

## 5.4 Eletromotância

Podemos encarar a lei de Ohm,  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , como uma aproximação linear de uma dependência entre densidade de corrente e campo elétrico macroscópico. Se imaginarmos  $\vec{j}(\vec{E})$  escrita como uma série de Taylor, podemos argumentar que os campos em condutores costumam ser tão fracos que os termos de ordem superior podem ser desprezados. Mas, atenção! Estamos de novo cometendo o mesmo erro que cometemos quando falamos que a polarização de um dielétrico deva ser proporcional ao campo aplicado porque “Deus é Brasileiro” (seções 4.5 e 4.6)! Uma série de Taylor começa com um termo de ordem zero! Então num caso geral devemos ter

$$\vec{j} = \vec{j}_0 + \sigma \vec{E} \quad (5.4.1).$$

O termo de ordem zero, ou seja,  $\vec{j}_0$ , seria uma densidade de corrente elétrica que não é causada por um campo elétrico, mas que tem alguma outra causa. Chamarei este termo de *densidade de corrente remanescente*. A fórmula (5.4.1) pode ser encarada como uma *lei de Ohm generalizada*. Veremos alguns exemplos que mostram que este termo de ordem zero realmente pode existir.

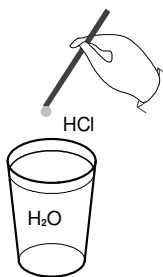
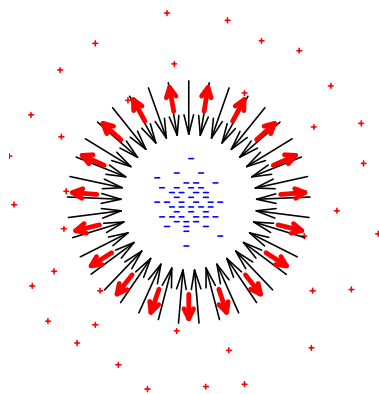


Fig. 5.4.1 Criando uma densidade de corrente remanescente em volta de uma gota de ácido clorídrico num copo de água durante alguns segundos.

Imagine que você deixa uma gota de ácido clorídrico cair num copo de água. Na água, o ácido dissocia-se em  $H^+$  e  $Cl^-$ . Estes íons sofrem a ação da agitação térmica e com isto se espalharão pela água. Acontece que este processo de *difusão* é muito mais rápido<sup>1</sup> para os íons de  $H^+$  do que para os íons  $Cl^-$ . Nos primeiros minutos após ter deixado a gota de ácido cair na água, poderíamos até desprezar a difusão do  $Cl^-$  completamente. A difusão dos íons de  $H^+$  constitui uma densidade de corrente cuja causa não seria um campo elétrico, mas a simples agitação térmica junto com a condição inicial de que todos os íons estivessem inicialmente localizados no local da gota. Então durante algum tempo teríamos uma densidade de corrente  $\vec{j} \neq 0$  em volta do lugar onde caiu a gota de ácido. Este campo  $\vec{j}$  apontaria radialmente para fora. Mas este deslocamento de carga rapidamente resulta num acúmulo de carga positiva numa casca esférica com centro no lugar da gota, e carga negativa permanece no lugar da gota como mostra a figura 5.4.2.



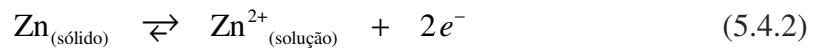
Esta separação de carga acaba gerando um campo elétrico. Eu indiquei este campo na figura com setas pretas apontando de fora para o centro e os vetores do campo de densidade de corrente com setas vermelhas grossas. Estas setas apontam para fora, ou seja, na direção da difusão dos íons de  $H^+$ . Então repare que neste caso a corrente flui contra o campo. Trata-se de um movimento de carga não por causa de um campo elétrico, mas um que existe apesar do campo elétrico.

Fig. 5.4.2 Densidade de corrente provocada pela difusão dos íons de  $H^+$  (setas vermelhas gordas). O deslocamento de carga associado a esta corrente provoca uma distribuição de carga cujo campo elétrico (setas pretas e finas) aponta contrariamente à densidade de corrente.

<sup>1</sup> Com “muito mais” exageramos um pouco, a mobilidade dos íons de  $H^+$  é aproximadamente 4,6 vezes aquela dos íons de  $Cl^-$ .

Vamos deixar o tempo passar, mas dentro dos limites que permitem desprezar ainda a difusão dos íons de cloro. Com o passar do tempo, o campo elétrico gerado pela separação das cargas cresce até que o segundo termo da fórmula (5.4.1) cancele o primeiro. Nesta situação a densidade de corrente é zero; a densidade de corrente remanescente é cancelada por uma densidade de corrente Ôhmica no sentido contrário.

