

APLICAÇÃO DOS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS EM SISTEMAS FÍSICOS DISTINTOS

Almeida, V. C. *

Ferreira, R. M. S. †

Submitted: 30 nov.2022. Approved: 15 abr. 2022.

Revista Eletrônica de Ciências Exatas e Tecnológicas
ABR-2023, 4ª Edição, Volume 1.

RESUMO

Neste artigo realiza-se uma aplicação dos potenciais termodinâmicos em sistemas físicos, a saber, sistema termodinâmico com o caso da tensão superficial, sistema mecânico através da utilização de uma haste elástica e sistema magnético para o caso da molécula de água. O objetivo deste trabalho encontra-se pautado na aplicação dos potenciais termodinâmicos não apenas em sistemas físicos termodinâmicos, mas, também em outros tipos de sistemas físicos, como por exemplo, sistemas mecânicos e sistemas magnéticos. Os resultados deste artigo revelam que através dos potenciais termodinâmicos pode-se obter as equações de estado correspondentes ao potencial termodinâmico de diferentes sistemas físicos, isto é, os potenciais termodinâmicos vistos nas disciplinas de Termodinâmica no ensino superior em cursos de ciências exatas e tecnológicas, podem ser utilizados em sistemas físicos que aparecem em outras disciplinas, contribuindo para uma melhor articulação entre os conteúdos e consequentemente, um aprendizado com uma dimensão do todo por parte dos estudantes.

Palavras-chave: Termodinâmica, Potenciais Termodinâmicos, Sistemas Físicos.

ABSTRACT

This article presents an application of thermodynamic potentials in physical systems, namely, a thermodynamic system in the case of surface tension, a mechanical system using an elastic rod and a magnetic system to case of a molecule of water. The objective of this work is based on the application of thermodynamic potentials not only in thermodynamic physical systems, but also in other types of physical systems, such as mechanical systems and magnetic systems. The results of this article reveal that through the thermodynamic potentials it is possible to obtain the equations of state corresponding to the thermodynamic potential of different physical systems, that is, the thermodynamic potentials seen in the disciplines of Thermodynamics in higher education in exact and technological sciences courses, can be used in physical systems that appear in other disciplines, contributing to a better articulation between the contents and, consequently, a learning with a dimension of the whole by the students.

Keywords: Thermodynamic Potentials, Legendre Transform, Physical Systems.

Sumário

Sumário	1
Introdução	1
Fundamentação Teórica	2
A Primeira Lei da Termodinâmica	2
Os Potenciais Termodinâmicos	2
Aplicações dos Potenciais Termodinâmicos	4
Considerações Finais	9
Referências	9

INTRODUÇÃO

O conceito de potenciais termodinâmicos foi introduzido por Pierre Duhem em 1886 (AMIT; VERBIN, 1999). Os potenciais termodinâmicos não podem ser medidos como temperatura ou pressão. Estes podem ser encontrados em termos de variáveis mensuráveis como pressão, volume e temperatura, envolvendo por exemplo, os termos $+PV$ e $-TS$ (SALINAS, 1997). Todas as propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser encontradas tomando as derivadas parciais dos potenciais termodinâmicos. Os potenciais termodinâmicos têm múltiplas variáveis independentes associadas. As derivadas parciais de segunda ordem de um potencial termodinâmico em relação às variáveis termodinâmicas são independente da ordem da diferenciação (AMAKU; COUTINHO; OLIVEIRA, 2021).

