

## 4.7 Densidade de energia elétrica e considerações termodinâmicas

A energia armazenada num capacitor era

$$E_c = \frac{C}{2}(V_c)^2 \quad (4.7.1)$$

Vamos combinar esta fórmula com a da capacitância. Aqui vou usar o caso do capacitor de placas paralelas, mas vocês devem verificar o resultado com um capacitor esférico (Exercício E 4.7.1). Com a fórmula (4.4.2) temos

$$C = \kappa\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.7.2).$$

Inserindo isto na (4.7.1), obtemos

$$E_c = \frac{\kappa\epsilon_0 A (V_c)^2}{2 d} \quad (4.7.3)$$

$|V_c|/d$  é o módulo do campo elétrico. Seria bom se tivéssemos mais um fator  $d$  no denominador para poder transformar o outro fator  $V_c$  também num campo elétrico. Um outro  $d$  pode ser arrumado facilmente:

$$E_c = \frac{\kappa\epsilon_0 A (V_c)^2}{2 d} \times \frac{d}{d} \quad (4.7.4)$$

Com esta manobra podemos escrever a energia na forma:

$$E_c = \frac{\kappa\epsilon_0 A d}{2} |\vec{E}|^2 \quad (4.7.5)$$

Com o uso da fórmula (4.7.2) supusemos aquele caso limite de placas cujo raio é infinitamente maior que a distância entre as placas. Neste caso o campo elétrico fica concentrado na região entre as placas. O produto  $Ad$  que aparece na fórmula (4.7.5) é o volume desta região. Então o resultado sugere a seguinte interpretação:  $\kappa\epsilon_0 |\vec{E}|^2 / 2$  é a densidade de energia elétrica. Com a relação entre campo de deslocamento e campo elétrico (fórmula 4.5.18) podemos escrever este resultado ainda mais sucintamente:

$$\rho_{EE} = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (4.7.6)$$

Especialmente no caso de vácuo temos

$$\rho_{EE} = \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (4.7.7)$$

Na fórmula (4.7.6) usei letras em **negrito** indicando campos macroscópicos já que todo argumento foi baseado numa consideração apenas macroscópica. Na verdade teria que somar à expressão da fórmula (4.7.6) ainda uma parcela dos campos flutuantes que correspondem à radiação térmica, mas esta parcela não vamos considerar no momento.

O resultado (4.7.6) tem importantes implicações. Mas primeiramente devo mencionar um problema associado a esta expressão. Vimos na seção 1.4 (Campo Elétrico) que o conceito de carga pontual é assolado por problemas matemáticos. A expressão da densidade de energia elétrica é mais um. Se você integra a densidade de energia elétrica

de uma carga pontual, deve resultar a energia elétrica total desta partícula. Tente! A integral diverge! Por enquanto podemos supor que as partículas eletricamente carregadas realmente não são pontuais de tal forma que este problema não aparece. Surgiu neste contexto uma ideia interessante<sup>1</sup>: na Física IV estudaremos um pouco da famosa teoria da relatividade. Nesse contexto conheceremos a famosa fórmula  $E = mc^2$ . Mesmo sem ter visto este assunto ainda, todo mundo conhece esta fórmula, pois ela vem escrita em inúmeras camisas, geralmente vestidas por pessoa que nem sabem o que é energia. Pois bem. Então se energia possui massa, podemos supor que toda a massa de um elétron resulta da energia do campo elétrico desta partícula. Se o elétron fosse puntiforme, esta energia seria infinita e conseqüentemente a massa do elétron seria infinita. Para chegar num valor finito de energia, temos que terminar a integral de volume da densidade de energia em algum raio maior que zero. Com a condição  $E = mc^2$  e com o valor conhecido da massa do elétron, podemos determinar este raio, que seria então o tamanho de um elétron. O dobro deste valor chama-se de *raio clássico do elétron*. O valor é aproximadamente

$$r_e \approx 2 \times 1,4 \times 10^{-15} \text{ m} = 2,4 \times 10^{-15} \text{ m} \quad (4.7.8).$$

Toda esta história perde seu sentido com as descobertas da física quântica. Os conceitos de partícula e de campo sofrerão profundas modificações e grande parte destes problemas de grandezas divergentes desaparece com a física quântica, embora a teoria quântica de campos esteja também assolada por problemas de divergências, mas é de forma tratável. Por enquanto não entendemos nada destas teorias e aqui vamos então sempre supor que as partículas eletricamente carregadas tenham uma extensão diferente de zero.