Todas as células eletroquímicas dão exemplos de condutores com densidades de corrente remanescentes. Discutiremos aqui o exemplo da célula de Daniell. Um cilindro de cobre (Cu) contém no seu interior um cilindro de cerâmica poroso. Dentro do cilindro de cerâmica há uma solução aquosa de sulfato de zinco (SO<sub>4</sub>Zn) e um bastão central de zinco (Zn). O espaço entre cobre e cerâmica está preenchido com uma solução aquosa de sulfato de cobre. Para nossa análise vamos supor primeiramente que alguém conectou o cobre ao zinco com um fio grosso de cobre fazendo um curto circuito. Isto zera, a grosso modo, o campo elétrico e torna o segundo termo da fórmula (5.4.1) menos importante na discussão. Na figura 5.4.3, que mostra uma célula de Daniell, indiquei este fio com um traço em forma de parábola. Na interface entre Zinco e solução de sulfato de zinco acontece a seguinte reação química:



Nesta fórmula química,  $e^{-}$  representa um elétron. Em princípio ocorrem reações em ambos os sentidos, mas o equilíbrio está definitivamente no lado direito. Então a seta da direita para a esquerda é praticamente desprezível. Como ocorre esta reação? Um átomo na superfície do cristal de zinco ocasionalmente entra na solução deixando dois elétrons para trás. Então na interface, numa camada de, digamos, 0,1 nm de espessura existe uma densidade de corrente  $\vec{j}_0 \neq 0$  que está perpendicular à interface e aponta do metal para dentro da solução. Esta densidade de corrente é criada por uma passagem de um sistema de um macroestado com um número relativamente pequeno de microestados (pequena entropia) para um macroestado com um número muito maior de microestados (maior entropia). Sem a reação (5.4.2), toda a matéria dentro da solução estaria em equilíbrio, mas a reação (5.4.2) acrescenta íons de zinco perto do metal. Isto cria uma distribuição não uniforme dos íons de zinco, o que ocasionará uma difusão destes íons. Isso corresponde a uma densidade de corrente remanescente dentro da solução de sulfato de zinco.

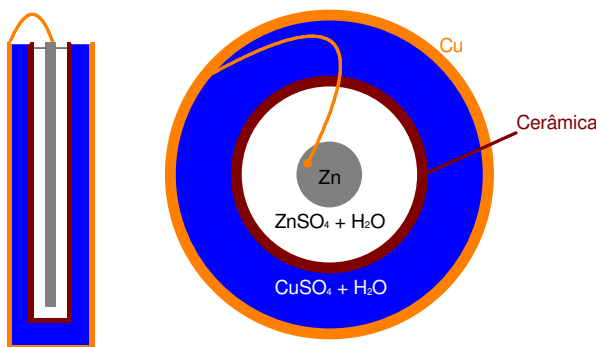
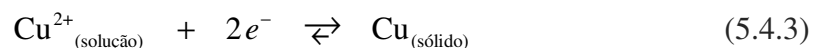


Fig. 5.4.3 Célula de Daniel com fio de curto circuito.

Na interface da solução de sulfato de cobre com cobre metálico acontece a reação



De novo, o equilíbrio está no lado direito; então há uma densidade de corrente remanescente na interface. A retirada dos íons de cobre da região perto do metal que é

feita pela reação química provoca uma difusão de íons de cobre na solução, e isto resulta numa densidade de corrente remanescente na solução.

A cerâmica porosa permite um contato elétrico entre as soluções, mas ela evita que as soluções se misturem rapidamente. As correntes existentes na célula não resultam num acúmulo de carga nos metais enquanto mantemos um fio metálico grosso ligado entre cobre e zinco. Dentro deste fio existe uma corrente Ôhmica.

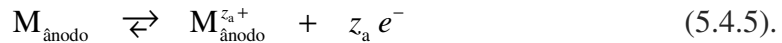
Por que não se permite a mistura das soluções? Se tivesse uma concentração alta de íons de cobre perto do zinco, poderiam se formar pequenos cristais de cobre na superfície do zinco. Neste caso haveria densidades de corrente remanescentes locais passando diretamente do cobre para o zinco e depois pela solução. Estas correntes não seriam aproveitáveis em circuitos fora da célula. Claro que a membrana porosa de cerâmica não vai evitar a mistura das soluções por tempo indefinido, mas a mistura através da cerâmica é lenta. Temos aqui um sistema com vários desequilíbrios termodinâmicos: as reações (5.4.2) e (5.4.3) correspondem a desequilíbrios e a separação das soluções corresponde a um outro desequilíbrio. A cerâmica torna o processo que poderia desmontar este segundo desequilíbrio muito lento. Neste aspecto percebemos uma semelhança com o primeiro exemplo. Lá tínhamos também dois desequilíbrios: a distribuição não uniforme dos íons de hidrogênio e a distribuição não uniforme dos íons de cloro. Todo efeito que discutimos era por conta do fato de que as reações que restabelecem os equilíbrios tinham velocidades muito diferentes. A existência de escalas de tempo muito diferentes é uma característica das fontes elétricas que se baseiam em desequilíbrios termodinâmicos.

Agora vamos imaginar que alguém retire o arame que ligava o cilindro de cobre ao bastão de zinco. Neste caso as densidades de corrente remanescentes dentro da célula de Daniell levam rapidamente a um acúmulo de carga negativa no zinco e a um acúmulo de carga positiva no cobre. Estes acúmulos de carga criam um campo elétrico e tornam o segundo termo na fórmula (5.4.1) diferente de zero. Rapidamente a densidade de corrente se torna zero em toda a célula e se atinge um novo equilíbrio que se mantém enquanto os processos lentos ainda não destruíram a célula. A presença do campo elétrico dentro da célula que aponta do cobre para o zinco significa que nesta situação temos uma diferença de potencial entre cobre e zinco. Esta diferença de potencial na situação de equilíbrio,  $\vec{j} = 0$ , é geralmente chamada de *força eletromotriz* da célula e é simbolizada com a letra  $\mathcal{E}$ . Este nome é muito infeliz porque a “*força eletromotriz*” não corresponde a uma força no sentido da segunda lei de Newton. O campo elétrico associado à diferença de potencial não é o que move a eletricidade. Como vimos, as cargas se movem nestes casos não por causa de um campo elétrico, mas apesar do campo. Quando se usa aqui a palavra força, comete-se o mesmo erro aristotélico cometido pelo aluno que desenha na prova de vestibular uma velocidade num diagrama de forças! Todos os autores reclamam desta nomenclatura, mas quase todos continuam com o uso da palavra inadequada. Mas existem alternativas. De acordo com o Aurélio existe a alternativa *eletromotância*. Eu usarei este termo nestas notas.