Os potenciais termodinâmicos também são cha-

* Vitor Calmon Almeida. Bacharel em Ciências Exatas e Tecnológicas (UFRB) e graduando no curso de Engenharia Civil (UFRB). E-mail: vitoralmeida1998@outlook.com

† Rogelma Maria da Silva Ferreira. Possui graduação em Física pela Universidade do Estado do Ceará (UFC), Mestrado em Física pela Universidade Federal do Ceará (UFC) e Doutorado em Física pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Tem experiência na área de Física Estatística, com ênfase em Difusão anômala. Filiação: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (CETEC)/ Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), Brasil. E-mail: rogelma.maria@ufrb.edu.br



ISSN:
2763-8855

REOCT
Revista Eletrônica de Ciências Exatas e Tecnológicas



mados de energia livre e referem-se a funções tipo energia, onde o equilíbrio termodinâmico corresponde a um mínimo global. Essa “energia livre” corresponde a uma determinada quantidade de energia disponível para a realização de um trabalho mecânico em situações diversas. A existência de potenciais termodinâmicos está ligada à necessidade de descrever um sistema termodinâmico por meio de uma determinada variável de estado (CASQUILHO; TEIXEIRA, 2012; LEONEL, 2015).

Os potenciais termodinâmicos possuem diversas aplicações. Dentre estas, Shapiro e Moran (2009) mencionam que os parâmetros termodinâmicos podem ser utilizados na análise de desempenho de produção de energia, bem como de energia consumida por máquinas e dispositivos termodinâmicos, sendo também empregados para comparar diferentes ciclos termodinâmicos com relação a sua entrada de energia e eficiência, por exemplo, uma seleção adequada das propriedades de transporte reduzem a queda de pressão, entrada de energia e o custo de funcionamento. Portanto, o estudo dos potenciais termodinâmicos bem como dos parâmetros termodinâmicos, são extremamente úteis para alunos, professores, pesquisadores, consultores e as pessoas na indústria (SINGAL; RAJWINDER, 2016).

Por outro lado, de acordo com Sestari, Garcia e Santarosa (2021), a compartimentalização do conhecimento e a divisão dos saberes em disciplinas e subdisciplinas cada vez mais específicas, dividem os conhecimentos e desencadeia uma superespecialização em áreas muito restritas. Essa fragmentação especializada apresenta os conhecimentos desarticulados do todo dificultando a sua significação para o sujeito aprendiz. Diante do exposto, este artigo propõe-se a mostrar que os potenciais termodinâmicos, vistos nas disciplinas de Termodinâmica no ensino superior em cursos de ciências exatas e tecnológicas, podem ser utilizados em sistemas físicos que aparecem em outras disciplinas, como por exemplo, sistemas magnéticos envolvendo o dipolo elétrico.

Este artigo está dividido da seguinte forma: Na seção 1, aborda-se a primeira lei da termodinâmica através de uma breve revisão da literatura para uma melhor compreensão dos potenciais termodinâmicos. Na seção 2, apresenta-se o conceito de potencial termodinâmico e a sua relevância. Em seguida, com a aplicação da transformada de Legendre, obtêm-se os potenciais termodinâmicos. Na seção 3, realizam-se aplicações dos potenciais termodinâmicos em sistemas físicos distintos, a saber, sistema mecânico com o caso da haste elástica, sistema termodinâmico no contexto de tensão superficial e sistemas magnéticos. Por fim, na seção 4, apresenta-se as considerações finais deste artigo.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica relata que o calor recebido por um sistema termodinâmico é equivalente à soma entre a variação da energia interna do sistema e o trabalho, sendo dada por

$$Q = \Delta U + W, \quad (1)$$

onde Q é a quantidade de calor, ou seja, a transferência de energia entre os corpos, a qual é cessada quando os corpos atingem a mesma temperatura, e W é o trabalho realizado no sistema, sendo este trabalho negativo quando realizado sobre o sistema e positivo quando realizado pelo sistema (HUGH; FREEDMAN, 2016; CORREIA; OLIVEIRA, 2018). Por fim, U é a energia interna total do sistema, sendo esta positiva, quando fornecemos calor ou realizamos trabalho sobre o sistema, e negativa quando removemos calor do sistema ou o sistema realiza trabalho. Com a utilização da primeira lei da termodinâmica na forma diferencial, dada por

$$dU = TdS - pdV, \quad (2)$$

mostra-se neste trabalho que os potenciais termodinâmicos podem ser utilizados no estudo de sistemas físicos distintos, tais como sistemas termodinâmicos, sistemas mecânicos e sistemas magnéticos (AMIT; VERBIN, 1999; SALINAS, 1997).

