando o número de partículas e a temperatura são mantidas constantes. Por outro lado, o ensemble canônico é empregado quando o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório térmico, ou seja, quando se mantém a temperatura constante. A principal consequência dessa condição é que nesse tipo de sistema, a energia flutua em torno de seu valor médio (CALLEN, 1985).

A partir disso, pode-se determinar as propriedades físicas de diferentes sistema, inclusive, de sistemas elétricos. Tem-se como exemplo, o caso de campos elétricos em sistemas coloidais (RAMOS; BRAGA; ATAÍDE; LIMA; HOLANDA; 2018); FERREIRA, G.F. Leal (2003), também mostra que com o auxílio da energia livre de Helmholtz, foi possível construir uma equação para a força eletromotriz da pilha em função da energia potencial e da temperatura.

Matematicamente, a probabilidade de encontrar o sistema num determinado estado de energia E_j será:

$$P_j = \frac{e^{-E_j\beta}}{Z} \quad (5)$$

Onde $\beta = 1/kT$ e Z é a função de partição que está associada à condição de normalização. Matematicamente, define-se como sendo a soma em todos os estados acessíveis ao sistema. No espaço de fase clássico, para meios contínuos, a função de partição poderá ser representada pela distribuição canônica de Gibbs mediante a densidade de probabilidade no espaço de fase.

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta\mathcal{H}_i(q, p)\} \quad (6)$$

Em que a função de partição Z é definida como:

$$Z = \int \exp\{-\beta\mathcal{H}_i(q, p)\} dq dp \quad (7)$$

Dessa equação, tem-se que $\mathcal{H}_i$ se trata do Hamiltoniano (energia total para sistemas conservativos) onde q e p são a posição e o momento generalizado do espaço de fase, respectivamente (VOLCHAN, 2006).

Para meios discretos, a função de partição é definida através de uma somatória, no geral, infinita.

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} \exp\{-\beta\mathcal{H}_i(q, p)\} \quad (8)$$

Onde $\{i\}$ é o conjunto de microestados associados à distribuição de probabilidades acessíveis a um sistema em contato com um reservatório térmico. Para sistemas de dois estados, a equação (8) possui uma somatória de dois termos:

$$Z = \exp[-\beta\mathcal{H}_1(q, p)] + \exp[-\beta\mathcal{H}_2(q, p)] \quad (9)$$

Outro exemplo que pode ser considerado é para um gás ideal contido num determinado volume (V). Para o gás ideal clássico, temos que as variáveis q e p são variáveis contínuas, portanto, deve-se utilizar a equação (7) ao invés da (8). Com isso, obtém-se $Z = \left(2\pi m/\beta\right)^{3N/2} V^N$. Onde N é o número de partículas do sistema.

2.4. Valores médios, desvio da média e variância

Relacionado ao conceito de probabilidades, está o conceito de valor esperado. O valor esperado de uma medida nada mais é do que o seu valor médio associado a todos os estados acessíveis ao sistema. Para variáveis discretas, a média é definida como sendo:

$$\langle u \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} u_j P_j \quad (10)$$

Onde u é uma variável que pode assumir j valores e P_j é a probabilidade de ocorrência desses j estados.

Utilizando a equação da média, podemos definir uma grandeza conhecida como desvio da média. Esse desvio caracteriza o quanto a variável u se afasta de sua média:

$$\Delta u = u - \langle u \rangle \quad (11)$$

Além da média de uma grandeza, temos também a média quadrática. Semelhante à definição dada pela equação (10), teremos:

$$\langle u^2 \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} u_j^2 P_j \quad (12)$$

Conhecendo então o valor da média e da média quadrática, pode-se definir uma outra grandeza conhecida como variância, que nada mais é do que a diferença entre a média quadrática e a média:

$$\sigma^2 = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \quad (13)$$

2.5. Conexão da função de partição com a termodinâmica.

Como para sistemas em que se utiliza o ensemble canônico a energia sofrerá flutuações em torno de sua média, é importante calcularmos o valor dessa média. Para isso, basta utilizar a equação (10). Dela, obtemos:

$$\langle E \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \mathcal{H}_j P_j \quad (14)$$

Rearranjando os termos, pode-se obter uma expressão para a energia média em termos da função de partição e de sua derivada com respeito a β .

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (15)$$

A energia interna total do sistema vai ser $U = N \langle E \rangle$. Vê-se, portanto, que existe ao menos uma maneira de se relacionar a função de partição com a termodinâmica. Para o gás ideal monoatômico, temos o clássico resultado como sendo $U = 3NkT/2$.

Partindo do fato da energia interna do sistema U se degradar devido à entropia, podemos determinar uma quantidade que quantifica a energia disponível do sistema para a realização de trabalho. A essa grandeza, dá-se o nome de energia livre de Helmholtz. Sua relação com a termodinâmica se dá através da equação:

$$F = -kT \ln Z \quad (16)$$

Matematicamente, pode ser obtida a partir de uma transformada parcial de Legendre de U que substitui a entropia pela temperatura como variável independente. As variáveis naturais do potencial de Helmholtz são (T, V, N) . Ou seja, a relação funcional $F = F(T, V, N)$ constitui uma relação fundamental onde através da equação

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (17)$$

Podem-se determinar todas as variáveis termodinâmicas do sistema e relacionar umas as outras através das relações de Maxuell.

Como exemplo, podemos utilizar a função de partição do gás ideal e obter sua energia livre: $F = -kT \ln \left(\left(2\pi m / \beta \right)^{3N/2} V^N \right)$. Usando as propriedades do logaritmo, teremos: $F = -3/2 NkT \ln \left(2\pi m / \beta \right) - NkT \ln V$.

Partindo da equação (17), pode-se determinar uma equação para a entropia. No geral ela vale:

$$S = Nk \ln Z - \frac{NkT}{Z} \frac{dZ}{dT} \quad (18)$$

Para o gás ideal, teremos $S = 3/2 Nk \ln(2m\pi kT) + Nk/2 + Nk \ln V$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

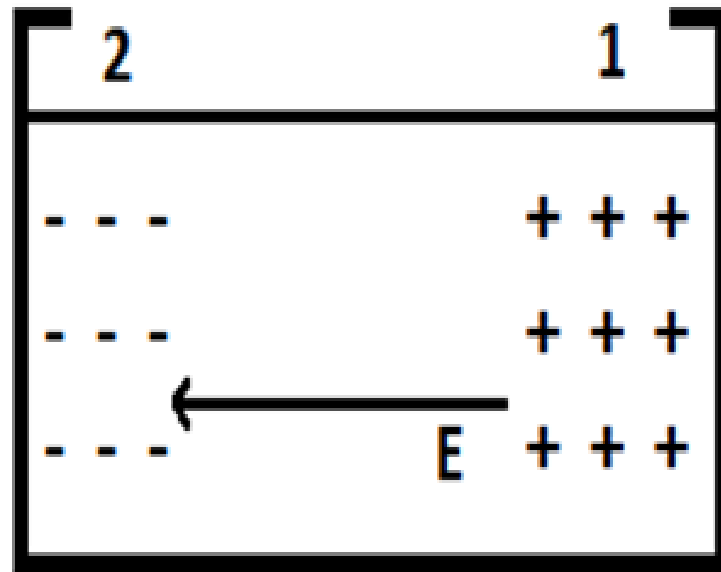
Na história da humanidade, houve a necessidade de se desenvolver aparatos que fossem capazes de manter uma corrente elétrica constante por um fio. Para resolver essa necessidade, Alessandro Volta, em 1800 desenvolveu a primeira pilha elétrica.

A pilha consistia em dois discos metálicos de metais diferentes, como o cobre e o zinco, que eram separados por discos feitos de pano ou papelão umedecidos por água salgada ou acidulada. Com isso, surgia naturalmente uma diferença de potencial constante entre as placas, que fazia surgir uma corrente elétrica constante quando conectada por um fio. Seguindo esse processo, pode-se tentar analisar o que acontece com uma bateria constituída de uma solução diluída de hidrogênio e cloro (H^+ e Cl^-) (NUSSENZVEIG, 1998).