Agora veremos aplicações importantes da expressão de densidade de energia elétrica. Com esta expressão podemos entender diversas questões: Por que sal de cozinha se dissolve na água? Por que é mais difícil fazer experiências de eletrostática em dias de alta umidade relativa do ar?

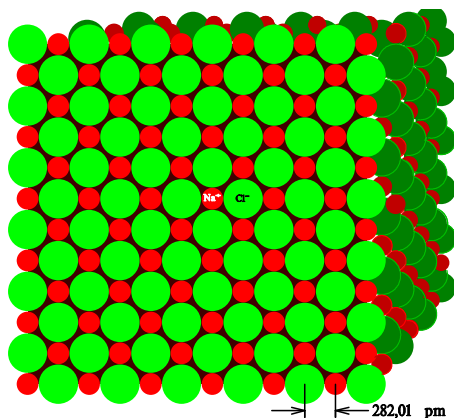


Fig. 4.7.1 Cristal de *Na Cl*

Provavelmente todos se lembram das aulas de química que sal de cozinha ( $\text{NaCl}$ ) é um cristal composto de íons. Alternadamente íons positivos de sódio e íons negativos de cloro estão arrumados de forma regular de tal maneira que cada íon positivo está rodeado por íons negativos e vice-versa. A figura 4.7.1 mostra um cristal de  $\text{NaCl}$  simbolicamente. Primeiramente vamos tentar entender por que os íons ficam desta forma arrumados e não voam pelos ares. A resposta vem da fórmula (4.7.6). Com o campo elétrico,

cada íon carrega em torno dele uma nuvem de energia. Sabemos que os sistemas procuram o estado de equilíbrio que corresponde a um mínimo de energia. É isto que faz um pêndulo parar no ponto mais baixo da trajetória. Então os íons devem procurar uma configuração de tal forma que o campo elétrico se limite a um volume pequeno.

<sup>1</sup> A massa eletromagnética foi introduzida por J. J. Thomson em 1881, portanto 24 anos antes da formulação da teoria de relatividade por Einstein. Thomson percebeu que é mais difícil acelerar uma partícula com carga do que uma partícula neutra. Ele previa também que a massa dependeria do referencial usado.

Isto se consegue com a arrumação na forma cristalina. O cristal como um todo é neutro e não apresenta um campo que cai apenas como  $\sim r^{-2}$  e que teria muita energia.

A tendência dos sistemas de procurar um mínimo de energia parece intuitiva e correta, mas a verdade é um pouco mais complicada. Primeiramente vamos tentar entender por que o pêndulo fica na posição vertical. Já discutimos esta questão superficialmente na seção 2.4. O pêndulo pode trocar energia com átomos e moléculas do ambiente e ele pode perder ou ganhar energia. Mas, quando o pêndulo oscila, é muito mais provável que ele perca energia nas colisões aleatórias com as moléculas do ar. O sistema total composto de pêndulo e ambiente simplesmente vai de um estado pouco provável, com muita energia concentrada no movimento do pêndulo, para um estado mais provável com esta energia distribuída em forma variada entre bilhões e bilhões de moléculas.

Um determinado aspecto macroscópico  $E$  do sistema total corresponde a um número imenso  $W_E$  de estados microscópicos diferentes. Quando o sistema saiu de um determinado estado macroscópico  $E_1$ , com número de microestados  $W_{E_1}$ , e entrou num outro estado  $E_2$  que possui um número  $W_{E_2}$  maior, é pouco provável que o sistema volte para  $E_1$ . Se os números de microestados fossem com uma relação  $W_{E_2} = 1000 \times W_{E_1}$  poderíamos dizer que a volta para  $E_1$  seria pouco provável, mas esta coisa poderia acontecer durante a nossa vida. Mas fatores 1000 não são os fatores típicos no caso de sistemas macroscópicos. Os fatores típicos são algo do tipo  $(10^{20})^{(10^{20})}$ . Nestes casos não veremos a volta  $E_2 \rightarrow E_1$  “nem que a vaca tussa”. Isto é a irreversibilidade que é descrita na segunda lei da termodinâmica. Com números tão gigantes é conveniente usar uma escala logarítmica. A entropia é justamente isto, uma avaliação logarítmica dos números de microestados:

$$S(E) = k_B \ln W_E \quad (4.7.9)$$

onde  $k_B \approx 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann. Então quando o pêndulo doa energia para o ambiente, o ambiente pode fazer com esta energia muito mais coisas diferentes do que antes quando esta energia estava concentrada no movimento ordenado do pêndulo. O número de microestados aumentou e nunca mais voltará para o valor relativamente pequeno inicial. O equilíbrio corresponde simplesmente ao máximo da entropia do sistema total.

Com esta discussão mais detalhada da segunda lei da termodinâmica podemos voltar para o cristal de sal. Quando os íons ficam da forma arrumada, muita energia que estaria associada ao campo elétrico dos íons soltos é doada para o ambiente, e o ambiente consegue realizar um número imenso de micro-estados. Ou seja, a arrumação menos energética dos íons disponibiliza muita entropia para o ambiente. Mas temos que ver também a entropia dos íons! Ao final, um cristal é um objeto altamente ordenado e isto significa uma configuração de poucos microestados. Então não é simplesmente o mínimo de energia de um sistema  $S$  que determina o equilíbrio. Na verdade temos que maximizar a entropia do sistema total formado por  $S$  e pelo ambiente de  $S$ .

$$\text{equilíbrio} \quad \Leftrightarrow \quad S_S + S_{\text{ambiente}} = \text{máximo} \quad (4.7.10)$$

Quando  $S$  doa uma energia  $\epsilon$  para o ambiente, o ambiente ganha um pouco de entropia. Mas quanto? Qual é o “preço” da energia na moeda entropia? Este preço é a temperatura absoluta. Então uma transferência de  $\epsilon$  de energia do sistema  $S$  para o

ambiente aumenta a entropia do ambiente por  $\varepsilon/T$  e a energia do sistema  $S$  diminui  $E_S(\text{inicial}) \rightarrow E_S(\text{final}) = (E_S(\text{inicial}) - \varepsilon)$ . Podemos escrever  $\varepsilon$  como

$$\varepsilon = \text{const.} - E_S \quad (4.7.11)$$

Com isto a entropia total, que deve ser maximizada para achar o equilíbrio, é

$$S_S + S_{\text{ambiente}} = S_S + \text{CONST.} - \frac{E_S}{T} \quad (4.7.12)$$

Podemos reformular este problema de maximizar entropia de tal forma que ele fique mais parecido com a nossa ideia original de minimizar a energia: para uma dada temperatura o problema de maximizar  $S_S + S_{\text{ambiente}}$  é equivalente ao problema de minimizar  $-T(S_S + S_{\text{ambiente}})$ . Então o equilíbrio é determinado pela condição

$$\text{equilíbrio} \Leftrightarrow E_S - T S_S = \text{mínimo} \quad (4.7.13)$$

A grandeza  $E_S - T S_S$  é chamada de *energia livre do sistema*.

Agora temos realmente condições de entender o sal de cozinha. À temperatura baixa o termo  $-T S_S$  não tem muita importância, e o sistema essencialmente procura o estado de mais baixa energia mesmo tendo que assumir uma forma altamente ordenada com baixa entropia. Esta é a situação à temperatura ambiente quando o sal existe na forma cristalina. Se aquecemos o sal até  $801^\circ\text{C}$  ( $=1074\text{ K}$ ), o termo  $-T S_S$  se torna tão importante que a ordem cristalina é destruída e substituída por um estado menos ordenado com mais entropia mesmo que isto custe um pouco de energia. Nesta temperatura o sal se liquefaz.