Obviamente a célula de Daniell tem nitidamente duas partes bem separadas que correspondem às duas reações químicas (5.4.2) e (5.4.3). Esta é uma característica comum de todas as células eletroquímicas; todas podem ser vistas como uma combinação de duas semicélulas, cada uma com a sua reação química. Podemos escrever genericamente as reações das semicélulas:



e



No exemplo da célula de Daniell, a (5.4.5) corresponderia à reação (5.4.2) com  $M_{\text{ânodo}} = \text{Zn}$  e  $z_a = 2$ , e a reação (5.4.4) corresponderia à (5.4.3) com  $M_{\text{cátodo}} = \text{Cu}$  e  $z_c = 2$ . O físico Walter Nernst<sup>2</sup> elaborou uma teoria das células eletroquímicas que permite determinar a dependência da eletromotância das concentrações dos íons nas soluções. Para baixas concentrações temos aproximadamente uma dependência logarítmica:

$$\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_{\text{cátodo}}^{\text{O}}(T) + \frac{RT}{z_c F} \ln \left( \frac{c[M_{\text{cátodo}}^{z_c^+}]}{c_1} \right) - \mathcal{E}_{\text{ânodo}}^{\text{O}}(T) - \frac{RT}{z_a F} \ln \left( \frac{c[M_{\text{ânodo}}^{z_a^+}]}{c_1} \right) \quad (5.4.6)$$

onde  $R \approx 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é a constante dos gases,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  a constante de Faraday (seção 5.1),  $c[M_{\text{cátodo}}^{z_c^+}]$  e  $c[M_{\text{ânodo}}^{z_a^+}]$  são as concentrações das respectivas espécies iônicas  $M_{\text{cátodo}}^{z_c^+}$  e  $M_{\text{ânodo}}^{z_a^+}$  e  $c_1 = 1 \text{ mol L}^{-1}$  é uma concentração de referência.  $\mathcal{E}_{\text{cátodo}}^{\text{O}}(T)$  e  $\mathcal{E}_{\text{ânodo}}^{\text{O}}(T)$  são constantes (em relação às concentrações) específicas das respectivas reações (5.4.4) e (5.4.5). Os alunos de química trabalharão ainda bastante com este tipo de fórmula. Aqui na Física III mencionamos este resultado somente para poder perceber que a eletromotância de uma célula depende das concentrações apenas muito fracamente (compare exercício E 5.4.1).

Na discussão da lei de Ohm passamos da formulação local  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  para a formulação global  $V(a) - V(b) = RI$ . Faremos o mesmo com a lei de Ohm generalizada (5.4.1) que inclui a densidade de corrente remanescente. Infelizmente o argumento que usava uma analogia com os capacitores aqui não funciona mais. O argumento era baseado na linearidade da relação entre campo e densidade de corrente. O termo remanescente é um termo não linear!<sup>3</sup> Então se  $\vec{j}_1$  é uma densidade de corrente que existe na presença de uma voltagem  $V_1 = V_1(a) - V_1(b)$ , não podemos mais inferir que  $\lambda \vec{j}_1$  é a densidade de corrente na presença da voltagem  $V = \lambda V_1$ . Com esta dificuldade temos que limitar nossa discussão aos casos de alta simetria que permite assumir que as densidades de corrente, tanto a densidade total como a remanescente, tenham módulos uniformes nas superfícies equipotenciais. Mas com esta restrição podemos prosseguir da mesma forma como no caso da lei de Ohm. A figura 5.4.4 mostra um caminho de integração radial que leva de um ponto  $a$  no zinco para um ponto  $b$  no cobre, para o exemplo da célula de Daniell. Escolhi este sentido da integração coincidindo com o sentido da densidade de corrente remanescente, mas nada impede escolher o sentido contrário. Na integral  $\int \vec{E} \cdot d\vec{\ell}$  que define a voltagem, eliminamos o campo elétrico com a ajuda da lei de Ohm generalizada (5.4.1):

<sup>2</sup> Walther Nernst 25/07/1864 - 18/11/1941.

<sup>3</sup> Lembrem-se dos pontos de destaque da seção 1.3 e vejam o exercício E 1.3.3!

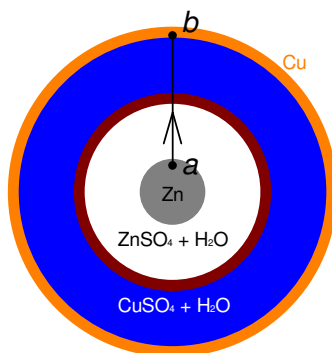
$$V(a) - V(b) = \int_{\mathcal{C}} \frac{(\vec{j} - \vec{j}_0) \cdot \hat{n}}{\sigma} d\ell = I \int_{\mathcal{C}} \frac{d\ell}{\sigma A} - \int_{\mathcal{C}} \frac{\vec{j}_0 \cdot \hat{n}}{\sigma} d\ell \quad (5.4.7)$$

onde  $A$  é a área da superfície equipotencial no ponto da integração. No primeiro termo consideramos que a corrente  $I = A \vec{j} \cdot \hat{n}$  é constante ao longo do caminho de integração e pode ser tirada da integral. A integral que permanece neste primeiro termo é uma resistência da célula e vamos chamar esta integral de *resistência interna da célula*; vamos representar esta grandeza pelo símbolo  $R_{\text{int}}$ . No segundo termo da igualdade (5.4.7) não podemos fazer nada parecido, pois não vale uma lei de conservação para as densidades de correntes remanescentes. Não resta outra alternativa; simplesmente vamos inventar um belo nome e um belo símbolo para esta integral: ela é a tal da eletromotância da célula:

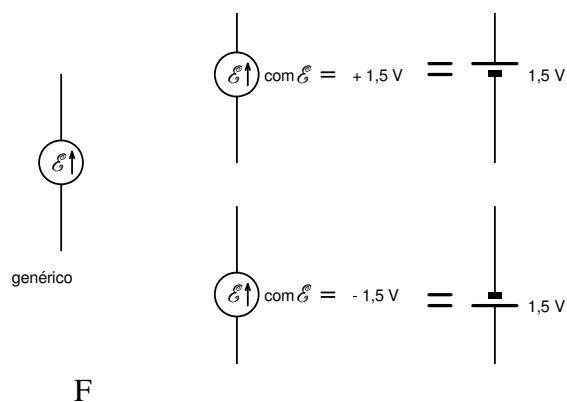
$$\mathcal{E} \stackrel{\text{def.}}{=} \int_{\mathcal{C}} \frac{\vec{j}_0 \cdot \hat{n}}{\sigma} d\ell \quad (5.4.8)$$

Note que o nome “eletromotância da célula” não é totalmente correto, pois esta grandeza não descreve somente propriedades da célula, mas contém também um elemento subjetivo, a saber, a escolha do sentido de integração. No caso da célula de Daniell, com a minha escolha, a eletromotância seria positiva;  $\mathcal{E}_{\text{Daniell}} = +1,10 \text{ V}$ .<sup>4</sup> Se tivéssemos escolhido o sentido do cobre para o zinco teríamos uma eletromotância de  $-1,10 \text{ V}$ .

De forma genérica vou representar uma fonte num esquema de circuito com o símbolo mostrado na figura 5.4.5. A seta dentro do círculo indica o sentido da integração que define o símbolo  $\mathcal{E}$ . A diferença entre esta representação genérica e a representação que usamos na Figura 5.2.3 reside na possibilidade de haver também valores negativos de  $\mathcal{E}$ . A equivalência destas representações está explicada na figura 5.4.5. Quando consideramos uma fonte elétrica num circuito, temos que especificar também a corrente  $I$  que aparece na fórmula (5.4.7). Como sempre, devemos acompanhar o símbolo de corrente num esquema elétrico com uma seta que define o sentido positivo desta corrente. Então o nosso resultado (5.4.7) seria acompanhado num esquema elétrico por um desenho como na figura 5.4.6.



← Fig. 5.4.4 Célula de Daniell com caminho de integração.

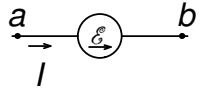


<sup>4</sup> O valor da eletromotância de  $1,10 \text{ V}$  vale com uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , uma pressão de  $1 \text{ atm}$  e concentrações dos íons de  $1 \text{ mol/L}$ .

Fig. 5.4.5 Símbolo genérico de fonte e equivalência com fontes de sinais definidos.

Com isto chegamos ao resultado importante

Fig. 5.4.6 Fonte com definição de corrente.



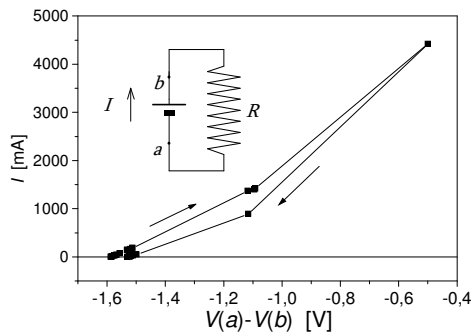
$$\int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = R_{\text{int}} I - \mathcal{E} \quad (5.4.9)$$

Num caso de uma fonte que não está ligada a nada, temos  $I = 0$ , e a eletromotância é igual a uma diferença de potencial:

$$V(b) - V(a) = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = \mathcal{E} \quad (5.4.10)$$

A fórmula (5.4.9) é a forma global da lei de Ohm generalizada. Deduzimos este resultado somente para o caso com simetria. De qualquer forma, a fórmula (5.4.9) é apenas uma aproximação. Em células eletroquímicas os processos de difusão alteram as concentrações das espécies iônicas para grandes valores da corrente, e isto altera a eletromotância de cada semicélula, como indicado na fórmula de Nernst (5.4.6). Isto torna a dependência entre a voltagem e a corrente mais complicada. Inclusive pode acontecer que a relação entre voltagem e corrente deixa de ser uma função e começa a depender também da história pela qual a célula passou. Para se ter uma ideia do comportamento real, mostramos aqui resultados experimentais com uma pilha alcalina AA. Diferentes condutores foram ligados na pilha e a corrente e a voltagem foram medidas. Começamos com um circuito aberto ( $R = \infty$ ) e sucessivamente ligamos condutores de mais baixa resistência. Depois aumentamos os valores das resistências até chegar de novo ao ponto do circuito aberto. Percebemos no gráfico das figuras 5.4.5 e 5.4.6 que a pilha mostra efeitos de memória, e a fórmula (5.4.9) é apenas uma aproximação. A figura 5.4.6 mostra uma ampliação da região com corrente menor que 200 mA.

