

CBPF-DH-001/87

SÔBRE O FENÔMENO TERMO-DIELETRICO*

(Correntes elétricas associadas a mudanças de estado físico)

por

J. Costa Ribeiro

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

*Téese apresentada à Faculdade Nacional de Filosofia da Universidade do Brasil no concurso para professor catedrático da Cadeira de Física Geral e Experimental.

ÍNDICE

Cap. I: INTRODUÇÃO.....	1
A - <u>Os dielétricos reais e as chamadas anomalias</u>	1 - 4
B - <u>Os eletrêtos</u>	4 - 7
C - <u>O congelamento da eletricidade nos dielétricos</u>	7 - 8
D - <u>As primeiras observações do fenômeno termo-dielétrico</u> ...	8 -11
Cap. II: CARACTERES GERAIS DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO— EXPERIÊNCIAS DEMONSTRATIVAS.....	12
A - <u>Ensaio com eletrodo aquecido</u>	12 - 4
B - <u>Ensaio com eletrodo resfriado por corrente de ar</u> ..	14 -22
Cap. III: ESTUDO QUANTITATIVO—TÉCNICA DAS MEDIDAS.....	23
A - <u>A medida da corrente: Determinação da capacidade e- letrostática do sistema— Medida do tempo— Determina- ção da intensidade da corrente</u>	23 - 7
B - <u>A medida da massa: Dispositivo compensador— Eletrodo de imersão— Controle da mudança de estado— Determina- ção da massa que muda de estado</u>	27 -42
Cap. IV: RESULTADOS DAS MEDIDAS EFETUADAS—LEIS DO FENÔME NO TERMO-DIELÉTRICO.....	43
A - <u>A influência da velocidade da mudança de estado</u>	43 - 9
B - <u>O atraso da corrente e o seu caráter hereditário</u>	50 - 1
C - <u>A corrente termo-dielétrica nas mudanças de estado a velocidade constante— Lei das intensidades</u>	51 - 8
D - <u>A carga elétrica associada a um deslocamento do equi- líbrio do sistema sólido-líquido— Lei das cargas</u>	58 -60
E - <u>Método prático para determinação da constante termo- dielétrica</u>	60 - 4
F - <u>A reversibilidade do processo termo-dielétrico</u>	64 - 7
G - <u>Pesquisa da eventual influência de outras causas so- bre a corrente termo-dielétrica: Forma e área dos ele- trodo— Natureza dos eletrodos— Espessura do depôsi- to sólido</u>	67 -73
Cap. V: ESTUDO TEÓRICO.....	74

A -	<u>A corrente termo-dielétrica considerada como função hereditária da velocidade da mudança de estado.....</u>	74 - 8
B -	<u>A corrente associada às mudanças de estado a velocidade constante - Significação da constante termo-dielétrica.....</u>	78 - 80
C -	<u>A carga elétrica associada a um deslocamento do equilíbrio do sistema sólido-líquido.....</u>	80 - 3
D -	<u>Hipóteses sobre a origem da corrente termo-dielétrica</u>	83 - 90
E -	<u>Energética do fenômeno termo-dielétrico.....</u>	90 - 2
Cap. VI:	<u>CONSEQUÊNCIAS DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES.....</u>	93
A -	<u>Elettrização do depósito sólido nas células termo-dielétricas.....</u>	93 - 4
B -	<u>Elettrização de dielétricos em consequência da solidificação.....</u>	94 - 6
C -	<u>Cargas elétricas em cristais formados por sublimação ou precipitação de soluções saturadas.....</u>	96 - 101
D -	<u>O fenômeno termo-dielétrico inverso.....</u>	101 - 02
E -	<u>O fenômeno termo-dielétrico e o processo de formação dos eletrêtos.....</u>	103
F -	<u>Possíveis aplicações do fenômeno termo-dielétrico: medidas calorimétricas e microcalorimétricas - Utilização da constante termodielétrica como constante específica na caracterização das espécies químicas - Investigações físico-químicas.....</u>	104 - 07

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Antes de abordarmos o assunto que constitui o objeto do presente trabalho julgamos conveniente apresentar sob forma sucinta alguns dos resultados de investigações recentes sobre as propriedades dos dielétricos reais.

Tal exposição visa apenas salientar as relações existentes entre certos aspectos comuns a essas diferentes propriedades e aos novos fenômenos observados, permitindo ao mesmo tempo mostrar como tiveram origem as pesquisas que conduziram às primeiras observações do fenômeno termo-dielétrico.

A - OS DIELÉTRICOS REAIS E AS CHAMADAS "ANOMALIAS".

O estudo das propriedades dos *dielétricos reais* apresenta considerável interesse científico e técnico.

O fato de que o comportamento de tais dielétricos não é idêntico ao dos *dielétricos ideais*, considerados nas teorias clássicas da eletrostática e do eletromagnetismo, não seria suficiente para justificar tal interesse, si essas diferenças de comportamento tivessem um caráter acidental e irregular ou ainda si fosse possível estabelecer uma correspondência formal de modo que os dielétricos ideais pudessem ser considerados como ca-

soz limites dos quais nos pudessemos aproximar indefinidamente pela modificação conveniente das condições experimentais.

A situação é entretanto bem diversa.

As chamadas *anomalias* dos dielétricos reais constituem um conjunto de propriedades bem definidas que se manifestam sempre de maneira regular e uniforme e cujas leis, embora complexas, tem um carater bastante geral.

Não se justifica pois tratar tais propriedades como *anomalias*, dever-se-ia, ao contrário, considerá-las como um grupo de fenômenos dielétricos que não se enquadram na teoria clássica, exigindo portanto uma modificação ou uma extensão da teoria, capaz de coordená-los de maneira satisfatória. Aliás, o próprio *Maxwell* compreendeu perfeitamente a importância dessas divergências dando-lhes uma atenção toda especial, lançando os fundamentos formais da chamada teoria da heterogeneidade dielétrica, e afirmando com a sua extraordinária intuição: "Toda a teoria da quilo que se denominou descarga residual, absorção da eletricidade, eletrificação ou polarização, merece uma investigação cuidadosa e conduzirá provavelmente a importantes descobertas relacionadas com a estrutura interna dos corpos". ¹

O interesse técnico do assunto prende-se ao esclarecimento dos problemas relacionados com o isolamento elétrico e sobretudo com o comportamento dos dielétricos submetidos a tensões alterna

¹ J.C. Maxwell: "A Treatise on Electricity and Magnetism", vol. I, cap. XII, §366 (On the electrical Resistance of Dielectrics). Londres, 3a. ed. (1892), Reed, Oxford (1938).