3.1. Modelo

Será dada então partida para a construção do sistema físico a ser estudado. É proposto aqui um modelo teórico baseado no fato de que os íons positivos e negativos de uma bateria estejam inicialmente localizados em regiões distintas, conforme a figura 2:

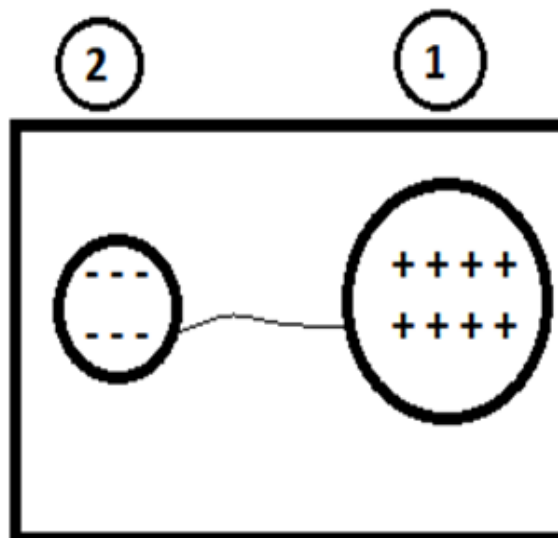
Figura 2: Desenho esquemático da bateria de HCL



Fonte: própria

Esse modelo consiste em supor que as cargas estacionárias sejam separadas em duas regiões, cujo acúmulo de cargas tenha simetria esférica e possuam uma diferença de potencial fixada. Além disso, supõe-se que as regiões estejam conectadas entre si através de um fio longo com dimensão superficial desprezível, de tal forma que seja permitido haver fluxo de partículas (não interagentes) entre as regiões 1 e 2, como mostrado abaixo:

Figura 3: Modelo de bateria proposto



Fonte: Própria

Levando em conta os conceitos ora descritos, tem-se que estabelecer uma condição para aplicação no ensemble canônico. Inicialmente, deve-se garantir que haja um reservatório térmico em contato com o sistema (modelo) adotado, que permita o fluxo de energia entre o sistema e o reservatório, mas não a troca de matéria. Neste trabalho, será considerado o ambiente, com temperatura fixa, como sendo o reservatório térmico e a bateria fazendo o papel do sistema em contato com este reservatório, ambos com a mesma temperatura.

3.2. Função de partição e energia livre de Helmholtz

Sabendo que o fator de Boltzman associado a cada partícula deve ter dependência com a sua respectiva energia, precisam-se definir as energias possíveis para o sistema modelo. Como inicialmente as partículas desassociadas estarão nas regiões 1 e 2 do modelo, tem-se que a energia cinética de cada partícula é zero, fazendo a energia total do sistema ter apenas uma parcela relacionada a energia potencial.

A esfera da região 2 da bateria tem uma carga total $Q_2 = -N_2e$, em que N_2 é um número inteiro e e é a carga elementar. A diferença de potencial do sistema é então $\varepsilon = V_1 - V_2$, portanto, a energia potencial associado à região 2 da bateria será:

$$E_2 = -N_2e\varepsilon \quad (19)$$

Os mesmos argumentos podem ser utilizados para a região 1 da bateria, porém, a diferença crucial está no valor da carga total $Q_1 = N_1e$, para N_1 inteiro. Assim, o valor da energia associado à região 1 da bateria, será:

$$E_1 = N_1e\varepsilon \quad (20)$$

Sabendo que N_1 e N_2 são números muito grandes de partículas, convém utilizar o método estatístico para esse tipo de sistema. Uma vez mantido a temperatura como um parâmetro fixo, a distribuição de energias no sistema sofrerá flutuações, portanto, torna-se impossível determinar a energia individual de cada partícula. A função que determina a contagem para esses diferentes estados de energia é justamente a função de partição Z (VOLCHAN, 2006).

Portanto, utilizando a função de partição para um sistema com duas energias

(equação (9)), temos:

$$Z = e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta} \quad (21)$$

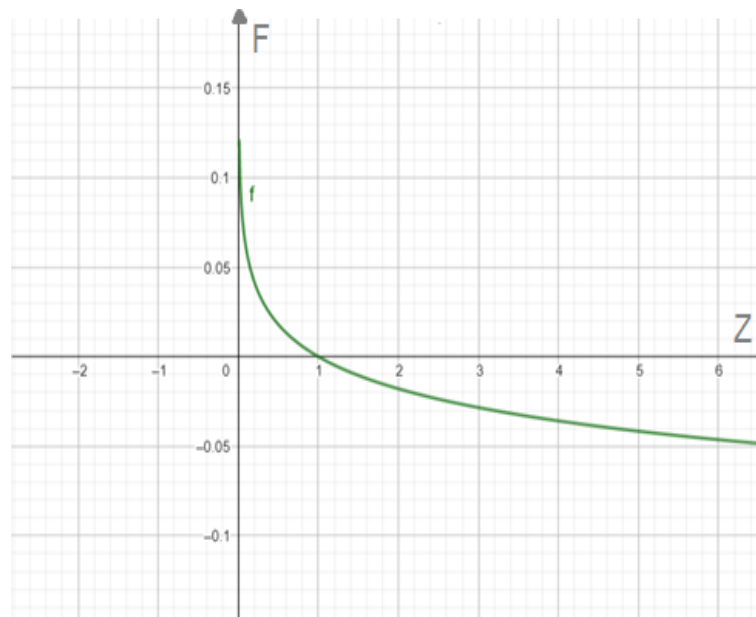
Sabendo da conexão da função de partição com a termodinâmica pode-se calcular a energia livre de Helmholtz combinando a equação (16) com a equação (21). Assim:

$$F = -kT \ln(e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta}) \quad (22)$$

É interessante ressaltar que a energia livre de Helmholtz se trata da energia total fornecida pelo sistema à temperatura constante e possui dependência com a força eletromotriz.

Para formular o gráfico da energia livre, será levado em conta a sua evolução com relação à função de partição. kT à temperatura ambiente (300K) é cerca de $= -25,88 \cdot 10^{-3} eV$, portanto, a função da energia será $F = -25,88 \cdot 10^{-3} \ln(Z)$.

Gráfico 1: Energia livre em função de Z



Fonte: GeoGebra

Nota-se que para $Z < 1$ a energia livre de Helmholtz tende a assumir um valor positivo, porém, à medida que o sistema evolui, Z torna-se maior que um, reduzindo a energia livre. Sabendo a expressão para a função de partição, pode-se analisar o significado físico para $Z < 1$, $Z = 1$ e $Z > 1$.

3.2.1. Análise gráfica: $Z < 1$

Partindo da equação (19), tem-se que:

$$Z = e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta} \quad (23)$$

Então:

$$e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta} < 1 \quad (24)$$

Explicitando as energias em função da FEM, tem-se:

$$e^{-N_1e\varepsilon\beta} + e^{N_2e\varepsilon\beta} < 1 \quad (25)$$

Tem-se então que para $\varepsilon > 0$, ou seja, para $V_1 > V_2$, $e^{-N_1e\varepsilon\beta}$ é sempre um número positivo e menor que um. Em contrapartida, $e^{N_2e\varepsilon\beta}$ será um número positivo e maior que um, portanto, torna-se impossível que $e^{-N_1e\varepsilon\beta} + e^{N_2e\varepsilon\beta}$ seja um número menor que um. Idem para $\varepsilon < 0$, logo, para esse limite, Z não tem significado físico.

3.2.2. Análise gráfica: $Z = 1$

Nesse limite, a energia livre de Helmholtz é nula, ou seja, a energia do sistema disponível para a realização de trabalho vai à zero. Como a energia livre é definida como sendo $F = U - TS$ onde U é a energia interna do sistema e S a entropia, para $F = 0$ tem-se que a energia interna se torna igual a $U = TS$. Para uma temperatura fixada, variações na energia interna vão resultar em variações na entropia do sistema. Esse valor de ΔU pode ser interpretado como a energia interna que se degradou.

Partindo da definição da primeira lei da Termodinâmica, onde $\Delta U = q + W$ em que q é a quantidade de calor fornecido ao sistema e W é o trabalho realizado pelo ou sobre o sistema.

Como no modelo proposto $q = 0$, tem-se que a variação de energia interna do sistema é devido unicamente ao trabalho realizado pela força elétrica, portanto, quando a função de partição vale um, todo o trabalho elétrico é degradado, aumentando o grau de desordem do sistema.

3.2.3. Análise gráfica: $Z > 1$

Nesse limite, a soma das exponenciais deve ser maior que a unidade. Matematicamente, já explicitando ε :

$$e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta} > 1 \quad (26)$$

Para $\varepsilon > 0$ tem-se que:

$$e^{N_2 e \varepsilon \beta} > 1 - e^{-N_1 e \varepsilon \beta} \quad (27)$$

Ou seja, para uma diferença de potencial positiva, $E_2 > E_1$, o que implica que o número de partículas na região 2 é maior que na região 1.