OS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

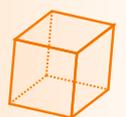
A transformada de Legendre (B.; WEBER, 2005; ZIA; REDISH; MCKAY, 2009) representa uma ferramenta eficiente na utilização dos potenciais termodinâmicos, dado que, com a troca de variáveis, pode-se obter grandezas termodinâmicas de fácil medição nos laboratórios. A seguir, apresentam-se os potenciais termodinâmicos utilizando a transformada de Legendre e as equações de estado correspondentes a cada potencial termodinâmico.

A energia livre de Helmholtz

O potencial termodinâmico denominado energia livre de Helmholtz, F , caracteriza-se pela troca da entropia S , pela temperatura T , no qual S e T representa o par canônico desta transformada. Aplicando a transformada de Legendre na equação da energia interna $U(S, V, N)$, obtemos uma nova função $F(T, V, N)$, dada por

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S. \quad (3)$$

Na equação (3), verifica-se que a aplicação da transformada de Legendre gerou uma nova função F , sendo esta equivalente a função da energia interna subtraída do par canônico da energia livre de Helmholtz, (T, S) , onde T , é a derivada parcial da energia interna



com relação a variável independente S . Desta maneira, pode-se escrever

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS. \quad (4)$$

A equação (4) representa uma das transformadas da energia interna, da qual gera-se uma nova função denominada energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$, sendo esta um dos potenciais termodinâmicos. Portanto, a transformada de Legendre transformou a variável independente S em outra variável independente T , através da derivada da função aplicada na transformada. Por outro lado, sendo as equações de estado na representação

da energia interna dada por:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (5)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,S}, \quad (6)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}, \quad (7)$$

a partir da energia livre de Helmholtz, pode-se encontrar as equações de estado de S , P e μ por meio da equação (4). Diferenciando os membros da equação (4), encontra-se

$$dF = dU - d(TS). \quad (8)$$

Além disso, com o uso da equação (5), pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,S} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN - SdT. \quad (9)$$

Comparando-se os membros da equação (9) com as equações (6) e (7), encontram-se as equações de estado na representação da energia de Helmholtz, dadas por

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (10)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (11)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (12)$$

As equações (10), (11) e (12) são as equações de estado da entropia S , da pressão P e do potencial químico μ na representação da energia livre de Helmholtz.

A entalpia

A entalpia H também representa um potencial termodinâmico obtido pela transformada de Legendre,

da qual corresponde a mudança de $U(S, V, N)$ para $H(S, P, N)$, ou seja, a troca da variável independente V por P , sendo este o único par canônico da transformada de Legendre. Desta maneira,

$$H(S, P, N) = U(S, V, N) - PV. \quad (13)$$

Sendo P definido pela equação (6), pode-se escrever a equação (13) como

$$H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV. \quad (14)$$

Diferenciando a equação (14), segue-se que

$$dH = dU + d(PV), \quad (15)$$

Com o uso da equação (6), pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} dN = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN + VdP \quad (16)$$

Comparando-se os membros da equação (16), com as equações de estado (5) e (7), encontram-se as equações de estado na representação da entalpia, dadas por

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N}, \quad (17)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N}, \quad (18)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}. \quad (19)$$



As equações (17), (18) e (19) são as equações de estado da temperatura T , do volume V e do potencial químico μ na representação da entalpia.

A energia livre de Gibbs

O potencial termodinâmico denominado energia livre de Gibbs, pode ser obtido através da transformada de Legendre da energia livre de Helmholtz, com a mudança da variável V por P , sendo este o par canônico desta transformada de Legendre,

$$G(T, P, N) = F(T, V, N) - PV. \quad (20)$$

Com o uso da equação (11), pode-se reescrever a equação (20) como,

$$G(T, P, N) = F(T, V, N) + PV. \quad (21)$$

Diferenciando a equação (21), segue-se que

$$dG = dF + d(PV). \quad (22)$$

Utilizando a equação (11), pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} dN = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN + VdP. \quad (23)$$

Comparando-se os membros da equação (23), com as equações de estado (10) e (12), encontram-se as equações de estado na representação da energia livre de Gibbs, dadas por

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad (24)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}, \quad (25)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}. \quad (26)$$

As equações (24), (25) e (26) são as equações de estado do volume V , da entropia S e do potencial químico μ na representação da energia livre de Gibbs.