Agora vamos imaginar que jogamos o cristal de sal na água à temperatura ambiente. A água tem uma constante dielétrica por volta de 80. O que acontece com a energia de um íon na água? A densidade de energia é  $\vec{D} \cdot \vec{E} / 2$ . A troca da constante dielétrica do valor do vácuo  $\kappa=1$  para o valor da água  $\kappa=80$  aumenta  $\vec{D}$  ou diminui  $\vec{E}$ ? A resposta a esta pergunta está na lei de Gauss (4.5.9):

$$\oiint_{\partial V} \vec{D} \cdot d\vec{S} = Q_{L\text{em } V} \quad (4.7.14)$$

A carga do íon deve ser contada como carga líquida. Então o campo que é determinado pela carga do íon é o campo  $\vec{D}$  e não o campo  $\vec{E}$ . Com um valor fixo de  $\vec{D}$  o valor de  $\vec{E}$  é proporcional a  $\kappa^{-1}$ . Consequentemente a energia de um íon na água é 80 vezes menor do que no vácuo. Nestas circunstâncias a diminuição da energia pela formação de um cristal já não vale tanto, e os íons preferem ficar numa configuração que tem mais entropia. Ou seja, na água o termo  $-T S_S$  é mais relevante mesmo à temperatura ambiente porque as energias envolvidas diminuíram por um fator 80. Então é mais vantajoso desfazer o cristal e dispersar os íons aleatoriamente na água.

O que discutimos com sal de cozinha acontece com inúmeras espécies eletricamente carregadas. Por conseguinte, decorre daí a grande importância da água na química. Inclusive nos processos químicos que acontecem nas células vivas este fenômeno tem um papel importante. Certas reações bioquímicas requerem que uma espécie carregada perca a sua carga. Para efetuar esta reação, a célula cria uma enzima que possui uma “caverna” livre de água. Quando a molécula entra nesta caverna sua energia de campo

se torna tão grande que o estado eletricamente carregado se torna termodinamicamente instável e a molécula perde a carga.

Já que vimos a enorme importância do valor elevado da constante dielétrica da água, vamos tentar entender por que a água tem este valor tão grande. Em outras substâncias como metano as moléculas são bem simétricas e não apresentam um momento de dipolo. Somente quando aplicamos um campo elétrico, as nuvens eletrônicas se deformam e surge um dipolo. Geralmente as forças internas numa molécula são muito maiores que a força exercida por um campo externo. Consequentemente a deformação é pequena de tal forma que a constante dielétrica não difere muito do valor 1. Por outro lado, a molécula da água já possui um momento de dipolo pelo fato de o oxigênio atrair os elétrons mais do que o hidrogênio e pelo fato de a molécula formar um pequeno triângulo. Mesmo assim, sem campo elétrico aplicado, a polarização da água é zero. Isto é um belo exemplo daquilo que discutimos para definir o campo de polarização. O vetor  $\vec{P}(\vec{r})$  não considera apenas o valor do dipolo de uma molécula e a densidade das moléculas, mas também a questão se as moléculas colaboram. Normalmente as moléculas da água terão orientações aleatórias de tal forma que numa média sobre um número elevado de moléculas resulta uma polarização zero.

Quando aplicamos um campo elétrico na água para criar polarização, não é preciso criar dipolos, basta orientar os dipolos já existentes. Devido à agitação térmica a orientação destes dipolos não é perfeita e ela se torna mais e mais perfeita quanto maior for o valor do campo aplicado. Como a temperatura é um fator que perturba esta orientação, é também plausível que a constante dielétrica da água dependa da temperatura. No caso da água o campo externo compete não com as forças elevadas que existem dentro da molécula, mas ele compete somente com a agitação térmica cuja energia característica  $k_B T$  não é tão grande em comparação com as energias de girar a molécula polar no campo. Então o efeito do campo é grande; isso explica o valor elevado da constante dielétrica.

Agora vamos considerar a questão por que experiências de eletrostática são difíceis em dias úmidos. Com alta umidade relativa do ar os objetos eletrizados se descarregam rapidamente. Há dois mecanismos que contribuem para a fuga de carga. Nas superfícies dos suportes de material isolante há geralmente finas camadas de sujeira contendo também cristais iônicos. Com alta umidade formam-se ilhas de filmes finos de água na superfície destes objetos e nestes filmes há íons dissolvidos que podem conduzir carga. Este efeito pode ser reduzido com uma boa limpeza dos objetos usados nas experiências.