Fig. 5.4.5 Relação entre corrente  $I$  e voltagem  $\int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{\ell}$  para uma pilha alcalina AA. Condutores de diferentes valores de resistência  $R$  foram ligados à pilha. As linhas não são ajustes, mas eles conectam pontos experimentais para mostrar a ordem das medidas. O ordenamento temporal está também indicado com setas.

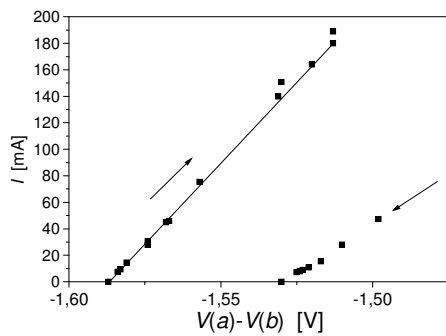


Na seção 2.4 (Aplicações da lei de Gauss para condutores em equilíbrio) afirmamos que o campo elétrico macroscópico dentro de um condutor é zero numa situação de equilíbrio. Os argumentos que usamos eram baseados em hipóteses equivalentes à lei de Ohm simples:  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Mas se houver uma densidade de corrente remanescente numa situação de equilíbrio, não podemos mais

concluir que  $\vec{E} = 0$  dentro de condutores. Já vimos um exemplo desta situação

excepcional; na própria seção 2.4 mencionamos o campo de Shiff-Barnhill, que é um campo elétrico macroscópico diferente de zero numa situação de equilíbrio com campo gravitacional. Podemos associar este campo a uma eletromotância e esta, neste caso, até mereceria o nome de *força eletromotriz*, pois neste caso seria mesmo causada por uma força no sentido da segunda lei de Newton.

Fig. 5.4.6 Ampliação do gráfico da figura 5.4.5 da região com corrente menor que 200 mA. Os primeiros 9 dados foram usados para um ajuste com um polinômio de primeiro grau. As setas indicam ida e volta, ou seja, o ordenamento temporal das medidas.



Um outro exemplo de um campo elétrico macroscópico diferente de zero temos nas finas camadas superficiais de condutores em equilíbrio. Imaginem um condutor em equilíbrio numa situação de um campo elétrico externo diferente de zero. O campo elétrico macroscópico é definido como média do campo verdadeiro calculada sobre uma esfera tão pequena que numa escala macroscópica possa ser considerada um ponto, mas que ainda possa conter muitos átomos. Quando o centro desta

esfera se aproxima da superfície do condutor, o valor do campo macroscópico necessariamente aumenta continuamente do valor zero para o valor existente fora do condutor. Então numa camada fina na superfície temos  $\vec{E} \neq 0$ . Por outro lado, numa situação de equilíbrio temos  $\vec{j} = 0$ . Com a lei de Ohm generalizada (5.4.1) devemos assumir uma densidade de corrente remanescente  $\vec{j}_0 \neq 0$  numa camada fina do condutor. De fato uma densidade de corrente remanescente diferente de zero em finas camadas de superfície de condutores é um caso comum. Volta descobriu isto examinando as experiências de Galvani.

Volta chegou a considerar a possibilidade de gerar corrente elétrica com apenas dois metais. Quando um corpo metálico é posto em contato com outro corpo metálico de material diferente, se estabelece uma diferença de potencial entre estes corpos. Por uma razão que entenderemos um pouco mais adiante, tem-se que usar uma técnica muito sofisticada para medir esta diferença de potencial. Volta usou a seguinte técnica: ele usou corpos em forma de discos presos em alças de material isolante. Primeiramente ele colocou um disco com uma distância  $d_1$  extremamente pequena do outro formando um capacitor de placas paralelas como mostra a figura 5.4.5. Suponhamos que os discos são feitos de metais A e B. Usando um arame do material A, ele conectou os discos durante um curto intervalo de tempo. Com isto se estabeleceu uma diferença de potencial  $V_{AB}$  entre os discos, e esta diferença corresponde a cargas  $Q_1$  e  $-Q_1$  nas placas do capacitor formado pelos discos. Logo depois de desconectar o arame dos discos (usando um alicate não condutor para manuseio do arame), ele afastou os discos até uma distância  $d_2 \gg d_1$  e com isto diminuiu a capacitância enormemente. Como as cargas não puderam mudar, pois as alças eram de material isolante, a diferença de potencial aumentou pelo fator  $d_2 / d_1$ . Uma vez gerada esta alta tensão, pode-se detectar

o efeito com um eletroscópio sensível.

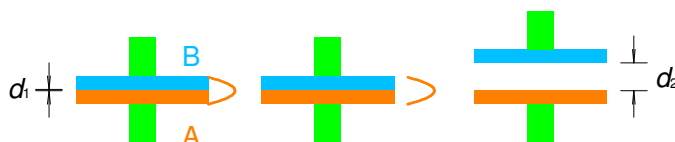


Fig. 5.4.5 Experiência de Volta para mostrar o potencial de contato entre metais.

Num contato entre dois metais em equilíbrio temos  $\vec{j} = 0$ . Mas como existe uma diferença de potencial entre os metais, há um campo elétrico na interface, e consequentemente temos uma densidade de corrente remanescente diferente de zero nesta interface e associada a ela uma eletromotância.