O grande potencial termodinâmico

Um outro potencial termodinâmico, denominado grande potencial termodinâmico, obtém-se com a aplicação da transformada de Legendre através da mudança da variável N por μ . Desta maneira,

$$\phi(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N. \quad (27)$$

Diferenciando os membros da equação (27),

$$d\phi = dF - d(\mu N). \quad (28)$$

Utilizando a equação (12), pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV - Nd\mu. \quad (29)$$

Comparando-se os membros da equação (29) com as equações de estado (10) e (11), encontram-se as equações de estado na representação do grande potencial termodinâmico, dadas por

$$S = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad (30)$$

$$P = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad (31)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (32)$$

As equações (30), (31) e (32) são as equações de estado da entropia S , da pressão P e do número de

partículas N na representação do grande potencial termodinâmico.

APLICAÇÕES DOS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Nesta seção, ponto central deste artigo, mostra-se que os potenciais termodinâmicos podem ser utilizados no estudo de sistemas físicos distintos, apresentados a seguir. Em geral, o trabalho se escreve como

$$dW = Xdx, \quad (33)$$

onde X representa uma força generalizada e x denominamos por deslocamento generalizado. No caso de um fluido, podemos ter uma correspondência entre as gran-



dezas termodinâmicas do fluido e tais grandezas generalizadas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Correspondência entre as grandezas termodinâmicas do fluido e as grandezas generalizadas.

X	x	dW
$-p$	V	$-pdV$

Fonte: Adaptado de [Blundell e Blundell \(2009\)](#)

Aplicação 1: Tensão Superficial

A tensão superficial da água comporta-se como uma fina camada elástica na superfície, sendo dada pela ligação de hidrogênio da molécula de água em todas as direções. Todavia, as moléculas que estão localizadas na superfície realizam as ligações somente com as moléculas mais próximas, que estão ao seu redor e abaixo, resultando na contração do líquido e ocasionado a tensão superficial ([VITORI, 2015](#)). Alguns objetos pequenos podem flutuar na água e algumas espécies de insetos chegam até a caminhar sobre a superfície da água, como mostra a Figura (1).

Com a utilização da primeira lei da termodinâmica aplicada a tensão superficial, segue-se que

$$dU = TdS + \gamma dA, \quad (34)$$

onde γ representa a tensão superficial.

Os potenciais termodinâmicos são úteis no estudo de fluidos [Feistel et al. \(2008\)](#). Com o uso a energia livre de Helmholtz aplicada à tensão superficial, encontra-se

$$F(T, A) = U - TS. \quad (35)$$

Diferenciando a equação (35),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T dA = \gamma dA - SdT \quad (36)$$

Comparando os membros da equação (36), verifica-se que,

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T, \quad (37)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A. \quad (38)$$

Portanto, as equações 37 e 38 representam, respectivamente, a tensão superficial e a entropia como funções de estado para a tensão superficial. Aqui, pode-se encontrar as relações de Maxwell para a tensão superficial. Diferenciando ambos os membros da equação (38) em relação a área,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A. \quad (39)$$

Por meio da diferenciação exata, pode-se inverter a ordem das derivadas parciais do lado esquerdo da equação (39), ou seja

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T. \quad (40)$$

Portanto, utilizando a relação da tensão superficial dada pela equação (37), encontra-se

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A. \quad (41)$$

A Tabela 2 mostra a relação entre as grandezas correspondentes a tensão superficial e as grandezas generalizadas.

Tabela 2 – Correspondência entre as grandezas associadas com a tensão superficial e as grandezas generalizadas.