Para $\varepsilon < 0$ tem-se que:

$$e^{-N_1 e \varepsilon \beta} > 1 - e^{N_2 e \varepsilon \beta} \quad (28)$$

O que implica que existirá mais partículas na região 1 que na região 2 da bateria.

Vê-se então que à medida que o sistema evolui, ou seja, a medida que o número de partículas em uma das regiões aumenta, a energia livre de Helmholtz também aumenta, implicando então que o trabalho elétrico pode ser utilizado para movimentar uma corrente num circuito. Nota-se, portanto, que existe dependência direta entre a energia disponível para a realização de trabalho, com a força eletromotriz.

3.2.4. Energia livre de Helmholtz como função da força eletromotriz

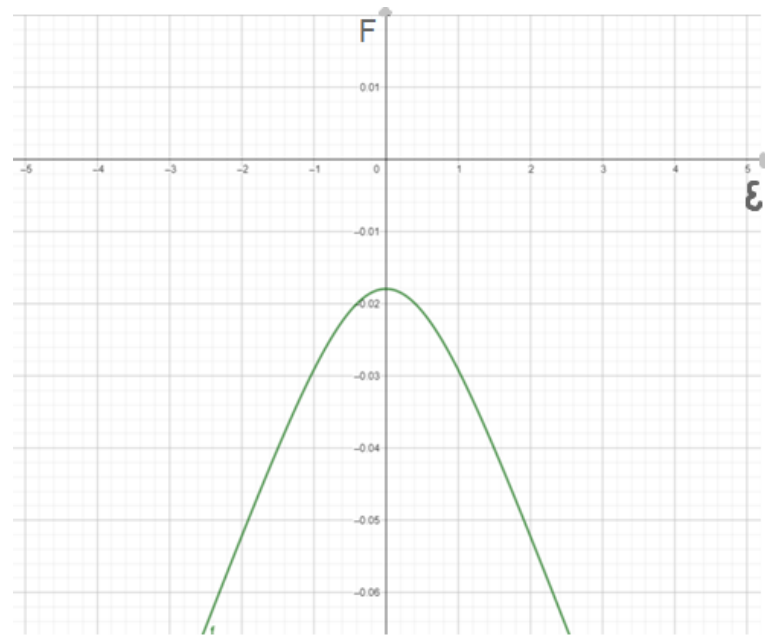
Usando a expressão para a função de partição, pode-se expressar a energia livre de Helmholtz como função da força eletromotriz.

$$F = -kT \ln(e^{-N_1 e \varepsilon \beta} + e^{N_2 e \varepsilon \beta}) \quad (29)$$

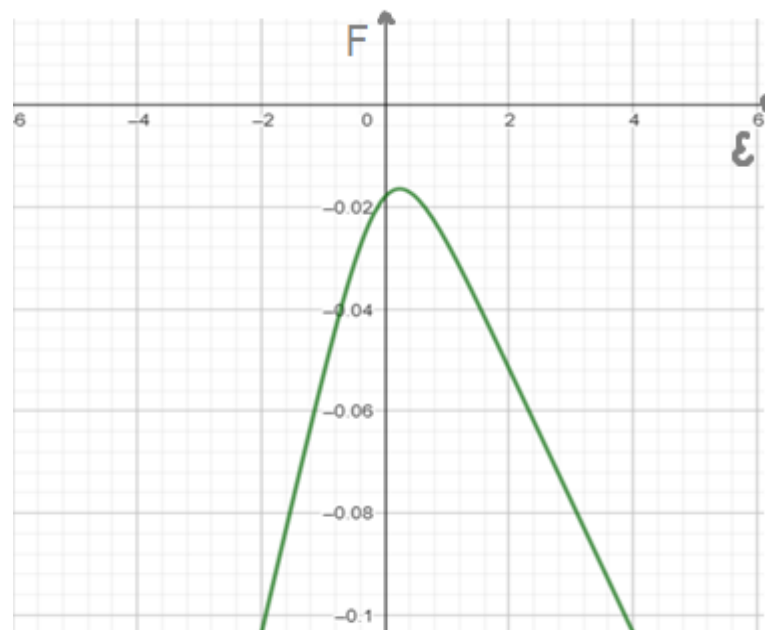
Seja $a = N_1 e \beta$ e $b = N_2 e \beta$ e substituindo kT por $25,88 \cdot 10^{-3} eV$, tem-se então:

$$F = -25,88 \cdot 10^{-3} \ln(e^{-a\varepsilon} + e^{b\varepsilon}) \quad (30)$$

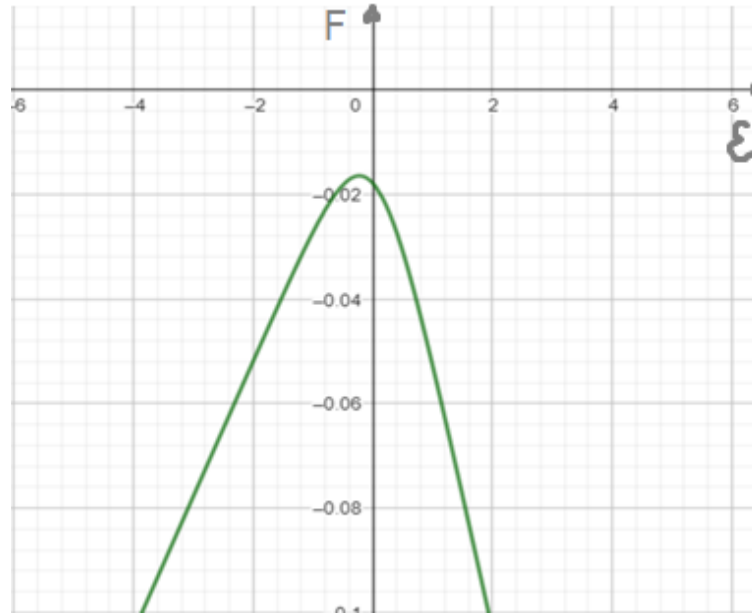
Graficamente:

Gráfico 2: Energia livre em função da FEM para $a=b=1$ 

Fonte: GeoGebra

Gráfico 3: Energia livre em função da FEM para $a=2b$ 

Fonte: GeoGebra

Gráfico 4: Energia livre em função da FEM para $2a=b$ 

Fonte: Geogebra

Note que mudanças nos valores de a e b , deslocam o gráfico para a esquerda ou para a direita. Variar os parâmetros implica na verdade em variar o número de partículas, ou seja, mudar o valor do número de partículas vai implicar em mudanças na força eletromotriz, portanto, existe uma dependência direta entre essas grandezas.

O gráfico da energia livre em função da FEM apresenta um pico. Esse pico está relacionado ao valor máximo de energia elétrica que pode ser convertida em trabalho nas cargas de um fio conectado à bateria, portanto, convém determinar o valor da força eletromotriz que torna a energia livre de Helmholtz um extremo.

3.2.5. FEM que torna a energia livre de Helmholtz um extremo

Vê-se da equação da energia livre que os termos exponenciais $e^{-E_1\beta}$ e $e^{-E_2\beta}$ são números sempre maiores ou iguais a um. Portanto, no sistema modelo adotado, a energia livre de Helmholtz tem sempre um valor negativo. Sabendo disso, pode-se determinar para qual valor de FEM, a energia livre é um extremo, para tal, basta tomar a derivada da função em relação a ε e igualar o resultado a zero:

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = -kT \frac{-Q_1\beta e^{-E_1\beta} - Q_2\beta e^{-E_2\beta}}{e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta}} \quad (31)$$

Mas $\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0$, então:

$$-kT \frac{-Q_1 \beta e^{-E_1 \beta} - Q_2 \beta e^{-E_2 \beta}}{e^{-E_1 \beta} + e^{-E_2 \beta}} = 0 \quad (32)$$

Rearranjando, temos:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -e^{-\beta Q_2 \varepsilon + \beta Q_1 \varepsilon} \quad (33)$$

Mas $Q_1 = N_1 \cdot e$ e $Q_2 = -N_2 \cdot e$, o que dá:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\beta e N_2 \varepsilon + \beta e N_1 \varepsilon} \quad (34)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (32), tem-se

$$e\beta\varepsilon(N_1 + N_2) = \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \quad (35)$$

Explicitando o valor de ε obtém-se finalmente:

$$\varepsilon = \frac{kT}{N_0 \cdot e} \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \quad (36)$$

Em que $N_0 = (N_1 + N_2)$ é o número total de partículas no sistema.

Note então que o resultado que exprime a FEM que torna a energia livre de Helmholtz a maior possível cresce linearmente com a temperatura, depende do logaritmo da razão entre o número de partículas das regiões 1 e 2 da bateria e inversamente do número total de partículas do sistema.