A grande decepção vem quando tentamos estabelecer uma corrente permanente com esta eletromotância que existe no contato entre dois metais A e B. Vamos colocar o análogo do arame de curto circuito, que na célula de Daniell transportava corrente entre cobre e zinco. Este arame também é de algum metal, pode ser o A, o B ou algum terceiro metal C. A figura 5.4.6 mostra o circuito correspondente.



Fig. 5.4.6 Circuito com três metais.

Se o metal C for idêntico a um dos metais A ou B, obviamente não pode haver corrente estacionária neste circuito. Suponhamos, por exemplo, que o arame de curto circuito é do material A, isto é,  $A = C$ . Neste caso duas fontes que consistem na junção A – B seriam ligadas uma contra a outra de tal forma que não haverá diferença de potencial dentro do condutor de material B. Com a lei de Ohm, concluímos que não haverá corrente. Mas mesmo quando o metal C difere dos outros dois, não se observa nenhuma corrente. Desta observação Volta concluiu que os potenciais de contato obedecem à seguinte relação:

$$V_{AB} = V_{AC} + V_{CB} \quad (5.4.11)$$

Esta relação, válida para quaisquer três metais, é conhecida como a *lei de Volta*<sup>5</sup>. Esta lei vale não apenas para metais, mas também para alguns outros condutores. Porém há uma classe de condutores que não obedecem a esta regra: se um dos três condutores for um eletrólito, a regra não vale. O uso de um eletrólito entre as placas da pilha voltaica era um ponto crucial na geração de correntes. Volta chamou as substâncias que obedecem à relação (5.4.11) de condutores da primeira classe e aqueles que não seguem esta lei ele chamou de condutores da segunda classe. Com o resultado (5.4.11) podemos entender por que a medida do potencial de contato precisava de um método sofisticado. Numa célula eletroquímica podemos perceber uma diferença de potencial pela corrente gerada num condutor ligado na célula. Mas no caso dos potenciais de contato a lei de Volta não permite notar a presença da diferença de potencial através de uma corrente. Resumindo, podemos dizer que as interfaces de metais apresentam densidades de correntes remanescentes, mas que estes não servem para fornecer correntes estacionárias em circuitos.

Um detalhe de que Volta ainda não sabia é que junções de diferentes metais podem gerar correntes estacionárias se permitirmos diferenças de temperatura dentro de um circuito. Se juntarmos dois fios de diferentes metais e mantivermos as duas junções em temperaturas diferentes, estabelece-se uma corrente estacionária neste circuito. A figura 5.4.7 mostra esta configuração que é também chamada de *termopar*. Este efeito foi

<sup>5</sup> G. Mie: Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus Verlag Ferdinand Enke Stuttgart 1910.  
H. Gobrecht: Berthmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik Band II Elektrizität und Magnetismus. Sechste Auflage de Gruyter Berlin 1971 ISBN 3 11 002090 0.

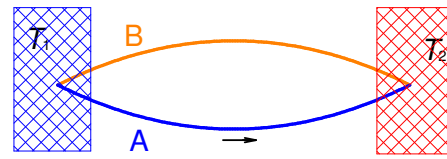


descoberto por Thomas Seebeck<sup>6 7</sup> e é conhecido como *efeito termoelétrico* ou *efeito Seebeck*.



Fig 5.4.7 Efeito Seebeck

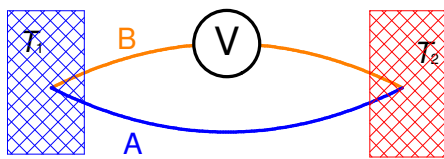
→



← Fig. 5.4.8 Thomas Johann Seebeck

$$T_1 \neq T_2 \Rightarrow I \neq 0$$

↓ Fig. 5.4.9 Medida da eletromotância de um termopar.



$$T_1 \neq T_2 \Rightarrow V \neq 0$$

A malha fechada da experiência de Seebeck, que é mostrada na figura 5.4.7, leva uma corrente estacionária igual à célula de Daniell com arame de curto circuito. Podemos também interromper o circuito e inserir um medidor de diferença de potencial (este instrumento discutiremos mais detalhadamente na seção 5.6) e medir a eletromotância desta

célula eletrotérmica. A figura 5.4.9 mostra o esquema em que o medidor de tensão é simbolizado com um círculo com a letra V. O medidor de tensão não permite a passagem de corrente; então o circuito neste caso trabalha na condição  $I = 0$ .

Para pequenas diferenças de temperatura, as eletromotâncias destes termopares podem ser descritas aproximadamente com uma função linear da diferença das temperaturas das junções:

$$\mathcal{E} = (S_A - S_B)(T_2 - T_1) \quad (5.4.12)$$

em que os coeficientes de Seebeck  $S_A$  e  $S_B$  são características dos materiais A e B dos condutores envolvidos. A tabela 5.1 fornece valores de alguns materiais.

Tabela 5.1 Coeficiente de Seebeck relativo à platina e temperatura de referência de 0°C.

Material	S [μV/K]
Selênio	900
Telúrio	500

<sup>6</sup> Thomas Johann Seebeck (09/04/1770 – 10/12/1831) (pronúncia como em Português “Sebéc”) Seebeck foi o primeiro a produzir amálgama de potássio, investigou as propriedades magnéticas de níquel e cobalto, descobriu a atividade óptica de soluções de açúcar e descobriu uma reação fotoquímica.