- 3 -

das, de elevadas frequências e altas diferenças de potencial.

Um grande número de investigadores tem se ocupado desse assunto, estudando sobretudo as correntes anômalas de carga e descarga de condensadores sob tensão contínua, e o comportamento da resistência, da capacidade e da perda dielétrica, em condensadores sob a tensão alternada senoidal. Uma boa exposição desses trabalhos encontra-se na obra, hoje clássica, de *Whitehead*.²

Verifica-se que as teorias propostas se subdividem em dois grupos bem distintos: as *teorias interpretativas*, que tentam explicar a própria natureza das anomalias por meio de hipóteses especiais sobre o mecanismo interno de sua produção e as *teorias fenomenológicas*, que procuram apenas coordenar os resultados experimentais, exprimindo-os matematicamente sob uma forma bastante geral, para permitir o cálculo do comportamento do dielétrico em cada caso particular.

Uma sistematização satisfatória de todas as anomalias, incluindo o estudo quantitativo dos fenômenos de descarga interna e de regeneração da tensão, que ainda não haviam sido tratados desse ponto de vista, foi feita recentemente por investigadores brasileiros.³

² J.B. Whitehead: "Dielectric Theory and Insulation", New York, Mc Graw Hill - (1927).

³ B. Grosse P.S. Rocha: "Estudos sobre dielétricos". Anais Acad. Brasil. Ci., 8, 187 (1937), 9, 307 (1937) e 10, 297 (1938).

Dois aspectos fundamentais podem ser salientados entre as consequências do estudo sistemático das anomalias: De um lado o *carater hereditário* da corrente de absorção e a forma da função hereditária que melhor satisfaz aos resultados da experiência e que parece ser a proposta por *Schweidler* e de outro a *validade do princípio de superposição* cuja aplicação, feita inicialmente por *Hopkinson*, no domínio dos dielétricos reais, tornou possível estabelecer as relações existentes entre as diversas anomalias e exprimi-las todas matematicamente em função da corrente hereditária.

B - OS ELETRÊTOS

Um outro aspecto muito interessante do comportamento dos dielétricos reais relaciona-se com o carater permanente das cargas que êles podem adquirir em determinadas condições.

A possibilidade da obtenção de dielétricos permanentemente eletrizados foi inicialmente discutida, de um ponto de vista teórico, por *Heaviside*⁴, que propôs fôsse dada a tais dielétricos a denominação de "*electrets*", pela analogia formal com os corpos permanentemente magnetizados que se denominam em inglês "*magnets*".

⁴ Oliver Heaviside: "Electrical Papers", vol. I, §12.

- 5 -

Mas a primeira realização experimental de um dielétrico do tado de eletrização permanente deve-se aos investigadores japoneses *Satô*⁵ e *Eguchi*⁶ que obtiveram *eletrêtos* pela solidificação de uma mistura de *cêra carnaúba* e *resina* sob a ação de campos elétricos intensos.

Êstes investigadores observaram ainda que, logo após a solidificação, as duas faces dos discos de *cêra* apresentavam cargas de sinais contrários às cargas dos respectivos eletrodos utilizados para a aplicação do campo ("hetero cargas" - segundo a denominação de *Gemant*⁷) mas que tais cargas desapareciam mais ou menos rapidamente e no fim de algum tempo (em geral um ou dois dias) começavam a se tornar aparentes cargas opostas, isto é, de mesmo sinal que as cargas dos eletrodos de aplicação do campo ("homocargas", segundo a denominação de *Gemant*). Estas "homocargas" apresentam-se então com um carater permanente, conser—vando-se sem alteração durante anos, desde que os discos sejam sempre conservados entre duas armaduras metálicas ligadas em curto.

O campo produzido externamente pelas cargas do *eletrêto* decresce, ou mesmo se extingue, si as faces do disco são deixadas desprotegidas ou si são tratadas pela ação de certos líquidos ou reagentes ou ainda expostas à chama de um bico *Bunsen*, mas uma completa regeneração é obtida, pelo restabelecimento da blindagem e pela secagem das superfícies.

5 - M. Satô: Sc. Reports Tohoku Univ. 11, 159 (1922).

6 - M. Eguchi: Phil. Mag. 49, 178 (1926).

7 - A. Gemant: Phil. Mag. 20, 929 (1935)

Investigações posteriores feitas sobre os *eletrêtos* tem revelado várias outras peculiaridades do seu comportamento, das quais salientaremos apenas algumas que apresentam certa relação com o presente trabalho.

Frei e *Groetzinger*⁸ estudaram experimentalmente as cargas elétricas libertadas pela fusão de *eletrêtos* e verificaram que, nos *eletrêtos* formados pela aplicação de um campo elétrico, *durante a solidificação*, aquelas cargas tem um carater permanente e são independentes do tempo decorrido entre o instante da formação e o instante da fusão do *eletrêto*, e que, ao contrário tais cargas além de serem muito menores, decrescem com o aumento do referido tempo, si o campo tiver sido aplicado *após a solidificação*. Verificaram ainda a proporcionalidade entre essas cargas e a intensidade do campo aplicado e mostraram que a permanência das cargas é maior na *cêra de abelhas* (que contém substâncias "polares") do que na *parafina* (que é praticamente "não polar").

Nessas experiências êsses investigadores utilizaram eletrodos iguais, uniformemente aquecidos e procuraram realizar as condições da mais perfeita simetria entre os dois eletrodos e em relação ao tratamento térmico aplicado ao dielétrico.

Várias hipóteses tem sido propostas para interpretar o mecanismo de formação e a permanência das cargas dos *eletrêtos*,

8 - H. Frei e G. Groetzinger: "Ober das Freiwerden elektrischer Energie beim Aufschmelzen des Elektreten". Physik. Zeitschr. 37, 720, (1936).

- 7 -

mas nenhuma delas se mostrou ainda suficiente para dar conta de todos os fatos observados.

As pesquisas até hoje realizadas sobre os *eletrêtos* tem visado quasi sempre a confirmação ou o esclarecimento de aspectos particulares do seu comportamento, faltando porém ainda um estudo quantitativo sistemático que venha permitir a coordenação dos fenômenos e mostrar suas relações com as outras propriedades dos dielétricos reais.

Um primeiro e importante passo nesse sentido já foi porém realizado por *B. Gross* e *L. Ferreira Denard*⁹, com o estudo dos efeitos que produzem em condensadores carregados variações de temperatura *abaixo do ponto de fusão* do dielétrico que se encontra entre as armaduras.