X	x	dW
γ	A	dA

Fonte: Adaptado de [Blundell e Blundell \(2009\)](#)

Através da primeira lei da termodinâmica, pode-se mostrar a variação da energia interna isotermicamente,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + \gamma. \quad (42)$$

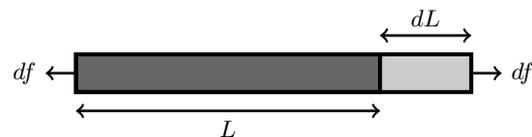
Utilizando a relação de Maxwell para o caso da tensão superficial, conclui-se que a variação da energia interna neste caso, será dada por,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \frac{TNK_B}{A} + \gamma. \quad (43)$$

Aplicação 2: Haste elástica

Aqui, considera-se uma haste elástica feita de qualquer material elástico com área de seção transversal A e comprimento L , mantida a uma temperatura T , e colocada sob uma tensão infinitesimal df , que estende-se por um comprimento infinitesimal dL da haste, como mostrado na Figura (2).

Figura 2 – Haste deformada.



Fonte: Os autores.

O módulo de Young isotérmico, E_T , é definido como a razão entre tensão $\sigma = df/A$ e a deformação, $\epsilon = dL/L$ [Salinas \(1997\)](#), de modo que

$$E_T = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T. \quad (44)$$



Figura 1 – Tensão superficial da água.



Fonte: School (2019)

O módulo de Young, dado pela equação (44) mede a rigidez da haste e $E_T > 0$ (SALINAS, 1997). Existe outra quantidade útil que caracteriza uma haste elástica, sendo esta a expansividade linear em tensão constante, α_f , dada por

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f, \quad (45)$$

sendo a variação fracionária do comprimento com a temperatura (SALINAS, 1997), onde α é positiva na maioria dos sistemas elásticos. Ao pendurarmos um peso na extremidade de um fio metálico (mantendo assim a tensão f constante do fio) e aquecermos o fio, este se estenderá. Isto implica que, $\alpha_f > 0$, para um fio metálico. No entanto, ao pendurarmos um peso por um pedaço de borracha e fornecermos calor, veremos que a borracha se contrai, o que implica que, $\alpha_f < 0$, para borracha. Isolando a tensão infinitesimal df e utilizando o módulo de Young dado na equação (44), pode-se ver como a tensão de um fio mantido em comprimento constante varia com a temperatura,

$$df = \sigma A = \frac{E_T A dL}{L}. \quad (46)$$

Diferenciando a equação (46) em relação a temperatura, segue-se que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = -\frac{E_T A}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f \left(\frac{\partial f}{\partial L} \right)_T. \quad (47)$$

Utilizando equação (45), encontra-se

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = -E_T A \alpha_f. \quad (48)$$

A equação (48) representa um potencial termodinâmico para o caso de uma haste elástica.

As equações de estado do sistema podem ser encontradas sistema, por exemplo, o potencial na representação da energia livre de Helmholtz. Reescrevendo a primeira lei da termodinâmica para este sistema, segue-se que

$$dU = TdS + fdL + \mu dN. \quad (49)$$

Aplicando a primeira lei da termodinâmica e diferenciando a equação da energia livre Helmholtz, encontra-se

$$dF(T, L, N) = dU - d(TS), \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,N} dL + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,L} dN = fdL + \mu dN - SdT \quad (51)$$

Comparando-se os membros da equação (51), obtêm-se a entropia, a tensão e o potencial químico na representação da energia livre de Helmholtz, para uma haste elástica:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L,N}, \quad (52)$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,N}, \quad (53)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,L}. \quad (54)$$



As equações (52), (53) e (54) são as equações de estado de S , f , e μ na representação da energia livre de Helmholtz para o caso da haste elástica. É sabido que a energia interna para um gás ideal não muda quando ele é expandido isotermicamente, todavia, pode-se descobrir como a energia interna varia para uma haste elástica quando esta é expandida isotermicamente. Utilizando a primeira lei da termodinâmica,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + f. \quad (55)$$

Aplicando a relação de Maxwell, dada pela equação (56), para a haste elástica,

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad (56)$$

encontra-se a variação da energia interna na haste com relação ao seu comprimento a uma temperatura constante, como segue

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = f + T E_T A \alpha_f. \quad (57)$$

A Tabela 3 mostra a correspondência entre as grandezas associadas com a haste elástica e as grandezas generalizadas.