Mas além deste caminho de fuga pelas superfícies parece ter fuga de carga diretamente pelo ar. Num dia muito úmido eu tive uma evidência disso na hora de preparar a experiência de demonstração que apresentei neste curso, a saber, a experiência para mostrar a diminuição da voltagem de um capacitor quando se introduz um dielétrico (Seção 4.4, Figs. 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4). Antes de poder inserir o tambor vermelho, que aparece nas figuras, o eletroscópio já tinha-se descarregado completamente. O processo de descarga acontecia em frações de segundo. Limpei o bastão branco de Teflon com cuidado sem melhorar o funcionamento da experiência. Por um acaso tive a ideia de retirar a placa do capacitor. Sem esta placa a carga do eletroscópio também desaparecia, mas isto acontecia consideravelmente mais devagar. Durante 5 a 10 segundos a paleta do eletroscópio manteve uma inclinação visível. Como a retirada da placa do capacitor não alterou a superfície do bastão de Teflon de forma alguma, podemos somente concluir que a fuga rápida de carga acontecia pela superfície da placa do capacitor.

Como esta superfície tem interface somente com o ar, podemos concluir que o ar deve ter tido considerável condutividade elétrica.

Em dias com baixa umidade do ar todos estes problemas não aparecem. No inverno extremamente seco do ano 2014, eu apresentava a experiência em sala de aula, voltei para o quadro negro para fazer cálculos e quando por acaso mais tarde voltei para a mesa dos experimentos, o eletroscópio estava ainda perfeitamente carregado.

O que poderia provocar esta condutividade do ar em dias úmidos? No nosso ambiente há consideráveis quantidades de sujeiras contendo cristais iônicos. O próprio suor da gente contém cloreto de sódio. Imagine um pequeno cristal de NaCl. Vamos imaginar que uma vibração da rede cristalina tenha agitado um íon de sódio a tal ponto que este íon saia do cristal e fique disperso no ar. Será que isto poderia realmente acontecer? A termodinâmica, ou mais precisamente a mecânica estatística, permite avaliar a probabilidade desta situação. Esta teoria fala o seguinte: se compararmos dois microestados  $i$  e  $j$  de um sistema microscópico que está em equilíbrio com um banho térmico de temperatura  $T$ , as probabilidades  $P_i$  e  $P_j$  de encontrar o sistema nos respectivos microestados  $i$  e  $j$  satisfazem a relação

$$\frac{P_i}{P_j} = \exp\left\{-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right\} \quad (4.7.15)$$

Se tomarmos como estado  $i$ , um microestado com o íon de sódio arrancado da superfície do cristal e disperso no ar e como  $j$  um microestado com o cristal completo, pode-se calcular com as fórmulas (3.1.11) e (3.1.34) que  $E_i - E_j \approx 1,375 \times 10^{-18} \text{ J}$  (compare com o exercício E 4.7.3). Então à temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) vale  $(E_i - E_j)/k_B T \approx 340$ . O número  $e^{-340}$  é muito pequeno, mas temos que multiplicá-lo ainda pelo número imenso de microestados do íon que correspondem a um íon de sódio solto em algum lugar. Antes de sair da superfície, o íon tinha um lugar fixo. Depois ele ocupa um volume de aproximadamente  $(1\text{Å})^3$  dentro de algum volume relevante, digamos, dentro de um litro. Isto daria  $10^{26}$  microestados<sup>2</sup>. Com  $e^{-340} \times 10^{26} \approx 10^{-122}$  podemos julgar que é praticamente impossível encontrar o íon fora do cristal mesmo tendo talvez  $10^{10}$  íons na superfície do cristal à espera de serem lançados para o ar.

Mas se colocássemos o íon numa gotícula de água com raio de, digamos, 5 nm, a situação mudaria drasticamente. Neste caso, com a constante dielétrica 80,1 da água numa temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , a energia do campo vale  $3,689 \times 10^{-20} \text{ J}$  (compare com o exercício E 4.7.4). Sem a camada de água a energia do campo do íon valeria  $113,07 \times 10^{-20} \text{ J}$ . Então “embrulhando o íon em água” traz uma redução de energia de  $109,38 \times 10^{-20} \text{ J}$ . Logo temos que substituir  $E_i - E_j \approx 1,375 \times 10^{-18} \text{ J}$  por  $\tilde{E}_i - E_j \approx 1,375 \times 10^{-18} \text{ J} - 1,094 \times 10^{-18} \text{ J} = 0,281 \times 10^{-18} \text{ J}$  e temos  $(\tilde{E}_i - E_j)/k_B T \approx 69,5$ . O número  $e^{-69,5} \approx 10^{-30}$ , quando multiplicado pelo enorme número de microestados do íon que descrevem um íon solto, não é absurdamente pequeno,  $e^{-69,5} \times 10^{26} \approx 10^{-4}$ . Neste caso podemos ter um número considerável de íons “embrulhados em água” dispersos no ar e estes íons podem transportar carga elétrica. Uma gotícula de água com raio de 5 nm