C - O "CONGELAMENTO" DA ELETRICIDADE NOS DIELÉTRICOS

Êstes autores estudaram inicialmente os *processos isotérmicos de carga e descarga* para diferentes temperaturas, mostrando que a corrente de absorção cresce apreciavelmente com a temperatura, o mesmo acontecendo portanto com a quantidade de eletricidade armazenada no condensador, para um mesmo tempo de carga.

Estudando em seguida as correntes de absorção *durante os*

⁹ - B. Gross e L. Ferreira Denard: "Efeitos de temperatura em condensadores carregados". Anais Acad. Brasil Ci. 14, 349, (1942).

períodos de transição entre duas temperaturas, observaram um fato importante, isto é: a "*irreversibilidade da corrente transitória de carga*" associada a uma elevação de temperatura, à qual não corresponde uma equivalente corrente transitória de descarga. Isto significa que uma parte da carga elétrica absorvida quando o condensador é carregado em temperatura elevada, fica retida no mesmo e não é restituída numa descarga a baixa temperatura, a não ser no fim de um tempo extraordinariamente longo (da ordem de milhares de anos).

Este fenômeno que os autores denominaram de *congelamento* da eletricidade nos dielétricos, não só apresenta um considerável interesse para a interpretação dos processos que ocorrem nos eletrêtos, mas revela ainda a importância da interdependência entre os processos térmicos e as anomalias dos dielétricos reais.

D - AS PRIMEIRAS OBSERVAÇÕES DO FENOMENO TERMO-DIELÉTRICO.

Ao prepararmos alguns discos de *cêra de carnaúba* para uma projetada investigação sobre as anomalias desse dielétrico, observamos que tais discos, tendo sido solidificados sobre placas de vidro, apresentavam, após serem destacados dessas placas, fortes cargas elétricas.

Resolvemos então estudar, com mais cuidado, essas cargas, verificando que as mesmas evoluíam mais ou menos rapidamente em função do tempo, tendendo porém para valores praticamente cons-

tantes desde que os discos fossem conservados blindados, como os *eletrêtos*. Parecia-nos pois que tal experiência mostrava a possibilidade da obtenção de *eletrêtos* sem aplicação de campo elétrico exterior.¹⁰

Formulamos então duas hipóteses sobre a origem das cargas observadas. Ou elas teriam origem exclusivamente no processo de *arrancamento* do disco já solidificado, e seriam portanto o resultado do fenômeno conhecido da eletrização por contacto de substâncias diferentes, ou então seriam produzidas na solidificação do dielétrico, ficando "congeladas" durante o processo de resfriamento desde a temperatura de fusão até à temperatura ambiente.

Afim de esclarecer melhor o assunto procuramos medir as cargas libertadas pelo aquecimento dos discos antes ou depois do arrancamento. Para isso os discos eram aquecidos entre dois eletrodos numa pequena estufa, e as correntes eram medidas com o eletrômetro. Verificamos a libertação de cargas nos dois casos e observamos ainda que a curva da corrente acompanhava praticamente a curva da derivada da temperatura em relação ao tempo¹¹.

¹⁰ - J. Costa Ribeiro: "Sobre a eletrização da cêra de carnaúba solidificada na ausência de campo elétrico exterior". Comunicação apresentada à Academia Brasileira de Ciências em, 13-4-1943 (Ata pub. a 25-4-1943).

¹¹ - J. Costa Ribeiro: "Correntes elétricas produzidas pelo aquecimento de eletrêtos". Comunicação apresentada à Academia Brasileira de Ciências em 13-6-1944 (Ata pub. a 23-6-1944).

A experiência sugeria pois a possibilidade de que as cargas observadas tivessem origem no próprio processo de solidificação do dielétrico.

Para verificar esta hipótese elevamos a temperatura além do ponto de fusão do dielétrico e observamos, pela primeira vês, uma forte corrente, durante a fusão de um disco de *parafina*. Tal corrente poderia porém provir apenas da libertação de cargas preexistentes no disco. Procedemos então a uma série de fusões e solidificações sucessivas e observamos correntes intensas durante essas mudanças de estado. As experiências foram repetidas com discos de *cêra de carnaúba* e de *colofônio*, solidificados sobre mercúrio, conduzindo sempre a resultados positivos.

As correntes observadas apresentavam no entanto certas características que atribuímos ao fato de se processar a mudança de estado em torno dos dois eletrodos dentro da estufa.

Fomos assim conduzidos à realização da experiência em condições assimétricas, mantendo um dos eletrodos numa temperatura superior ao ponto de fusão do dielétrico e resfriando ou aquecendo o outro eletrodo, de modo a obter apenas em torno dêle, a solidificação ou a fusão.

As experiências então realizadas com *parafina*, *colofônio*, *cêra de carnaúba* e *naftaleno*, confirmaram a suposição inicial de que se tratava realmente de um *fato novo*, isto é, da produ-

- 11 -

*ção de correntes elétricas associadas a uma mudança de estado físico do dielétrico.*¹²

A êste fato novo demos a denominação de "*fenômeno termo-dielétrico*".(*)

O estudo sistemático e quantitativo dêste fenômeno, o estabelecimento de suas leis, a sua interpretação teórica, a análise das consequências que dêle derivam e a consideração de suas eventuais aplicações, constitui o objetivo a que nos propomos no presente trabalho.

¹² - J. Costa Ribeiro: "Sôbre o fenômeno termo-dielétrico". Comunicação apresentada à Academia Brasileira de Ciências em 14-11-1944. (Ata pub. a 21-11-1944).

(*) - Seria por certo preferível escolher uma denominação mais específica que exprimisse o fato essencial de se tratar de uma *corrente elétrica associada a uma mudança de estado*, conservando-se o termo genérico *termo-dielétrico* - **para qualquer interdependência entre o calor e as propriedades dos dielétricos**. Não tendo porém encontrado uma expressão mais adequada (a denominação "*eletrometástase*", além de ser complicada, exprimiria melhor o efeito recíproco, ainda não observado, isto é: *uma mudança de estado produzida por uma ação elétrica*), preferimos conservar a terminologia usada em nossa primeira comunicação sôbre o fenômeno à Academia Brasileira de Ciências.

Capítulo II

CARACTÈRES GERAIS DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO

- EXPERIÊNCIAS DEMONSTRATIVAS

A - ENSAIOS COM ELETRODO AQUECIDO

A maneira mais simples de se observar qualitativamente o fenômeno *termo-dielétrico* consiste em realizar a experiência esquematicamente indicada na fig. 1.

O dielétrico a ser examinado (p. ex. o *naftaleno*) é previamente fundido e em seguida solidificado lentamente dentro de uma cápsula metálica (C), ficando assim com a forma de um disco.