Tabela 3 – Correspondência entre as grandezas associadas com a haste elástica e as grandezas generalizadas.

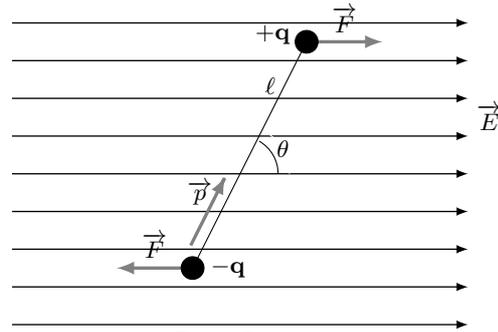
X	x	dW
f	L	dL

Fonte: Adaptado de Blundell e Blundell (2009)

Aplicação 3: Sistemas magnéticos

Um dipolo elétrico é constituído por duas cargas $+q$ e $-q$, de mesmo módulo e sinais contrários, separadas por uma distância ℓ (HALLIDAY; RESNICK, 2009). Na Figura (3), pode-se observar um dipolo elétrico inserido em um campo elétrico uniforme. Com a ação do campo, as duas extremidades do dipolo estão sujeitas a forças de mesmo módulo, direção, porém, com sentidos contrários. A carga positiva possui força no mesmo sentido das linhas de campo do campo elétrico, enquanto que a força da carga negativa possui sentido contrário às linhas do campo elétrico. A força \vec{F} vista na Figura (3) possui magnitude $\vec{F} = qE$, ou seja, o produto dos módulos da carga pelo campo elétrico. Além das forças, tem-se o vetor do momento de dipolo (\vec{p}), sempre saindo da carga negativa e apontando para a carga positiva. No caso em que o campo elétrico faz um ângulo com o momento de dipolo, apenas as componentes do campo elétrico paralela ao momento dipolar terão energia potencial.

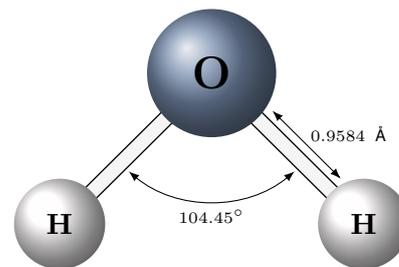
Figura 3 – Dipolo elétrico.



Fonte: Os autores.

Um exemplo onde podemos encontrar essa estrutura do dipolo elétrico na natureza é a molécula de água. A água, apesar de ser uma molécula simples, possui 72 anomalias; ou seja, 72 comportamentos em que ela atua de maneira diferente dos demais materiais (CHAPLIN, 2019). A água é um elemento composto por dois átomos de hidrogênio, H, e por um átomo de Oxigênio, O, formando a molécula H_2O . A água possui duas ligações covalentes. Estas ligações covalentes da água não se posicionam linearmente como no caso da maioria dos materiais, mas formam um ângulo de 104° , como ilustrado na Figura (4) (BARBOSA, 2015; SILVA; ALBERTONI, 2013). O oxigênio, por ter mais prótons que o hidrogênio, atrai mais os elétrons compartilhados. O ângulo entre as ligações e eletronegatividade do oxigênio, faz com que a água seja uma molécula polar.

Figura 4 – Molécula de água mostrando a ligação covalente em V.



Fonte: Os autores.

Visto que a energia potencial de um dipolo elétrico é definida por,

$$dW = -\vec{p} \cdot d\vec{E}. \quad (58)$$

Quando os vetores \vec{p} e \vec{E} estiverem perpendiculares, a energia potencial será nula, ou seja, será mínima para $\theta = 0$, e máxima para $\theta = 180^\circ$ (HALLIDAY; RESNICK, 2009). A Tabela 4 mostra a correspondência entre as grandezas envolvendo sistemas magnéticos, e as grandezas generalizadas.