A obtenção desse resultado está ligado ao extremo da função de partição, portanto, a FEM que torna a energia livre um extremo é a moda da distribuição de probabilidades.

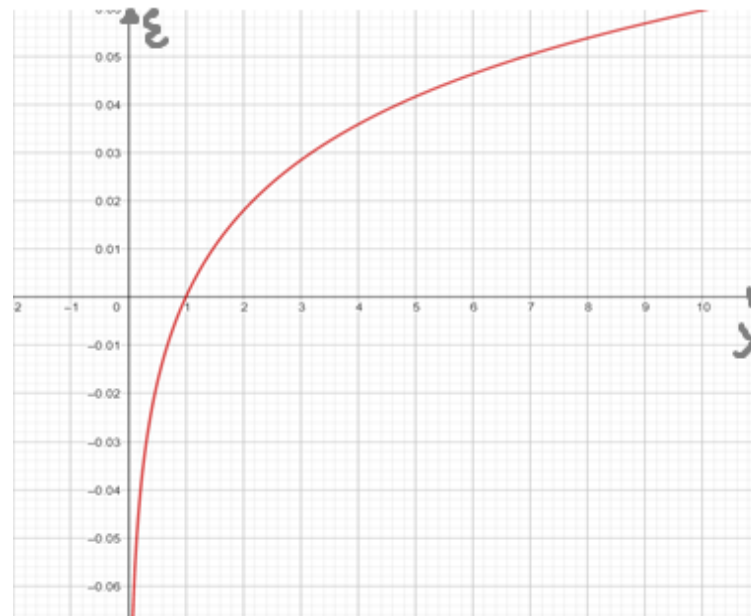
O termo $\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right)$ pode ser interpretado como sendo a força eletromotriz total do sistema, que vale $N_0 \varepsilon = \varepsilon_T$. Esse valor pode ser facilmente medido usando um voltímetro, portanto, pode-se utiliza-lo para medir a razão entre o número de partículas entre as duas regiões do sistema.

Note que quando a razão entre o número de partículas se torna igual a um, a

força eletromotriz da bateria será igual à zero. Isso implica dizer que a bateria atingiu a saturação, ou seja, quando se colocar um fio condutor ligado à bateria, não haverá o fluxo de corrente elétrica.

Seja $y = N_1/N_2$. A equação para a força eletromotriz em função de y à temperatura ambiente se torna $\varepsilon_T = 0,0259 \ln(y)$. Graficamente tem-se:

Gráfico 5: FEM em função de y



Fonte: GeoGebra

Se inicialmente $y < 1$, diferente do que se vê no gráfico, após a bateria atingir a saturação não é possível fazê-la adquirir novamente uma FEM de maneira natural, portanto, a evolução da força eletromotriz é barrada para $y = 1$. Valores de FEM além desse ponto não possui significado físico, pois após atingir a saturação, não haverá campo elétrico para mover as cargas de uma região para outra.

Em contrapartida, se $y > 1$ é de se esperar que íons negativos deveriam se deslocar da região 2 da bateria para a região 1. Todavia, a massa dos íons pode influenciar nesse processo. Numa bateria de HCL , os íons de CL são mais pesados que os de H , portanto, é mais provável que partículas positivas saiam da região 1 da bateria para a região 2, o que faria novamente a FEM diminuir seu valor, ocasionando no descarregamento da bateria. Novamente, a evolução desse processo é barrado para $y = 1$.

Explorando a dependência da FEM com a temperatura, será tratado uma

razão de número de partículas constante. Seja $\gamma = \frac{k}{e} \ln(N_1/N_2)$, então a força eletromotriz é representada por $\varepsilon_T = \gamma T$. Dependendo então da razão entre as duas regiões da bateria, γ pode ser positivo ou negativo.

Considerando $\gamma < 0$, equivale a dizer que existem mais partículas na região 2 que na região 1 da bateria. Nota-se então que aumentar a temperatura vai tornar a FEM mais negativa. $\gamma > 0$ equivale a dizer que existem mais partículas na região 1 que na região 2. Ao aumentar a temperatura, para que se mantenha a razão de partículas fixadas, é preciso que a FEM resultante também cresça para contrabalancear a agitação térmica das partículas.

Usando argumentos da teoria cinética dos gases, pode-se demonstrar a expressão da força eletromotriz com base na lei de Fick. Essa lei garante que quando existe uma diferença de concentração de partículas entre duas regiões, a agitação térmica fará existir um fluxo da região de maior concentração para a região de menor concentração de partículas a fim de uniformizar a concentração. Esse processo relaciona o fluxo de partículas (g) com a difusão (D) através da equação $g = -D\nabla n$ em que n é o número de partículas por unidade de volume.

Combinado a isso, existe uma corrente de partículas devido à diferença de potencial entre as duas regiões. A velocidade de propagação dessas partículas carregadas estão relacionadas a uma constante chamada de mobilidade do íon (μ_i) e é proporcional a força elétrica sofrida por elas (F), assim se tem uma corrente ôhmica dada por $j_o = nev$ ou ainda $j_o = ne\mu_i F$.

A densidade de corrente total no interior da bateria seria então a soma entre o fluxo de partículas devido à lei de Fick somada com a corrente ôhmica associada ao deslocamento das partículas carregadas. Esse efeito deve computar tanto íons negativos quanto positivos, porém, como foi dito anteriormente, partículas de Cl^- são mais pesadas que de H^+ , portanto, pode-se em primeira aproximação, desprezar seus efeitos na difusão e na mobilidade dos íons, restando apenas $j = -De\nabla n + ne^2\mu_i E$.

Como no equilíbrio $j = 0$ e fazendo ∇n apenas na direção x , por exemplo, tem-se a equação $E = \frac{D}{n\mu_i e} \frac{dn}{dx}$ que quando se integra em relação a x entre as regiões 1 e 2, obtêm-se finalmente a equação para a força eletromotriz $\varepsilon_T = \frac{D}{\mu_i e} \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right)$. Comparando essa relação com a obtida via mecânica estatística, se obtém a famosa

relação de Einstein $D = \mu_i kT$.

A teoria cinética, no entanto, não prevê outros resultados para a força eletromotriz, nem resultados para o potencial nas regiões 1 e 2 da bateria. Utilizando a mecânica estatística, no entanto, pode-se obter outros valores para o potencial elétrico nessas regiões além do valor mais provável, para isso, basta descobrir a probabilidade de ao analisar uma região da bateria, encontrar um íon positivo ou negativo.

3.3. Probabilidade de encontrar uma partícula com energia E_1 ou E_2

Para determinar a probabilidade de encontrar uma partícula com um determinado estado de energia, basta utilizar a equação (5).

Assim, utilizando a equação (9) para a função de partição, tem-se para a probabilidade de encontrar a partícula com energia E_1 :

$$P_1 = \frac{e^{-E_1\beta}}{e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta}} \quad (37)$$

Multiplicando e dividindo a expressão por $e^{E_1\beta}$ se obtém:

$$P_1 = \frac{1}{1 + e^{E\beta}} \quad (38)$$

Em que $E = E_1 - E_2$ é a diferença de energia potencial entre as regiões 1 e 2 da bateria.

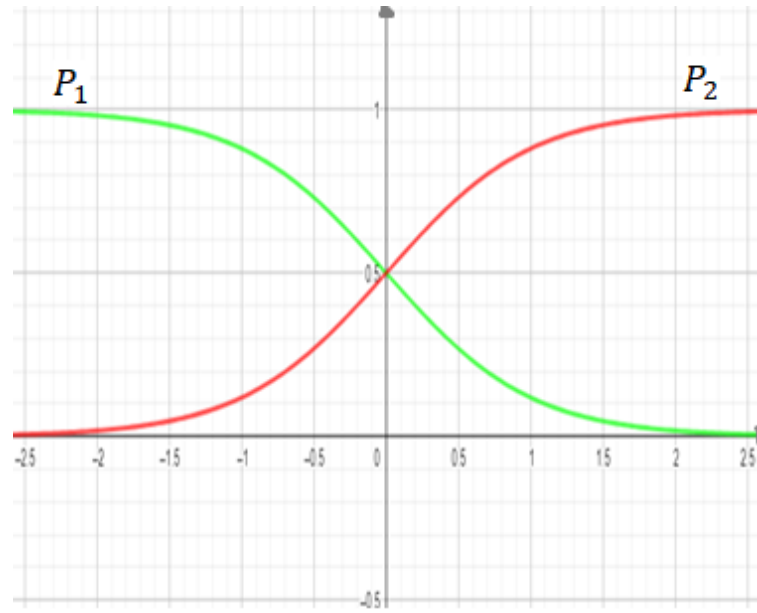
A probabilidade de encontrar partículas com energia E_2 será:

$$P_2 = \frac{e^{-E_2\beta}}{e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta}} \quad (39)$$

Simplificando:

$$P_2 = \frac{1}{1 + e^{-E\beta}} \quad (40)$$

Usando os coeficientes a e b , tem-se que $E\beta = (a + b)\varepsilon$. Graficamente, para $a = b$ (quando o número de partículas é igual para ambas às regiões):

Gráfico 6: probabilidade em função de ε 

Fonte: GeoGebra

Note que o gráfico de P_1 em função de x (verde) decresce enquanto o gráfico de P_2 (vermelho) cresce. Utilizando a FEM que é um extremo da energia livre de Helmholtz, as probabilidades P_1 e P_2 se tornam:

$$P_1 = \frac{1}{1 + \frac{N_1}{N_2}} \quad (41)$$

Se for tratado, por exemplo, o caso da saturação, a razão entre o número de partículas em cada região da bateria vale 1, portanto, a probabilidade de encontrar partículas nessa região será $P_1 = 1/2$.