O eletrodo metálico (E), também com a forma de um disco, porém de menor diâmetro, é prêso, por meio de um isolador de *ambar* (A) a um suporte (S) que permita deslocá-lo verticalmente e está ligado a um eletrômetro unifilar de *Wulf* (EL) que permite observar facilmente o sinal das cargas elétricas e medi-las.

O eletrodo (E) é previamente aquecido a uma temperatura superior à temperatura de fusão do dielétrico. Abaixa-se em seguida o eletrodo até que ele toque a superfície do disco. Produz-se assim a rápida fusão de uma parte do dielétrico e o eletrômetro acusa uma deflexão num dado sentido.

Pela velocidade com que se desloca o fio do eletrômetro po

de-se calcular a intensidade da corrente elétrica produzida.

A subsequente solidificação da massa do dielétrico anteriormente fundida, é um processo muito mais lento e determina a volta progressiva do fio do eletrômetro em sentido contrário.

Esta simples experiência mostra-nos a *existência de uma corrente elétrica associada à mudança de estado físico, constituída pela fusão do dielétrico.*

Por meio de ensaios dêsse tipo pudemos observar o fenômeno em um grande número de dielétricos dentre os quais se destaca o *naftaleno* como sendo aquele no qual observamos, até agora, as correntes *termo-dielétricas* mais intensas.

Com intensidade variavel, mas sempre perfeitamente apreciavel, observamos ainda o mesmo fenômeno no *naftol* no *ácido esteárico*, em *parafinas* (com diferentes temperaturas de amolecimento) na *cêra de carnaúba*, na *cêra de ouricuri*, na *cêra de moldagem* (dos dentistas), no *colofônio* em *misturas de colofônio e cêra de carnaúba* e no *enxofre*.

O ensaio acima referido, útil pela sua simplicidade e rápidos, não permite porém fazer observações facilmente comparáveis, e além disso não evidencia certos aspectos fundamentais do fenômeno, como por exemplo, a sua reversibilidade, pois não são as mesmas as condições em que se processam a fusão e a solidificação.

Com efeito, nêsse tipo de experiência, a fusão se processa rapidamente e a superfície de separação das fases sólida e líquida, afasta-se do eletrodo ligado ao fio do eletrômetro. A solidificação, ao contrário, se processa lentamente e a interface sólido-líquido, durante a solidificação, pode se aproximar do eletrodo ligado ao fio, si a solidificação tiver lugar do fundo para a superfície, mas pode também acontecer que, em virtude da perda de calor e consequente resfriamento dêsse eletrodo, uma solidificação se processe a partir do eletrodo, o que complica o aspecto do fenômeno observado e dificulta a sua interpretação.

Para se realizar mais comodamente o aquecimento do eletrodo pode-se utilizar uma resistência elétrica contida dentro de uma caixa ligada à terra (R. fig. 2). Esta caixa é aproximada do eletrodo sem tocá-lo, realizando-se assim a transmissão do calor por irradiação.

O conjunto formado pelo sistema difásico dielétrico líquido - dielétrico sólido entre os dois eletrodos, constitui pois uma "*célula termo-dielétrica*" capaz de produzir uma corrente elétrica toda vês que se realizar, num sentido ou noutro, a mudança de estado.

B - ENSAIOS COM ELETRODO RESFRIADO POR CORRENTE DE AR.

Afim de evitar os inconvenientes apontados no parágrafo anterior realizamos experiências de solidificação e fusão, partindo porém do dielétrico no estado líquido.

Para isso utilizamos a célula termo-dielétrica representada na fig. 3 (v. fotografia na fig. 3A).

A corrente de ar, fornecida por um pequeno compressor com reservatório de ar comprimido, podia ser graduada por meio de um registro de agulha, controlando-se a pressão no conduto de saída, por meio de um manômetro metálico (Fig. 4).

A cápsula metálica (C) que contém o dielétrico no estado líquido deve ser constituída do mesmo metal do eletrodo (E) a fim de evitar eventuais forças eletromotrizes de origem química. Deve-se ainda tomar a precaução de utilizar um metal que não seja quimicamente atacado pelo dielétrico líquido. Em nossas experiências com *naftaleno* utilizamos com bons resultados eletrodos de alumínio.

No caso do *naftaleno* a marcha da experiência é a seguinte:

A corrente de aquecimento é graduada de modo que o dielétrico líquido seja mantido a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de solidificação (que é de 80°C para o *naftaleno*). Em seguida começa-se a insuflação de ar. Logo que a superfície do eletrodo fica completamente revestida de uma película sólida, de modo que não haja contacto direto do líquido com o eletrodo, o fio do eletrômetro acusa um forte desvio num dado sentido. A velocidade de deslocamento do fio do eletrômetro, ao se interromper a ligação em curto do instrumento constitui uma medida da intensidade da corrente elétrica produzida. Observa-

-16-

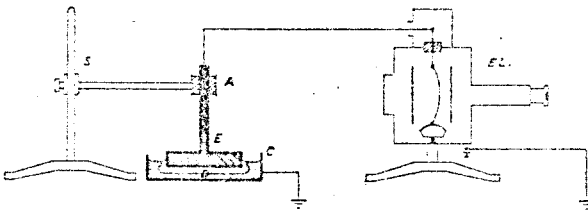


FIG. 1 - EXPERIÊNCIA DEMONSTRATIVA DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO

E : ELETRODO PREVIAMENTE AQUECIDO.

EL: ELETRÔMETRO UNIFILAR DE WULF.

D : DIELÉTRICO A SER EXAMINADO.

C : CÁPSULA METÁLICA.

-17-

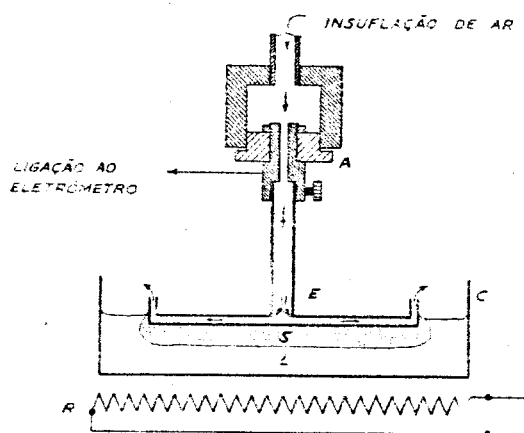


FIG.3 - CÉLULA TERMO-DIELÉTRICA COM ELETRODO
RESFRIADO POR CORRENTE DE AR.

E: ELETRODO COM RESFRIAMENTO DE AR.

A: AMBAR.

L: DIELÉTRICO LÍQUIDO.

S: DIELÉTRICO SÓLIDIFICADO.

R: RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO.

C: CAPSULA LIGADA À TERRA.