<sup>7</sup> Seebeck, T. J. (1825) "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz" *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* pp. 265-373. Seebeck de fato não percebeu a presença de corrente no termopar, mas notou um campo magnético. Com a descoberta de Hans Christian Ørsted (1820), de que corrente elétrica cria um campo magnético, o campo observado por Seebeck pode ser visto como um sinal da corrente.

Silício	440
Germânio	330
Antimônio	47
Ferro	19
Cobre	6,5
Chumbo	4
Alumínio	3,5
Platina	0
Níquel	-15
Constantan	-35
Bismuto	-72

Qual é a explicação deste efeito termoelétrico? O nosso primeiro exemplo de densidades de correntes remanescentes (do copo de água com uma gota de HCl) pode ajudar no entendimento deste efeito. Substitua mentalmente os íons de hidrogênio pelos elétrons de condução e os íons de cloro pelos íons positivos e imóveis do metal. A analogia não é pelo sinal da carga, pois este está oposto, mas pela mobilidade. Num pedaço de metal homogêneo não haverá um deslocamento líquido de carga por difusão de elétrons. Mas, se uma parte no metal tiver uma temperatura mais elevada, os elétrons desta região quente têm uma tendência de sair desta região por difusão mais rapidamente do que os elétrons de uma região mais fria. Desta diferença resulta uma densidade de corrente remanescente proporcional ao gradiente de temperatura:  $\vec{j}_0 = C \text{ grad} T$ . A constante de proporcionalidade  $C$  depende do material, de tal forma que num termopar o gradiente de temperatura num material não compensa o efeito do gradiente no outro.

O efeito Seebeck tem importantes aplicações. Primeiramente ele pode ser usado para medir diferenças de temperatura. Em segundo lugar, ele pode ser usado para fornecer energia elétrica. Na próxima seção veremos que as fontes elétricas fornecem energia. No caso de um termopar esta energia elétrica tem sua origem em calor absorvido pela junção dos dois metais que se encontra na temperatura mais elevada. Mas nem todo calor absorvido aparecerá como energia elétrica. Aprendemos na Física II que é impossível transformar calor inteiramente em trabalho sem nenhum outro efeito colateral. Aqui o efeito colateral se nota na produção de calor na junção dos metais que está exposta à temperatura baixa. Isto deve ativar lembranças dos tempos da Física II: temos exatamente o esquema das máquinas térmicas que discutimos naquela disciplina. A máquina absorve calor da fonte quente (na figura 5.4.7 representada por uma caixa hachurada vermelha) e ela libera calor na fonte fria (na figura 5.4.7 representada por uma caixa hachurada azul). Então o termopar é uma máquina térmica.

Infelizmente a eficiência desta máquina térmica não é boa. A grande descoberta de Carnot é que os processos que estragam o rendimento de uma máquina térmica são os processos irreversíveis. No caso do termopar há dois processos irreversíveis envolvidos: a passagem direta de calor da fonte quente para a fonte fria e a geração de energia térmica pela passagem de corrente elétrica. Para minimizar a passagem direta de calor da fonte fria para a fonte quente, ter-se-ia que isolar estes reservatórios térmicos. Mas os próprios condutores elétricos do termopar conduzem não somente corrente elétrica, mas também calor. Então, para melhorar o rendimento, poder-se-ia pensar em usar condutores elétricos que são péssimos condutores térmicos. Mas, há uma lei empírica, a

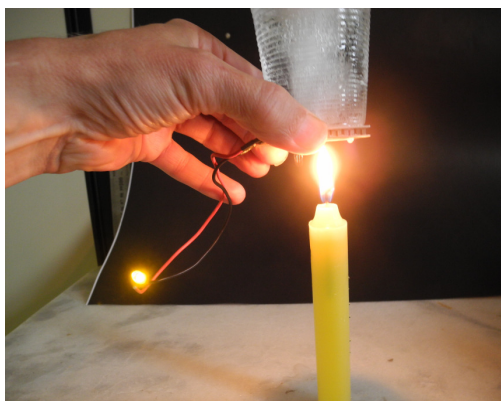
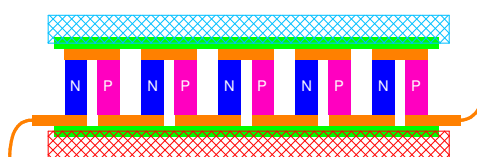
*lei de Wiedemann e Franz*<sup>8</sup>, válida para os metais, e esta lei diz que o quociente da condutividade térmica e da condutividade elétrica tem aproximadamente o mesmo valor para todos os metais. Então, se quiséssemos usar condutores de baixa condutividade térmica, eles teriam também baixa condutividade elétrica, e isto elevaria as perdas devido à geração de calor pela passagem da corrente. Então não há muita escapatória para melhorar a eficiência dos termopares. Há alguma melhoria usando semicondutores no lugar de metais. O que é um semicondutor poderemos entender somente com conhecimentos da Física IV.

Baterias de termopares com semicondutores são vendidas comercialmente. A figura 5.4.10 mostra uma fotografia de uma destas baterias e a figura 5.4.11 mostra o esquema desta bateria na qual vários termopares estão conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. No esquema chamei os dois tipos de condutores de N e P no lugar do A e B. Na Física IV veremos que estas letras têm um significado especial para os semicondutores.



Fig. 5.4.10  
Bateria de termopares.

Fig. 5.4.11 →  
Esquema de uma bateria de termopares.