Tabela 4 – Correspondência entre as grandezas associadas com sistemas magnéticos e as grandezas generalizadas.

X	x	dW
M	B	dB

Fonte: Adaptado de Blundell e Blundell (2009)

No estudo das propriedades magnéticas da matéria, faz-se necessária a expressão para o trabalho da magnetização de um material (CASTELLANO, 2003). Precisa-se de atenção na definição do sistema e no processo para calcular o trabalho magnético realizado. Aqui supõe-se que os efeitos da pressão e do volume em um sistema magnético sejam desprezíveis. Os parâmetros termodinâmicos de um sistema magnético são: a indução magnética externa B , a magnetização total M e a temperatura T em vez da pressão P , do volume V e da temperatura T como visto no caso de um sistema termo-

dinâmico constituído por um fluido.

Desta maneira, a primeira lei da termodinâmica para um sistema magnético será representada através da mudança na energia interna E a qual pode ser escrita em duas formas diferentes, mas equivalentes: $dE = TdS - MdB$ ou $dE = TdS + BdM$. Ainda com a utilização da primeira lei da termodinâmica para o sistema magnético é possível obter as funções de estados dos potenciais termodinâmicos da entropia, energia livre de Helmholtz e a energia livre de Gibbs. O potencial termodinâmico da energia livre de Helmholtz em sistemas magnéticos, possui a magnetização total M dentre as suas grandezas termodinâmicas, ao invés do volume V . Com a utilização das derivações encontra-se as funções de estado da indução magnética externa B e da entropia S . Desta forma,

$$F(N, M, T) = U(S, V, N) - TS. \quad (59)$$

Diferenciando a equação (59) e utilizando o $dU = TdS + BdM$ para sistemas magnéticos,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{M,T} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{T,N} dM + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{M,N} dT = TdS + BdM - TdS - SdT \quad (60)$$

Comparando-se os membros da equação (60), encontra-se

$$B = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{T,N}, \quad (61)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{M,N}. \quad (62)$$

As equações (61) e (62) são as equações de estado do potencial da energia livre de Helmholtz para sistemas magnéticos.

O potencial termodinâmico da entalpia em sistemas magnéticos possui a grandeza termodinâmica da pressão P trocada pela indução magnética externa B . Diferenciado-se a equação da entalpia, dada por

$$H(N, S, B) = U(S, V, N) - BM \quad (63)$$

pode-se determinar a função de estado da temperatura e da magnetização total. Diferenciado-se a equação (63) e com o uso de dU para sistemas magnéticos, segue-se que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,B} dN + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{B,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_{S,N} dB = TdS + BdM - BdM - MdB \quad (64)$$

Comparando-se os membros da equação (64), encontra-se

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{B,N}, \quad (65)$$

$$M = -\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_{S,N}. \quad (66)$$

Portanto, as equações (65) e (66) são as funções de estado da temperatura e da magnetização total na representação da entalpia.

A energia livre de Gibbs quando aplicada em sistemas magnéticos, possui a indução magnética externa em vez da pressão em suas grandezas termodinâmicas. Com a diferenciação da energia livre de Gibbs obtém-se a função de estado da magnetização total. Desta forma,

$$G(N, B, T) = F(T, M) - d(BM). \quad (67)$$

Diferenciando-se a equação (67), temos que



$$\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{N,T} dB + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{B,N} dT = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T dM - BdM - MdB \quad (68)$$

Comparando-se os membros da equação (68) e com o uso da equação (61), encontra-se

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{T,N} \quad (69)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{B,N}. \quad (70)$$

As equações (69) e (70) são as funções de estado da magnetização total e da entropia na representação da energia livre de Gibbs.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste artigo, conclui-se que os potenciais termodinâmicos podem ser aplicados em diversos sistemas físicos, e não somente no estudo de sistemas físicos termodinâmicos. Por conseguinte, verifica-se que as relações de Maxwell são úteis na obtenção dos potenciais termodinâmicos, tornando propriedades termodinâmicas mais complexas em termos de medições em laboratório, mais simples de serem encontradas, permitindo especificar completamente as propriedades de sistemas físicos distintos. Com este artigo, espera-se contribuir para uma melhor compreensão dos potenciais termodinâmicos por parte dos estudantes.