Para P_2 se tem:

$$P_2 = \frac{1}{1 + \frac{N_2}{N_1}} \quad (42)$$

Aplicando o fato de que $N_2/N_1 = 1$ se obtém: $P_2 = 1/2$

Logo, nota-se que quando a bateria atinge uma FEM igual àquela que faz a energia livre ser um extremo, para $a = b$, ou seja, $N_1 = N_2$, existe igual probabilidade de encontrar partículas tanto com energias E_1 quanto com energias E_2 .

3.4. Média dos potenciais nas duas regiões da bateria

Para obter os valores médios do potencial elétrico nas duas regiões da bateria, utiliza-se a equação (10) combinando-a com a equação (38). Para a região 1, se tem:

$$\langle V_1 \rangle = V_1 \frac{1}{1 + e^{E\beta}} \quad (43)$$

Para a região 2, aplica-se a equação (40) na equação (10):

$$\langle V_2 \rangle = V_2 \frac{1}{1 + e^{-E\beta}} \quad (44)$$

A partir desses resultados, pode-se calcular o valor da diferença de potencial média uma vez que $\varepsilon = V_1 - V_2$, tem-se que:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle V_1 - V_2 \rangle = \langle V_1 \rangle - \langle V_2 \rangle \quad (45)$$

Assim:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{V_1}{1 + e^{E\beta}} - \frac{V_2}{1 + e^{-E\beta}} \quad (46)$$

Logo, vê-se que mesmo que $V_1 = V_2$, apesar da diferença de potencial, no geral, ser nulo, a média é diferente de zero. A média só se tornará nula se $V_1 = V_2 = 0$.

Além da média, pode-se determinar o potencial quadrático médio:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \langle (V_1 - V_2)^2 \rangle \quad (47)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \langle V_1^2 \rangle + \langle V_2^2 \rangle - 2 \langle V_1 \cdot V_2 \rangle \quad (48)$$

Já no caso do potencial quadrático médio, se $V_1 = V_2$, seu valor se anula, mesmo que V_1 e V_2 sejam diferentes de zero.

3.5. Desvio padrão

Sabendo o valor do potencial médio e do potencial quadrático médio, pode-se

determinar o desvio padrão dessa quantidade utilizando a equação (13). Assim:

$$\sigma = (\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2)^{1/2} \quad (49)$$

Aplicando as equações anteriores, tem-se:

$$\sigma = [\langle V_1^2 \rangle + \langle V_2^2 \rangle - 2 \langle V_1 V_2 \rangle - (\langle V_1^2 \rangle + \langle V_2^2 \rangle - 2 \langle V_1 \rangle \langle V_2 \rangle)]^{1/2} \quad (50)$$

Fazendo um algebrismo e rearranjando a expressão:

$$\sigma = (2 \langle V_1 \rangle \langle V_2 \rangle - 2 \langle V_1 V_2 \rangle)^{1/2} \quad (51)$$

Para saber o valor do desvio padrão é necessário descobrir a média de $V_1 \cdot V_2$. Para isso, basta utilizar a equação (), assim:

$$\langle V_1 \cdot V_2 \rangle = V_1 \cdot V_2 \frac{1}{1 + e^{E\beta}} - V_1 \cdot V_2 \frac{1}{1 + e^{-E\beta}} \quad (52)$$

Manipulando a equação, tem-se que:

$$\langle V_1 \cdot V_2 \rangle = -V_1 \cdot V_2 \frac{(e^{E\beta} - e^{-E\beta})}{2 + 2 \cosh E\beta} \quad (53)$$

Rearranjando:

$$\langle V_1 \cdot V_2 \rangle = -V_1 \cdot V_2 \frac{\sinh E\beta}{(1 + \cosh E\beta)} \quad (54)$$

Aplicando esse resultado, tem-se que a expressão para o desvio padrão se torna:

$$\sigma = \left(V_1 \cdot V_2 \frac{1}{(1 + \cosh E\beta)} + 2V_1 \cdot V_2 \frac{\sinh E\beta}{(1 + \cosh E\beta)} \right)^{1/2} \quad (55)$$

Dessa expressão, segue que os potenciais em suas respectivas regiões V_1 e V_2 , a priori, podem assumir quaisquer valores, uma vez que o potencial não tem significado físico. Todavia, quando se admite V_1 ou V_2 iguais à zero, tem-se que o desvio padrão se anularia também. Isso implicaria dizer que a média quadrática é igual ao quadrado da média, ou seja, que a função ε é constante ao longo do processo, logo, qualquer variação na energia do sistema é unicamente devido ao fluxo de partículas entre as duas regiões da bateria. Para que isso seja verdade, a

expressão $\varepsilon_T = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right)$ deve ser na verdade, um valor estacionário.

3.6. Energia interna do sistema

A energia interna do sistema está relacionado à conservação de energia. Sabe-se que por a bateria possuir uma resistência interna, parte da energia utilizada para a realização de trabalho elétrico é convertido em energia térmica na bateria. Essa conversão de energia elétrica em energia térmica deve, por sua vez, aumentar a energia interna.

Para determinar a energia interna a partir da função de partição, faz-se uso da equação (15), assim:

$$U = \frac{(Q_1 \cdot e^{-E_1\beta} + Q_2 \cdot e^{-E_2\beta})}{e^{-E_1\beta} + e^{-E_2\beta}} \varepsilon_T \quad (56)$$

Simplificando a equação em termo de $E\beta$, tem-se:

$$U = \frac{(Q_1 + Q_2 \cdot e^{E\beta})}{1 + e^{E\beta}} \varepsilon_T \quad (57)$$

A energia interna, portanto, aumenta exponencialmente com a energia, porém, para altos valores de $E\beta$, ou seja, para valores baixos de temperatura (equivalente a dizer que $E\beta \gg 1$), a energia interna vai perder o crescimento exponencial e vai tender a evoluir linearmente com a força eletromotriz. Matematicamente:

$$U \approx \frac{(Q_2 \cdot e^{E\beta})}{e^{E\beta}} \varepsilon_T \quad (58)$$

$$U \approx Q_2 \varepsilon_T \quad (59)$$

Ou ainda:

$$U \approx -N_2 e \varepsilon_T \quad (60)$$

Nesse limite, o número de partículas que sairia da região 1 da bateria para a região 2 se reduziria. Como a energia térmica é baixa quando comparada a energia

potencial, não ocorreria um deslocamento de partículas entre as regiões. Pela teoria cinética, equivale a dizer que a agitação térmica não é suficiente para formar um gradiente de concentração. Como efeito global, tem-se que V_1 e V_2 terão valores bem próximos, o que tornaria a energia interna do sistema bem pequeno. Caso $V_1 \rightarrow V_2$, $U \rightarrow 0$.

Em contrapartida, se $E\beta$ for um número muito pequeno, ou seja, se o sistema está sujeito a altas temperaturas (equivale a dizer que $E\beta \ll 1$), o termo exponencial pode ser expandida em uma série de Taylor, assim, usando a aproximação de ordem zero, tem-se:

$$U \cong \frac{(Q_1 + Q_2)}{2} \varepsilon_T \quad (61)$$

Vê-se então que o valor que multiplica ε_0 se torna uma média entre os valores das cargas em ambas as regiões. Isso sugere que o termo geral $\frac{(Q_1 + Q_2 \cdot e^{E\beta})}{1 + e^{E\beta}}$ é, na verdade, o valor da média de carga fornecida pela bateria.