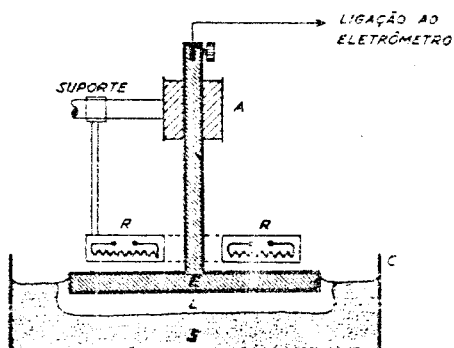


FIG 2-CÉLULA TERMO-DIELETRICA COM ELETRODO AQUECIDO

E: ELETRODO.

C: CÁPSULA LIGADA À TERRA.

S: DIELETRICO SÓLIDO.

L: DIELETRICO FUNDIDO.

A: ISOLADOR DE AMBAS.

R: RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO.

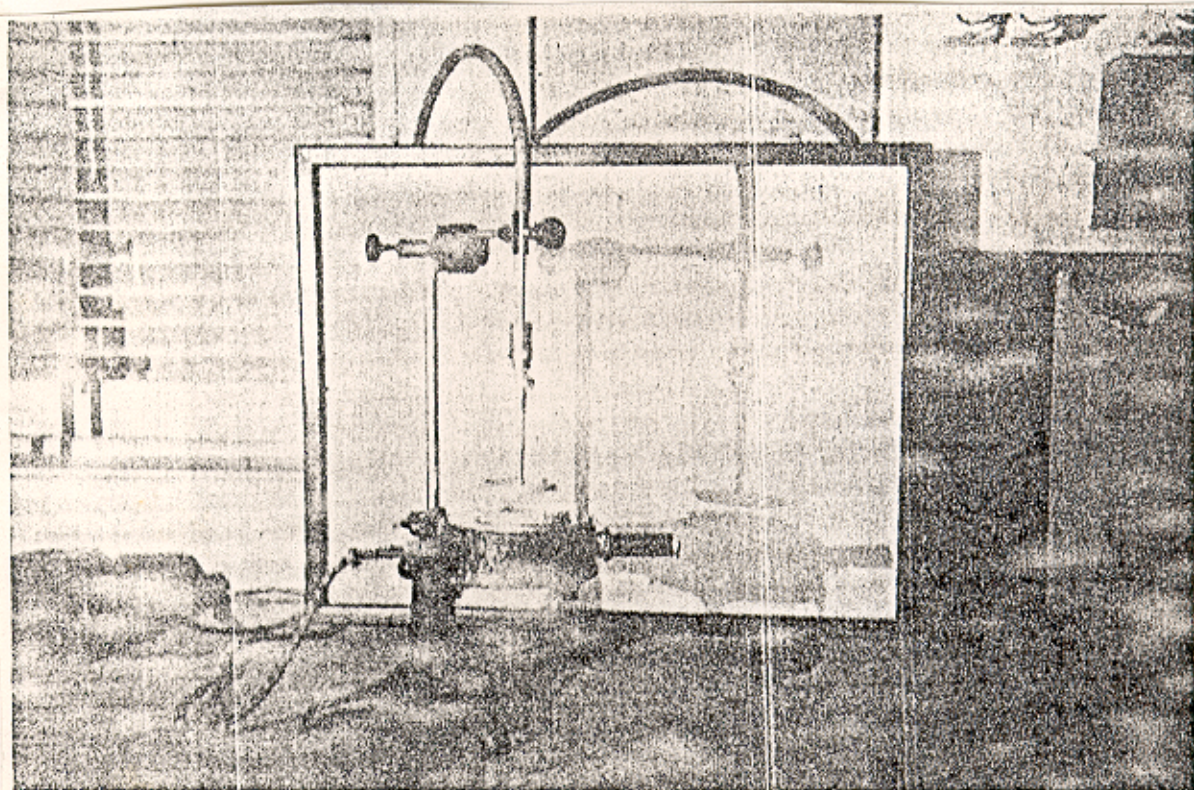


FIG. 3 A — CÉLULA TERMO - DIELÉTRICA COM ELETRODO RESFRIADO POR CORRENTE DE AR.

-20-

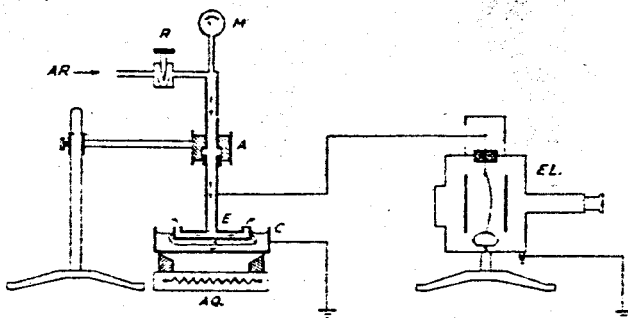


FIG. 4 - EXPERIÊNCIA DEMONSTRATIVA DA REVERSIBILIDADE DO
FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO

E: ELETRODO RESFRIADO POR CORRENTE DE AR.

EL: ELETRÔMETRO UNIFILAR DE WULF.

D: DIELÉTRICO A SER EXAMINADO.

R: REGISTRO PARA REGULAR A CORRENTE DE AR.

M: MANÔMETRO METÁLICO.

C: CÁPSULA METÁLICA.

AQ: RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO.

-21-

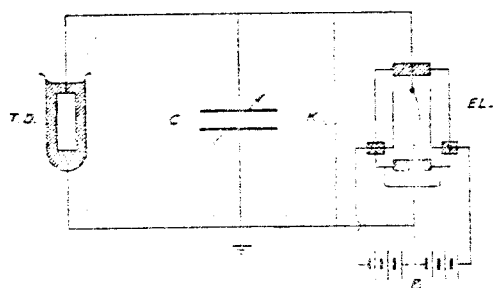


FIG. 5 - CIRCUITO ELETRÔMÉTRICO PARA MEDIDA
DA CORRENTE PELA VELOCIDADE DE CARGA.

T.D.: CÉLULA TERMO-DIELETRICA.

C : CONDENSADOR DE AR.

K : CHAVE PARA LIGAÇÃO EM CURTO.

EL.: ELETRÔMETRO.

B : BATERIA DO CAMPO AUXILIAR.

-se que, aumentando-se a pressão e portanto a velocidade do ar insuflado e consequentemente a velocidade da solidificação, aumenta também a intensidade da corrente elétrica produzida. Reduzindo-se a velocidade do ar, diminúi a intensidade da corrente. Há um certo valor da pressão do ar insuflado para o qual a corrente se anula e, si a pressão for ainda mais reduzida, começa a predominar a fusão e o sentido da corrente se inverte.