<sup>2</sup> Poder-se-ia pensar também nas possíveis velocidades, mas a distribuição das velocidades antes e depois de sair do cristal é a mesma. Então basta contar as posições.

tem uma massa tão pequena que a energia potencial  $mgh$  com alturas de 1 m são comparáveis com a energia térmica  $k_B T$  de tal forma que estas gotículas podem perfeitamente ser encontradas na altura do equipamento experimental em cima de uma mesa. Na verdade uma análise das probabilidades é ainda mais complicada, porque há que considerar também as mudanças de entropia do vapor de água quando este se transforma numa gota. Mas eu supus o ar com 100% de umidade relativa de tal forma que uma transferência de vapor para água líquida pode ser feita sem alteração da entropia<sup>3</sup> do sistema total.

## Exercícios

**E 4.7.1:** Considere um capacitor esférico com raios  $a$  e  $b$  com um dielétrico de constante  $\kappa$  entre os condutores. Para um estado com carga  $Q$  no condutor interno, calcule os campos  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  na região  $a \leq r \leq b$ . Integre a densidade de energia  $\vec{D} \cdot \vec{E} / 2$  nesta região e mostre que o resultado coincide com a energia armazenada no capacitor.

**E 4.7.2:** Deduza uma fórmula para o raio clássico do elétron e verifique o valor dado na fórmula (4.7.8).

**E 4.7.3:** Num cristal de NaCl as posições  $\vec{r}_{ijk} = i\ell\hat{x} + j\ell\hat{y} + k\ell\hat{z}$  estão ocupadas por íons. Nesta expressão  $i$ ,  $j$  e  $k$  são números inteiros e  $\ell = 282,01 \text{ pm}$  ( $\text{p} = \text{pico} = 10^{-12}$ ). Imagine um cristal tal que os números  $i$ ,  $j$  e  $k$  percorram os seguintes intervalos  $-N \leq i \leq N$ ,  $-N \leq j \leq N$  e  $0 \leq k \leq N$  com algum valor grande de  $N$ . Os sítios com  $(-1)^{i+j+k} = 1$  estão ocupados com um íon de sódio e os sítios que cumprem  $(-1)^{i+j+k} = -1$  estão ocupados com um íon de cloro. Escreva um programa de computador que calcule a energia potencial do íon de sódio que está da posição  $\vec{r}_{000} = \vec{0}$  usando as fórmulas (3.1.11) e (3.1.34).

**E 4.7.4:** Vamos considerar o íon  $\text{Na}^+$  como uma esfera de raio 116 pm com uma carga elementar distribuída uniformemente na superfície desta esfera. Calcule a energia armazenada no campo deste íon quando ele estiver no vácuo. Depois calcule a energia se ele estiver no centro de uma gota de água com um raio de 5 nm e a gota estiver no vácuo afastada de todos os objetos. Use para a constante dielétrica da água 80,1.

**E 4.7.5:** Numa placa de vidro de constante dielétrica  $\kappa$  e espessura  $d$  foram implantadas íons positivos. Estes íons se acumularam numa profundidade  $p$  abaixo de uma das faces do vidro formando um plano com uma densidade superficial de carga  $\sigma$ . Depois deste processo, a placa de vidro foi guardada durante muito tempo. Durante este tempo de guarda, íons negativos foram atraídos do ar e se depositaram nas duas faces da placa de vidro até tornar o vidro neutro. Formou-se uma densidade superficial de carga  $\sigma_A$  na face que dista  $p$  das cargas positivas e uma densidade superficial de carga  $\sigma_B$  na face que dista  $d - p$  das cargas positivas. Use o princípio de minimizar a energia livre para determinar as densidades  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$  em termos dos dados do problema.

**E 4.7.5:** Escreva os pontos de destaque desta seção.

<sup>3</sup> Com um raio da gota de 5 nm o aumento da pressão de vapor de pequenas gotas é ainda pequeno.