Para verificar esse fato, basta calcular a média da carga armazenada no sistema, assim:

$$\langle Q \rangle = \frac{Q_1}{1 + e^{E\beta}} + \frac{Q_2}{1 + e^{-E\beta}} \quad (62)$$

$$\langle Q \rangle = \frac{Q_1}{1 + e^{E\beta}} + \frac{Q_2 e^{E\beta}}{e^{E\beta} + 1} \quad (63)$$

$$\langle Q \rangle = \frac{(Q_1 + Q_2 \cdot e^{E\beta})}{1 + e^{E\beta}} \quad (64)$$

Essa dependência da média de carga fornecida com a temperatura se dá devido à agitação térmica que desassocia os íons de HCl . É devido essa dissociação que há fluxo de íons de uma região para a outra da bateria, permitindo a existência de uma carga líquida.

Para altas temperaturas, tem-se que, usando a aproximação em série de Taylor para a ordem zero:

$$\langle Q \rangle = \frac{(Q_1 + Q_2)}{2} \quad (65)$$

Resultado semelhante (para esse limite) pode ser obtido se for admitido que as esferas do modelo formem capacitores em paralelo, a energia armazenada por esse capacitor será: $E = C_{eq} \varepsilon_T^2 / 2$ ou $E = Q \varepsilon_T / 2$, uma vez que $C_{eq} = C_1 + C_2$.

Comparando com a equação anterior, a carga total fornecida pela bateria, será igual à quantidade de carga armazenada nos capacitores esféricos. Então, conectando-se a bateria a um fio condutor externo, a corrente que flui através desse fio será devido ao descarregamento dos capacitores. Conclui-se então que, no geral $U = \langle Q \rangle \varepsilon_T$.

3.7. Entropia

A segunda lei da termodinâmica estabelece uma função de estado associada a um estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema. Essa função de estado caracteriza o grau de desordem das partículas, determinando a degradação da energia total do sistema.

Para realizar o cálculo da entropia, será aproveitado o fato de se ter conhecimento da energia livre de Helmholtz. Rearranjando a equação (29), tem-se:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 + e^{E\beta}}{e^{E_1\beta}} \right) \quad (66)$$

Com base na equação (18), a entropia total para o sistema será:

$$S = \frac{\varepsilon_T (Q_1 + Q_2 \cdot e^{E\beta})}{T (1 + e^{E\beta})} + N_0 k \cdot \ln \left(\frac{1 + e^{E\beta}}{e^{E_1\beta}} \right) \quad (67)$$

O termo $\varepsilon_T \frac{(Q_1 + Q_2 \cdot e^{E\beta})}{1 + e^{E\beta}}$ é a energia total do sistema, caracterizando o fato de a entropia ter dependência natural com a energia interna do sistema.

Agora, fazendo o limite em que $E\beta \ll 1$, tem-se usando a série de Taylor e utilizando o termo de ordem zero, tem-se:

$$S \cong \frac{(Q_1 + Q_2)}{2T} \varepsilon_T + N_0 k \cdot \ln(2) \quad (68)$$

Com base no valor determinado da entropia, pode-se estipular o valor da energia que se torna indisponível para o trabalho. A esse valor, dá-se o nome de “trabalho perdido” (TIPLER 2009, p. 657). Como a entropia é uma função de estado, pode-se determinar sua variação para dois estados distintos. Como Q_1 e Q_2 são valores estacionários, mudar o estado da entropia equivale a mudar o estado da FEM, já que são diretamente proporcionais, assim:

$$\Delta S \cong \frac{(Q_1 + Q_2)}{2T} \Delta \varepsilon_T \quad (69)$$

Como o trabalho perdido é

$$W = T \Delta S \quad (70)$$

Com isso, tem-se:

$$W = \frac{(Q_1 + Q_2)}{2} \Delta \varepsilon_T \quad (71)$$

A potência de energia dissipada será então

$$P_{ot} = \frac{W}{\Delta t} = \frac{(Q_1 + Q_2)}{2} \frac{\Delta \varepsilon_0}{\Delta t} \quad (72)$$

Logo, para altas temperaturas, a bateria perde certa quantidade de energia ao longo do tempo para Q_1 e Q_2 estacionário. Essa perda de energia está diretamente ligada à resistência interna da bateria.

3.8. Cálculo da resistência interna

Note que a potencia dissipada é diretamente proporcional à taxa com que a FEM varia com o tempo. A FEM que torna a energia livre um extremo, é a mesma que torna a entropia um extremo, já que essas grandezas estão relacionadas pela expressão $F = U - TS$.

Assim, utilizando $\varepsilon_T = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right)$, tem-se:

$$\Delta \varepsilon_T = \frac{kT}{e} \Delta \left[\ln \frac{N_1}{N_2} \right] \quad (73)$$

Variações no estado da FEM equivalem a variações no logaritmo da razão entre o número de partículas. Como N_2 varia muito pouco com o tempo devido à massa dos íons negativos ser muito maior que a massa dos íons positivos, essa variação irá afetar apenas N_1 , portanto:

$$\Delta\varepsilon_T = \frac{kT}{e} \frac{N_2}{N_1} \frac{1}{N_2} \Delta N_1 \quad (74)$$

Simplificando:

$$\Delta\varepsilon_T = \frac{kT}{e} \frac{1}{N_1} \Delta N_1 \quad (75)$$

Ou ainda em termos de Q_1

$$\Delta\varepsilon_T = \frac{kT}{e^2} \frac{1}{N_1} \Delta Q_1 \quad (76)$$

Se for admitido que durante esse processo de variação de FEM, a corrente interna $I_{int} = \Delta Q_1 / \Delta t$ obedece à lei de Ohm, então:

$$I_{int} = \frac{\varepsilon_{Ti}}{r_{int}} = \frac{N_1 e^2}{kT} \frac{\Delta\varepsilon_0}{\Delta t} \quad (77)$$

Com isso, se obtém uma expressão quantitativa para a resistência interna da bateria, que é:

$$r_{int} = \frac{\varepsilon_{Ti}}{\Delta\varepsilon_0} \frac{kT}{N_1 e^2} \tau \quad (78)$$

Onde $\tau = \Delta t$ é o tempo necessário para que a FEM mude de um estado inicial para um estado final $\Delta\varepsilon_T = \varepsilon_{Tf} - \varepsilon_{Ti}$.

Vê-se, portanto que a resistência elétrica possui dependência linear com a FEM, obedecendo à lei de Ohm. Além disso, nota-se uma dependência linear com a temperatura e com o tempo.

4. DIPOLO ELÉTRICO DE DOIS ESTADOS

4.1. Função de partição de moléculas polares de dois estados

Sabe-se que a função de partição é dada pela equação (8). Aplicando para o dipolo de dois estados, a energia só pode assumir dois valores que estão diretamente ligados ao valor de θ (como mostrado na equação (1)). Será admitido que θ só pode valer 0 ou π , portanto, as energias possíveis seriam:

$$U_1 = -p \cdot E \quad (79)$$

$$U_2 = p \cdot E \quad (80)$$

Portanto, a função de partição se torna:

$$Z = e^{-U_1\beta} + e^{-U_2\beta} \quad (81)$$

Assim:

$$Z = e^{p \cdot E\beta} + e^{-p \cdot E\beta} \quad (82)$$

Que pode ser escrita em termos de uma função hiperbólica:

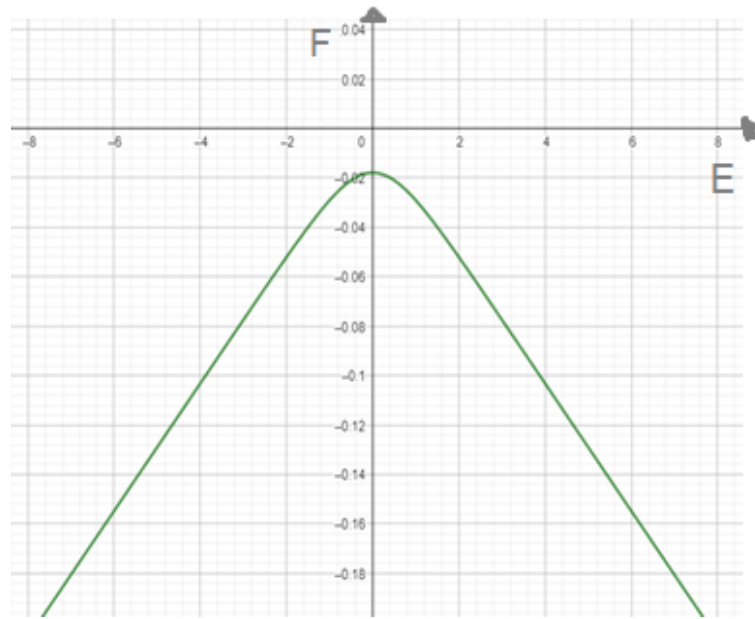
$$Z = 2 \cosh(p \cdot E\beta) \quad (83)$$

4.2. Energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz para a polarização de dois estados à temperatura ambiente vale:

$$F = -25,88 \cdot 10^{-3} \ln[2 \cosh(p \cdot E\beta)] \quad (84)$$

Cujo gráfico da energia livre em função do campo externo E é:

Gráfico 7: Energia livre em função do campo elétrico aplicado

Fonte: Próprio autor

Note, portanto que aumentar o valor do campo fará a energia livre atingir um pico, no entanto, ao continuar aumentando o campo elétrico a partir desse valor, fará a energia disponível para a realização de trabalho diminuir.