Controlando-se cuidadosamente a velocidade do ar insuflado de modo a que a corrente elétrica se conserve nula, verifica-se que não há aparentemente solidificação nem fusão e as duas fases, sólida e líquida permanecem em equilíbrio.

A experiência assim conduzida demonstra claramente que a *corrente elétrica observada é um fenômeno associado à mudança de estado*. Mostra-nos ainda que se trata de um fenômeno *isotérmico, reversível* e que a *intensidade da corrente produzida é tanto maior quanto maior fôr a velocidade da mudança de estado*.

Veremos nos capítulos subsequentes que estas conclusões são confirmadas pelas experiências quantitativas que realizamos afim de estabelecer as leis que regem o fenômeno.

Capítulo III

ESTUDO QUANTITATIVO - TÉCNICA DAS MEDIDAS

Afim de pesquisar as leis que regem o fenômeno procuramos realizar as experiências em condições controláveis e de maneira tal que fosse possível medir, em função do tempo, de um lado a massa da substância que muda de estado e de outro a intensidade da corrente elétrica produzida.

A - A MEDIDA DA CORRENTE

Tratando-se de correntes cuja intensidade era da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} Ampères, utilizamos um processo eletrométrico e demos preferência ao método da velocidade de carga por motivos que serão a seguir assinalados.

O instrumento empregado foi um eletrômetro unifilar de *Wulf* com montagem heterostática, ao qual foi associado em paralelo um condensador cilíndrico variável de ar com isolamento de ambar (Fig. 5).

Afim de facilitar as observações adaptamos ao microscópio de leitura do eletrômetro um dispositivo de projeção. A curva de calibração do eletrômetro (Fig. 6) mostra-nos que, na região central da escala, entre +10 e -10 divisões, a sensibilidade é praticamente constante tendo o valor $\xi = 3,3 \times 10^{-2}$ Volts/div.,

para as condições do campo auxiliar e da posição das armaduras, em que foi ajustado o instrumento para o trabalho.

A capacidade do condensador de ar podia ser variada permitindo assim uma grande amplitude na medida das correntes.

Ao ser interrompido o curto pela abertura da chave (K) o sistema se carrega pela corrente produzida na célula termo-dielétrica. Chamando C a capacidade total do sistema constituído pelo condensador de ar, eletrômetro, blindagens e célula, a intensidade da corrente é

$$i = C (dU/dt)_0 \quad (1)$$

sendo $(dU/dt)_0$ a velocidade inicial da variação da tensão indicada pelo eletrômetro. Si as observações são feitas com intervalos de tempo Δt suficientemente pequenos, a partir do instante em que se abre a chave (K), o correspondente valor da tensão ΔU é também bastante pequeno para que se considere desprezível a componente ôhmica da corrente que passa pela resistência interna da célula e pode-se admitir que a corrente total seja expressa por

$$i = C (\Delta u / \Delta t)$$

Este método tem pois a vantagem de dar o valor praticamente instantâneo da corrente independentemente do conhecimento da resistência interna da célula, resistência essa que, embora sen

do bastante elevada, sobretudo si já tem suficiente espessura o revestimento sólido em torno do eletrodo central, varia lentamente ao longo do processo em consequência da variação dessa mesma espessura. Justifica-se assim a nossa preferência por esse método para a medida da corrente.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ELETROSTÁTICA DO SISTEMA - Na equação (1) a capacidade total C é a soma das capacidades em paralelo, do eletrômetro (C_1) das blindagens (C_2) do condensador de ar (C_3) e da própria célula termo-dielétrica (C_4).

O condensador de ar utilizado foi um condensador cilíndrico padrão com isolamento de ambar do tipo dos condensadores *Harms* usados nas medidas de radioatividade, e cuja capacidade podia ser variada pelo deslocamento da armadura externa ligada à terra, fazendo-se as leituras de posição da armadura num *vernier* auxiliar. A curva de calibração da escala dêsse condensador foi previamente determinada, ajustando-se o valor da capacidade em

$$C_3 = 459,4 \times 10^{-12} \text{F}$$

A capacidade do eletrômetro e blindagens ($C_1 + C_2$) foi determinada várias vezes, pelo método clássico de divisão da carga, tendo-se encontrado o valor médio:

$$C_1 + C_2 = 71,4 \times 10^{-12} \text{F}$$

-26-

O mesmo método aplicado ao conjunto eletrômetro, blindagens e célula termodielétrica (com o *naftaleno* totalmente solidificado) conduziu ao valor médio $C_1 + C_2 + C_4 = 100 \times 10^{-12} \text{F}$ donde se conclui que, com o *naftaleno* totalmente solidificado, a capacidade da célula era $C_4 = 28,6 \times 10^{-12} \text{F}$

Chamando C_0 a capacidade do conjunto $C_1 + C_2 + C_3$ teremos então

$$C = C_0 + C_4$$

Nas condições em que trabalhamos com o circuito tínhamos pois: $C_0 = 530,8 \times 10^{-12} \text{F}$ $C_4 = 28,6 \times 10^{-12} \text{F}$ e $C = 559,4 \times 10^{-12} \text{F}$

Convém observar que, durante o processo, a capacidade da célula (C_4) varia lentamente devido à variação de espessura da camada sólida, sendo diferentes as constantes dielétricas do material nos estados sólido e líquido. Tal variação é no entanto muito pequena comparada com o valor escolhido para a capacidade do condensador de ar.

DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE DA CORRENTE - Chamando ξ a sensibilidade do eletrômetro tirada da curva de calibração (Fig.6) ΔL o deslocamento do fio do eletrômetro lido na escala durante o intervalo Δt imediatamente após a abertura da chave (K) tem-se

$$AU = \xi \Delta L$$

e portanto

$$i = (C_0 + C_4) \xi (\Delta L / \Delta t) \quad (2)$$

Nas condições em que trabalhamos tínhamos pois:

$$i = 17,6 \times 10^{-12} (\Delta L / \Delta t) \text{ Ampères}$$

Para obter resultados precisos será necessário determinar previamente em cada caso a capacidade (C_4) da célula termodielétrica utilizada, verificar periodicamente a sensibilidade do eletrômetro e fazer o cálculo da corrente pela fórmula (2).

MEDIDA DO TEMPO - Para medir o tempo utilizamos um contador de segundos *Longines*, manipulado por meio de um dispositivo eletromagnético, de modo a garantir uma precisão de 0,1 seg. na medida dos intervalos de tempo.

B - A MEDIDA DA MASSA .

A medida, em função do tempo, da massa que muda de estado, durante o processo de solidificação ou fusão do dielétrico constituiu uma das maiores dificuldades do nosso trabalho.