A figura 5.4.12 mostra o uso de uma bateria de termopares como máquina térmica. Um lado da bateria é aquecido com uma chama de vela e o outro lado é esfriado com um bloco de gelo. A bateria alimenta um LED (Light Emitting Diode) que aparece no lado esquerdo da fotografia.

Fig. 5.4.12 Máquina termoelétrica que alimenta um LED.

As pessoas que compram estas baterias de termopares geralmente não as usam como máquina térmica, e o fabricante não pensou neste tipo de uso. Em 1834 Jean Charles Athanase Peltier (22/02/1785 – 27/10/1845) descobriu que o efeito Seebeck pode ser invertido<sup>9</sup>. Injetando uma corrente num termopar, este funciona como uma bomba térmica, bombeando calor de uma das junções para a outra. A placa da figura 5.4.10 é geralmente usada para resfriar algo, por exemplo, uma CPU (Central Processor Unite) de um computador ou uma câmera CCD (charge-coupled device) de alto desempenho. A eficiência destes refrigeradores de Peltier é muito menor que a dos refrigeradores com bombas mecânicas. Mas o fato de não envolver partes mecânicas móveis e de reagir muito rapidamente é muitas vezes uma vantagem tão grande que se abre mão de uma boa eficiência energética. Há ainda uma outra vantagem: o sentido do transporte de calor depende do sentido da corrente. Então estes elementos Peltier podem ser usados para resfriar ou para aquecer e pode-se passar muito rapidamente de uma função para a

<sup>8</sup> Franz, R.; Wiedemann, G. (1853). "Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle". *Annalen der Physik* (in German) 165 (8): 497–531. Bibcode:1853AnP...165..497F. doi:10.1002/andp.18531650802.

<sup>9</sup> J. C. Peltier: "Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques", *Annales de chimie, I.* VI (1834) 371-87

outra. Isto faz dos elementos Peltier ferramentas ideais para controles de temperatura de estufas que precisam passar por variações de temperatura complicadas. Isto é o caso nos *termocicladores*, que são as máquinas usadas na replicação de moléculas de DNA (Deoxyribonucleic Acid). Então elementos Peltier são usados em testes de paternidade.

Para terminar esta seção discutiremos ainda uma fonte elétrica exótica, porém sempre presente na Terra. Na atmosfera terrestre perto do solo e em regiões de tempo bom (longe de tempestades) existe um campo elétrico que aponta em regiões sem elevações verticalmente para baixo e tem um módulo por volta de  $|\vec{E}_{Atm.}| \approx 150 \text{ V/m}$ . Com a lei de Gauss concluímos que a Terra possui uma carga elétrica de  $Q_T = \epsilon_0 4\pi R_T^2 \vec{E} \cdot \hat{r} \approx -6,8 \times 10^5 \text{ C}$ . A condutividade elétrica da atmosfera perto do solo é tipicamente algo por volta de  $2 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Isto significa que deva existir uma densidade de corrente na atmosfera com um módulo de  $|\vec{j}| = \sigma |\vec{E}_{Atm.}| \approx 3 \times 10^{-12} \text{ A m}^{-2}$ .

Isto multiplicado pela área superficial da Terra dá uma corrente de aproximadamente 1,5 kA. Então uma carga da Terra de  $-6,8 \times 10^5 \text{ C}$  acabaria em aproximadamente 453 segundos ou 7,6 minutos uma vez que a Terra recebe uma corrente de +1,5 kA. Mas a situação descrita permanece. Então devemos concluir que algo está bombeando permanentemente carga positiva da Terra para o céu. Durante muito tempo era um enigma qual agente bombeia cargas para o céu. O estudo dos fenômenos físicos da Terra avançou e hoje sabemos qual é a fonte elétrica que carrega o céu. São as tempestades. Monitoramentos atmosféricos permitem estimar que acontecem por volta de 1800 tempestades com descargas elétricas em cada instante no globo terrestre. Ao contrário de que muita gente imagina, os raios das tempestades entre Terra e nuvem na grande maioria das vezes não descarregam, mas carregam o céu. Na nuvem de tempestade em forma de torre ocorre uma separação de cargas. As partículas de gelo da nuvem levam cargas negativas para o fundo da nuvem e esta torre se transforma numa gigantesca fonte elétrica. O raio simplesmente liga esta fonte no capacitor que é formado pela Terra e a ionosfera. Quando o Sol passa por cima de regiões de gigantesca florestas tropicais, a incidência de tempestades é maior e o campo  $\vec{E}_T$  fica mais intenso nestes horários. Um monitoramento deste campo com um medidor que descrevemos na seção 2.4. pode informar sobre número e intensidade das tempestades e pode ajudar no monitoramento de mudanças climáticas. Mais detalhes se encontram em: Dennis Lamb, Johannes Verlinde: *Physics and Chemistry of Clouds* Cambridge University Press 2011 ISBN 978-0-521-89910-9.

### Exercícios:

**E 5.4.1:** Calcule quanto muda a eletromotância de uma célula de Daniell quando alteramos a concentração de uma das espécies iônicas por um fator 2.

**E 5.4.2:** Não apenas os potenciais de contato são incapazes de produzir correntes estacionárias num circuito, a densidade de corrente remanescente provocada por um campo gravitacional também não produz correntes estacionárias. Explique por que isto sucede.

**E 5.4.3:** Quantos termopares de Constantan-Ferro precisam-se colocar eletricamente em série para poder-se gerar uma eletromotância de 1,5 V com uma diferença de temperatura de 100 K?

**E 5.4.4:** Escreva os pontos de destaque desta seção.