O comportamento desse gráfico é semelhante ao comportamento gráfico da energia livre em função da FEM no modelo de bateria estudado anteriormente para quando $a = b = 1$. No caso da polarização de dois estados, a e b sempre vão ser iguais. Portanto, tem-se que o valor de E que torna a energia livre um extremo, será então $E = 0 \text{ N/C}$. Para o caso da bateria, equivaleria a dizer que $N_1 = N_2$.

4.3. Energia interna do sistema

Para determinar a energia média por partícula do sistema composto por moléculas polares, basta tomar a equação (15), assim:

$$\langle u \rangle = -pE \tanh(pE\beta) \quad (85)$$

A energia média total será então:

$$\bar{U} = N \langle u \rangle = -NpE \tanh(pE\beta) \quad (86)$$

Onde N é o número total de partículas polares do sistema.

Podem-se estimar valores para os extremos de altas e baixas temperaturas. Para $pE\beta \gg 1$, tem-se que $\tanh(pE\beta) \approx 1$, portanto, a equação para a energia interna será:

$$\bar{U} = -NpE \quad (87)$$

Como no caso da bateria, baixas temperaturas fará a energia interna depender linearmente da energia elétrica do sistema. Como a temperatura é baixa, basta um pequeno valor de campo elétrico para que as moléculas se orientem na direção desse campo externo.

Já para o caso em que $pE\beta \ll 1$, tem-se que a tangente hiperbólica terá uma aproximação em primeira ordem dada por:

$$\tanh(pE\beta) \approx \frac{1 + pE\beta - (1 - pE\beta)}{1 + pE\beta + 1 - pE\beta} \quad (88)$$

Simplificando

$$\tanh(pE\beta) \approx pE\beta \quad (89)$$

Assim:

$$\bar{U} = -\frac{N(pE)^2}{kT} \quad (90)$$

Note que diferentemente da equação de estado térmico para o gás ideal, por exemplo, a energia interna total para altas temperaturas da polarização de dois estados, varia inversamente com a temperatura. Além disso, varia quadraticamente com o campo elétrico aplicado.

4.4. Probabilidade de encontrar uma molécula a favor do campo ($\theta = 0$) e contra o campo ($\theta = \pi$)

$$P_{prob\theta=0} = \frac{e^{-p.E\beta}}{e^{p.E\beta} + e^{-p.E\beta}} \quad (91)$$

Multiplicando em cima e embaixo da expressão por $e^{p.E\beta}$, tem-se:

$$P_{prob\theta=0} = \frac{1}{1 + e^{2p.E\beta}} \quad (92)$$

$$P_{rob\theta=\pi} = \frac{e^{p.E\beta}}{e^{p.E\beta} + e^{-p.E\beta}} \quad (93)$$

Multiplicando em cima e embaixo da expressão por $e^{-p.E\beta}$, tem-se:

$$P_{rob\theta=\pi} = \frac{1}{1 + e^{-2p.E\beta}} \quad (94)$$

Sabendo dos valores da probabilidade de encontrar uma molécula apontando a favor do campo ou contra ele, pode-se determinar o valor do módulo da polarização média e conseqüentemente, a polarização total.

4.5. Polarização média e polarização total

A polarização total de um material com moléculas polares está diretamente relacionada à densidade de cargas de polarização. Sua definição, no entanto, está ligada ao momento de dipolo elétrico da substância e é tratado como sendo a quantidade de momentos de dipolo por unidade de volume.

A média do módulo do momento de dipolo total do sistema vale, com base na equação (10):

$$\langle p \rangle = \frac{pe^{p.E\beta}}{e^{p.E\beta} + e^{-p.E\beta}} - \frac{pe^{-p.E\beta}}{e^{p.E\beta} + e^{-p.E\beta}} \quad (95)$$

Colocando p em evidência, tem-se:

$$\langle p \rangle = p \frac{e^{p.E\beta} - e^{-p.E\beta}}{e^{p.E\beta} + e^{-p.E\beta}} \quad (96)$$

Simplificando:

$$\langle p \rangle = p \tanh(p.E\beta) \quad (97)$$

No limite de altas temperaturas, ou seja, quando $p.E\beta \ll 1$, tem-se que a polarização média vale:

$$\langle p \rangle = \frac{p^2 E}{kT} \quad (98)$$

Nota-se uma dependência linear da média do momento de dipolo com o campo elétrico impresso e depende inversamente da temperatura. Essa dependência inversa com a temperatura está ligada a lei de Curie. Sabendo o valor do momento de dipolo médio, pode-se determinar a polarização total do sistema. Ela vale:

$$P = N \langle p \rangle = \frac{Np^2 E}{kT} \quad (99)$$

Partindo desse resultado, pode-se determinar uma equação para a suscetibilidade elétrica através da equação (2). Assim:

$$\chi = \frac{Np^2}{\epsilon_0 kT} \quad (100)$$

4.6. Entropia

Partindo da equação (18), teremos que a entropia fica sendo:

$$S = k \ln[2 \cosh(pE\beta)] - \frac{pE \tanh(pE\beta)}{T} \quad (101)$$

Usando a aproximação de ordem um da série de Taylor, a entropia se torna, para altas temperaturas:

$$S = k \ln(2) - \frac{(pE)^2}{kT^2} \quad (102)$$

É interessante notar que para esse limite, mesmo após ter desligado o campo elétrico externo, a entropia assumirá um valor constante e diferente de zero. Quando se desliga o campo, a agitação térmica fará com que as moléculas polares tenham sua orientação alterada novamente. Essa alteração será a responsável pelo valor da entropia $S_0 = k \ln(2)$.

5. PARAMAGNETO DE DOIS ESTADOS

5.1. Função de partição do paramagneto de dois estados

Utilizando a equação para a energia de cada dipolo dada por (3), teremos que para os dois estados ($\theta = 0$ e $\theta = \pi$), como sendo:

$$U_{\theta=0} = -m_0 B \quad (103)$$

$$U_{\theta=\pi} = m_0 B \quad (104)$$

Portanto, a função de partição para esses dois estados de energia será:

$$Z = 2 \cosh(\beta m_0 B) \quad (105)$$

Que é análoga a função de partição para as moléculas polares. Tem-se então que a energia livre de Helmholtz vale:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta m_0 B)] \quad (106)$$

A energia interna total será:

$$\bar{U} = -N \mu B \tanh(\beta m_0 B) \quad (107)$$

Por fim, a entropia do sistema é:

$$S = k \ln[2 \cosh\left(\frac{m_0 B}{kT}\right)] - \frac{m_0 B \tanh\left(\frac{m_0 B}{kT}\right)}{T} \quad (108)$$

O momento de dipolo magnético e a magnetização total do sistema também terão equações semelhantes as da molécula polar, portanto, tem-se respectivamente:

$$\langle m_0 \rangle = m_0 \tanh(\beta m_0 B) \quad (109)$$

$$M = N \langle m_0 \rangle = N m_0 \tanh(\beta m_0 B) \quad (110)$$

No limite de altas temperaturas, a magnetização total se torna:

$$M = \frac{Nm_0^2}{kT} B \quad (111)$$

Com base na equação (4), tem-se que a susceptibilidade magnética é definida como sendo:

$$\chi_m = \frac{N\mu_0 m_0^2}{kT} \quad (112)$$

Que determina o quão susceptível um material é para aumentar a sua magnetização total quando sujeito a um campo magnético.

5.2. Capacidade térmica a volume constante do paramagneto de dois estados

Partindo do conhecimento da entropia, pode-se calcular a capacidade térmica a volume constante para o sistema do paramagneto. Conhecendo a capacidade térmica, pode-se estabelecer a quantidade de energia necessária para alterar a temperatura do sistema em um grau.