Tal medida deve ser feita continuamente, pois a retirada do eletrodo com o respectivo revestimento sólido, introduziria uma perturbação no processo, perturbação essa que não poderia ser devidamente avaliada.

Depois de tentar vários métodos, conseguimos uma solução satisfatória construindo uma célula termo-dielétrica com um *ele*trodo de imersão resfriado por corrente de ar, permanentemente suspenso a uma das extremidades de uma balança sensível (Figs. 7, 7A e 8A).

Equilibrada a balança em um dado estágio do processo, torna-se possível acompanhar e medir as variações de massa da fase sólida pelo deslocamento sobre uma escala vertical (E) de um índice luminoso obtido pela reflexão dum feixe de luz num pequeno espelho de *Poggendorff*, solidário com o travessão da balança.

DISPOSITIVO COMPENSADOR - O ar insuflado ao se escapar do eletrodo de imersão dá origem a uma força de reação que iria afetar o equilíbrio da balança. Afim de eliminar êsse inconveniente construímos uma suspensão de tipo especial indicada em (S) na fig. 7 e mais claramente representada nas figs. 8 e 8A. Por meio dêsse dispositivo a corrente de ar insuflado é separada, no distribuidor (D) em duas partes distintas que são conduzidas por dois tubos de borracha (T) muito finos e flexíveis. Uma das partes é levada ao eletrodo de imersão (E,I) e sai na direção vertical, de baixo para cima, pelo tubo de escapamento (E_2) a outra parte se escapa diretamente pelos tubos (E_3) também na direção vertical mas de cima para baixo, dando origem portanto a uma força de reação de sentido contrário. Por meio das pinças de *Mohr* (R_2 e R_3) podem ser reguladas as velocidades de escapamento dessas duas correntes de ar, de modo a que as duas forças

de reação se compensem exatamente, não afetando pois o equilíbrio da balança.

Afim de atenuar as flutuações da balança facilitando as leituras, utilizamos um pequeno amortecedor de ar tipo *Curie* (A nas fig. 7 e 8).

Os tubos de borracha (T) devem ter um comprimento suficiente afim de trabalharem por flexão ao se mover o travessão da balança. Dêste modo reduz-se ao mínimo a sua influência sobre a sensibilidade da balança. De qualquer forma essa influência não introduz erros na medida das massas, desde que, uma vês ajustado o sistema para as condições em que deve ser feita a experiência, seja realizada, por meio de massas aferidas, a calibração da escala (E) em que se desloca o índice luminoso.

A curva de calibração representada na fig. 9 foi obtida com a escala situada a dois metros do espelho e com o eletrodo de imersão mergulhado no *naftaleno* líquido. Vê-se que o desvio do índice cresce linearmente com a massa e que a sensibilidade do sistema, nas condições da experiência era

$$\sigma = 4,5 \text{ mg/div.}$$

ELETRODO DE IMERSÃO - As figs. 10 e 10A representam a célula termo-dielétrica com eletrodo de imersão. O eletrodo exterior (E, E) ligado à terra é constituído por uma hélice cilíndrica de alumínio, aplicada à parede interna da proveta de vidro