Referências

- AMAKU, M.; COUTINHO, F. A. B.; OLIVEIRA, N. N. **Thermodynamic Potentials and Natural Variables**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 42, p. e20190127, 2021. Citado na página 1.
- AMIT, D. J.; VERBIN, Y. **Statistical Physics - An Introductory Course**. 1999. World Scientific. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- B., A. G.; WEBER, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*. 2005. New York: Elsevier. Citado na página 2.
- BARBOSA, M. C. **Aprendendo com as esquisitices da água**. e-Boletim de Física, Instituto de Física. Universidade de Brasília, 2015. Citado na página 7.
- BLUNDELL, S. J.; BLUNDELL, K. M. **Concepts in Thermal Physics**. 2009. Oxford University Press. Citado 3 vezes nas páginas 5, 7 e 8.
- CASQUILHO, J. P.; TEIXEIRA, P. I. C. **Introdução à Física para Estatística**. 2012. Livraria da Física. Citado na página 2.
- CASTELLANO, G. **Thermodynamic potentials for simple magnetic systems**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2, v. 260, p. 146–150, 2003. Citado na página 8.
- CHAPLIN, M. **Seventh-two Anomalies of Water**. [S.l.], 2019. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>>. Acesso em: 16 fev. 2023. Citado na página 7.
- CORREIA, J. J.; OLIVEIRA, W. C. **A definição de Energia Interna e o enunciado da Primeira Lei da Termodinâmica nos Livros Didáticos**. *Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências*, v. 7, n. 2, p. 184–215, 2018. Citado na página 2.
- FEISTEL, R. et al. **Development of thermodynamic potentials for fluid water, ice and seawater: a new standard for oceanography**. *Ocean Science Discussions*, v. 5, p. 375418, 2008. Citado na página 5.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física: eletromagnetismo**. *Jearl Walker: tradução e revisão técnica Ronaldo Sérgio de Biasi*. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, p. 395, 2009. Citado na página 7.
- HUGH, D. Y.; FREEDMAN, R. A. **Física II - Termodinâmica e Ondas**. 2016. Pearson. Citado na página 2.
- LEONEL, E. D. **Fundamentos de Física Estatística**. 2015. Editora Blucher. Citado na página 2.
- SALINAS, S. R. A. **Introdução à Física Estatística**. 1997. Edusp. Citado 4 vezes nas páginas 1, 2, 5 e 6.
- SCHOOL, W. S. **Surface Tension and Water**. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/surface-tension-and-water>>. Acesso em: 1 mar. 2022. Citado na página 6.
- SESTARI, F. B.; GARCIA, I. K.; SANTAROSA, M. C. P. **Thermodynamic Potentials and Thermodynamic Parameters**. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 38, p. 883–913, 2021. Citado na página 2.
- SHAPIRO, H. N.; MORAN, M. J. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. LTC, Ed, v. 6, 2009. Citado na página 2.
- SILVA, C. P.; ALBERTONI, E. F. **Características físicas e químicas da água**. Universidade Federal do Rio Grande-FURG, Brasil, 2013. Citado na página 7.
- SINGAL, L. C.; RAJWINDER, S. G. **Thermodynamic Potentials and Thermodynamic Parameters**. *International Journal of Engineering and Management Research*, v. 6, p. 554–560, 2016. Citado na página 2.
- VITORI, T. R. S. **Tensão superficial da água: construção do conhecimento por meio da abordagem investigativa no ensino de ciências**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Citado na página 5.
- ZIA, R. K. P.; REDISH, E. F.; MCKAY, S. R. **Making sense of the Legendre transform**. *American Journal of Physics*, v. 77, p. 614–622, 2009. Citado na página 2.