A equação que determina a capacidade térmica por partícula a volume constante é:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (113)$$

Assim:

$$C_V = k \left[\frac{m_0 B \operatorname{sech} \left(\frac{m_0 B}{kT} \right)}{kT} \right]^2 \quad (114)$$

No limite de altas temperaturas, a capacidade térmica se torna:

$$C_V = k \left(\frac{m_0 B}{kT} \right)^2 \quad (115)$$

Tendo então uma dependência quadrática com o campo magnético aplicado e dependendo inversamente do quadrado da temperatura. Portanto, usa-se menos energia para variar a temperatura de um paramagneto quando o campo externo

aplicado é menor.

Ao comparar esse resultado com a equação da capacidade térmica por partícula para um sólido de Einstein no limite de altas temperaturas $C_V = k$. Esse valor da capacidade térmica a volume constante por partícula vale apenas para materiais puramente paramagnéticos, ou seja, desconsidera qualquer interação intermolecular existente entre os átomos do material e só existe enquanto houver a existência de um campo magnético externo. Para valores típicos de $m_0 \sim 10^{-23} J/T$ e para um campo externo igual a $B \sim 1.10^3 T$, tem-se para um mol de partículas que $C_V \sim 8,048.10^{-23} J/K$.

6. CONCLUSÃO/ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi apresentado um modelo teórico equipotencial que possibilitou a aplicação da mecânica estatística para o entendimento microscópico da força eletromotriz via abordagem do ensemble canônico, além disso, utilizou-se esse ensemble para o estudo de fenômenos elétricos e magnéticos da polarização dielétrica e da magnetização.

Para a bateria, foi obtida através de uma análise simples das energias possíveis para o sistema a função de partição. Por intermédio dela, foi possível analisar o comportamento gráfico da energia livre de Helmholtz para $Z < 1$, $Z = 1$ e $Z > 1$ e foi notado que só existiam valores possíveis para $Z \geq 1$ para a função de partição. Através desse resultado, analisou-se o comportamento da energia livre em função da FEM. O gráfico plotado, mostra que a energia livre tem um extremo.

Através do cálculo da FEM que torna a energia livre de Helmholtz um extremo, foi mostrado que essa FEM depende linearmente da temperatura e do logaritmo entre a razão do número de partículas. Além disso, utilizando a equação da entropia, foi calculado o trabalho que é perdido na forma de calor pela bateria. Através desse trabalho perdido, determinou-se uma equação para a resistência interna da bateria, mostrando que ela obedecia à primeira lei de Ohm.

Para moléculas polares, foi visto que a energia de cada dipolo elétrico possui uma dependência com o cosseno do ângulo entre o vetor campo elétrico aplicado e o vetor de dipolo. Foi então considerado que as energias da molécula dipolar só possa ter dois valores possíveis, sendo eles a favor do campo ou contra o campo. Assim, a função de partição se tornou simples de ser calculada, possuindo apenas

dois termos. Partindo dessa função, foi obtido a energia livre de Helmholtz para o sistema e verificado graficamente que possuíam características semelhantes à energia livre da bateria.

O gráfico da variação da energia livre em função do campo elétrico externo aplicado mostrou que havia um valor de extremo e que esse valor era atingido apenas quando o campo elétrico externo era nulo. Ainda utilizando a função de partição, foi obtido alguns valores médios para o sistema, como é o caso do módulo do vetor de polarização e da energia interna do sistema.

Resultados semelhantes foram obtidos a partir do estudo do paramagneto de dois estados. Como no caso da polarização, a energia dependia do cosseno entre o campo externo e o momento de dipolo elétrico e para a construção da função de partição, consideraram-se apenas dois valores já mencionados anteriormente. Verificou-se então que a susceptibilidade magnética dependia inversamente da temperatura, tal como a susceptibilidade elétrica.

Através da energia livre, determinou-se a entropia e com essa função de estado, foi possível mostrar que a capacidade térmica a volume constante do paramagneto de dois estados dependia do quadrado do campo externo aplicado no limite de altas temperaturas e foi visto que essa capacidade térmica não considerava nenhuma outra interação entre as moléculas, portanto, trata-se apenas de uma situação hipotética.

Com esses resultados, portando, conseguiu-se verificar a relação que algumas variáveis termodinâmicas como a energia livre de Helmholtz, a energia interna e a entropia, apresentaram com algumas variáveis elétricas, como a FEM, a resistência elétrica e o módulo do vetor de polarização elétrica e magnética.

7. REFERÊNCIAS

BENAVIDES-FAJARDO, J. E., Romero-Bastida, M., Perdomo, F. A., & Núñez-Santiago, M. C.. Classical thermodynamic-based models for predicting physical properties of a biodiesel fuel. *Ingeniería Agrícola y Biosistemas*, 10(1), p. 13–32. (Fevereiro, 2018).

CAMARGO, Aduar J., Quinteiro José G., Avila, Luis A., Gutierrez, Gail A.. Potencial Termodinámico de un Refrigerador Intermitente por Adsorción bajo las Condiciones Climáticas de Riohacha, en Colombia. *Información Tecnológica*. Vol 30, p. 139-146, (2019).

CRISTALDO-OLIVEIRA, M., Ojeda-González, A., Santos, L. N., Prestes, A., Laurindo Sousa A. N.. Uma Revisão da Teoria Cinética em Física de Plasma para se Obter uma Forma Simplificada da Equação de Grad-Shafranov. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 42, p. 297-309, (2020).

D.J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics* (Prentice Hall, New Jersey, 1999), 3ª ed.

D. Halliday, R. Resnick e J. Walker, *Fundamentos de Física* (LTC editora, Rio de Janeiro, 2012), vol. 3, 9ª ed.

DOURADO, Sinara Santos. Marcelo Amorim Marchiori. Processos quase estáticos, reversibilidade e os limites da Termodinâmica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 41, p. 67-80, (2019).

EISBERG e RESNICK, *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos núcleos e partículas* (LTC editora, Rio de Janeiro 1979), vol único 1º ed.

F. CASTILLO-BORJA., U.I. Bravo-Sanchez. Simulacion molecular de isothermas de adsorción para hidratos simples de metano y dióxido de carbono. *Revista Mexicana de Física*. Vol 62, p. 93-99, (Novembro, 2015).

FEYNMAN, Richard P.; LEIGHTON Robert B.; SANDS, M. *Lições de Física de Feynman* (Porto Alegre: Bookman, 2008), Vol. 1. Edição definitiva.

FERREIRA, G.F. Leal. Um modelo de pilha elétrica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2003.

FONTANA, R.D.B. Os enunciados da segunda lei da termodinâmica: Uma possível abordagem. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 38, p. 1131-1138, (2016).

FREITAS, Lucas R. D., Pereira Luiz Felipe C. Variação da entropia total para um corpo em contato com reservatórios térmicos: o caminho da reversibilidade. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 41, p. 331-337, (2019).

HEWITT, Paul G. Física conceitual (Bookman editora Ltda, 2015), volume único, 12^o ed.

HOLANDA, L. M; RAMOS, I. R. O; LIMA, A. P; BRAGA, J. P. M; SOUSA, H. T. C. M. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 42, 196 (2020).

H.M. Nussenzveig, Curso de Física Básica (Edgard Blücher, São Paulo, 1997), v. 3, 1^a ed.

H.M. Nussenzveig, Curso de Física Básica (Edgard Blücher, São Paulo, 1998), v. 2, 1^a ed.

KROETZ, Tiago. Processos Termodinâmicos em Linha Reta em Diagramas p-V. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 41, p. 136-144, (2019).

LARANJEIRAS, Cássio C; CHIAPPIN, José R. N. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 30, 1601 (2008).

RAMOS, Igor Rochaid Oliveira, BRAGA, João Philipe Macedo, ATAÍDE, João Vitor Alencar, LIMA, Alexsandro Pereira, HOLANDA, Lino. Eletrostática em sistemas coloidais carregados, 2018.

SALINAS, Sílvio R. A. Introdução a Física Estatística (Reimpr. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005), 2^a ed.

Stephen Blundell. Concepts in thermal physics (Publisher: OUP Oxford, 2006), vol. 1. 1^a ed.

SOUSA, J. Ricardo. O paradoxo da função de partição. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol 43, p. 102-108, (2021)

Stephen Blundell. Concepts in thermal physics (Publisher: OUP Oxford, 2006), vol. 1. 1^a ed.

TIPLER, Paul A.; MOSCA, G. Física para cientistas e engenheiros (Rio de Janeiro: LTC, 2009), vol. 2. 6^a ed.

VOLCHAN, Sérgio B. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 28, 313-318 (2006).