-30-

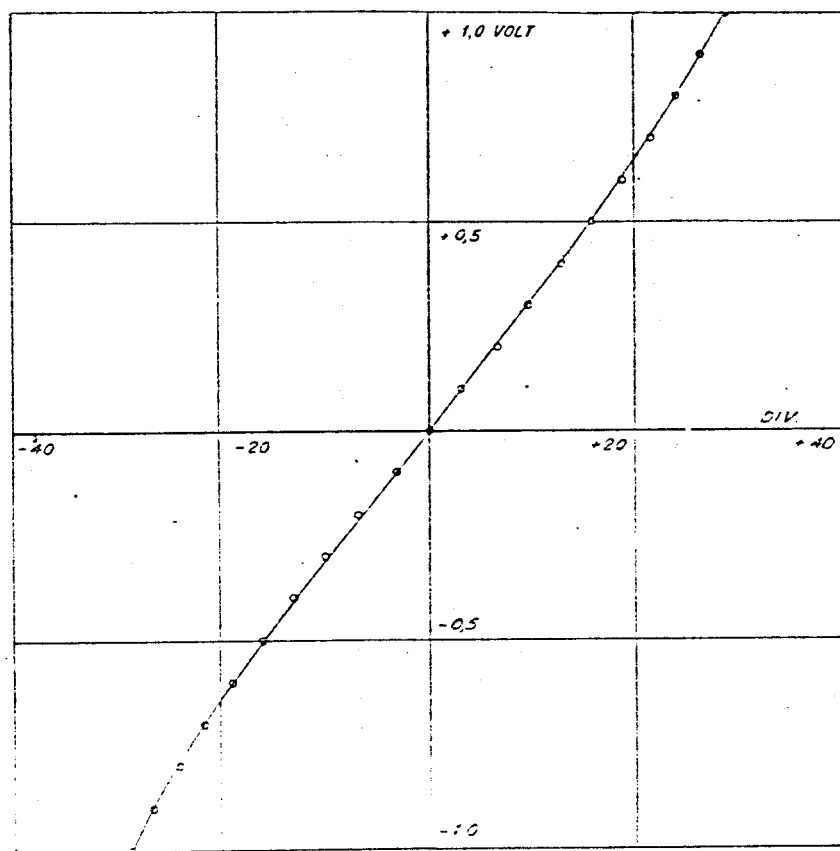


FIG 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ELETRÔMETRO

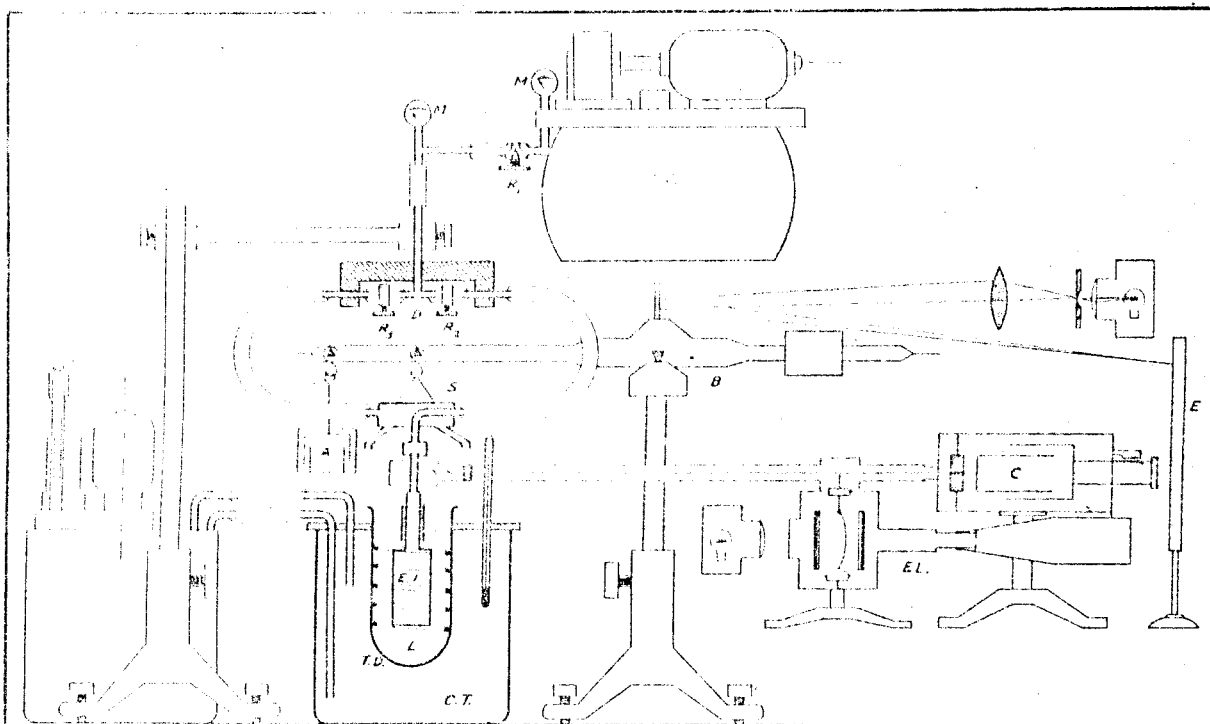


FIG. 7 - DISPOSITIVO DE MEDIDA PARA ESTUDO QUANTITATIVO DO FENÔMENO

T.D.: CÉLULA TERMO DIELETRICA. E.I.: ELETRODO DE IMERSÃO. L: DIELETRICO NO ESTADO LIQUIDO. S: SUSPENSÃO ESPECIAL COM SISTEMA COMPENSADOR DA REAÇÃO DO AR INSUFLADO. B: BALANÇA SENSIVEL. A: AMORTECEDOR TIPO CURIE. C.T.: CÂMARA TERMOSTATICA. T: TERMOSTATO. A.C.: RESERVATÓRIO DE AR COMPRIMIDO. C: CONDENSADOR DE AR. R: REGULADOR DA PRESSÃO DO AR. M: MANÔMETRO. E: ESCALA DE LEITURA DA BALANÇA. E.L.: ELETRÔMETRO.

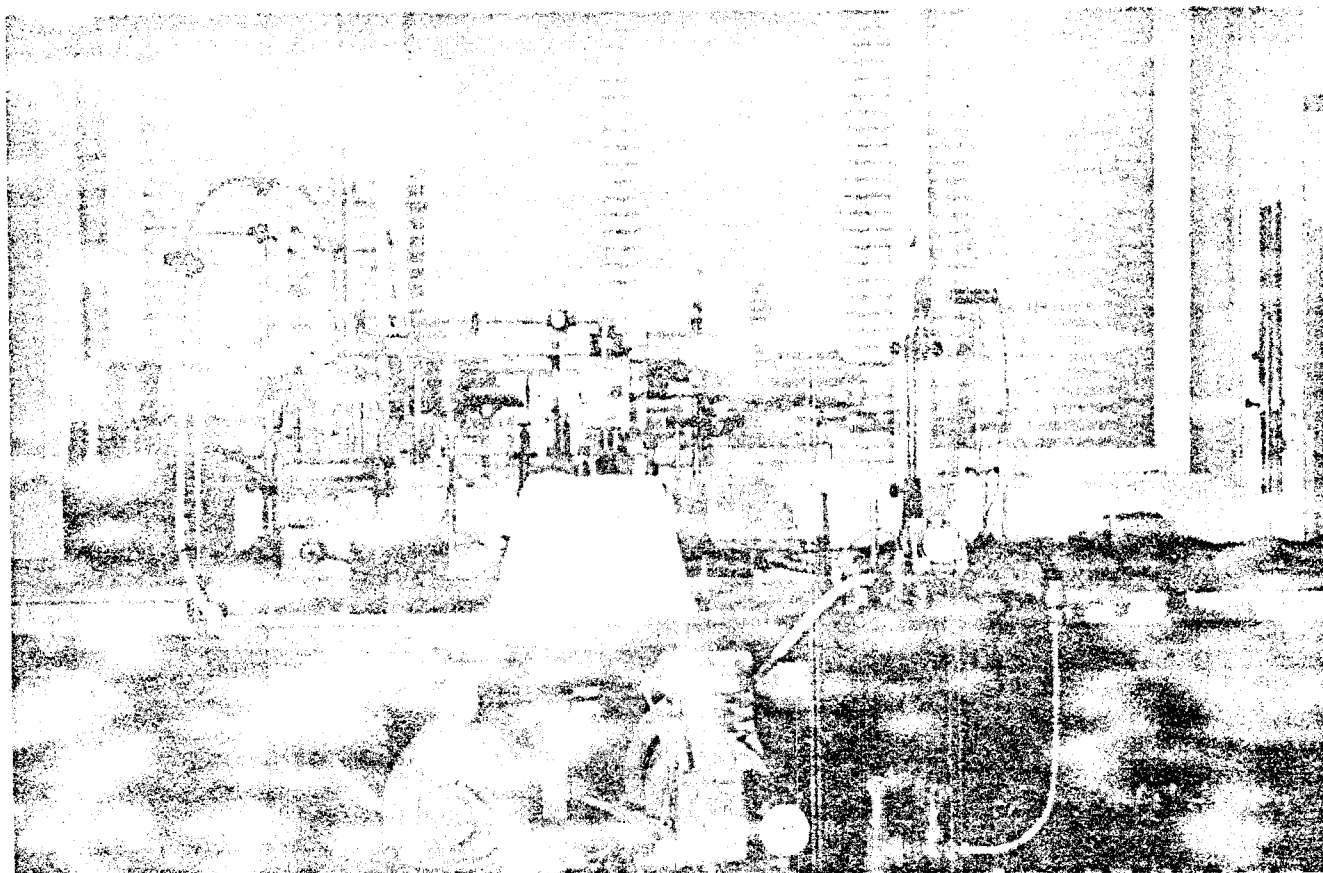


FIG. 7. A - O CONJUNTO DA APARELHAGEM UTILIZADA PARA O ESTUDO QUANTITATIVO DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO.

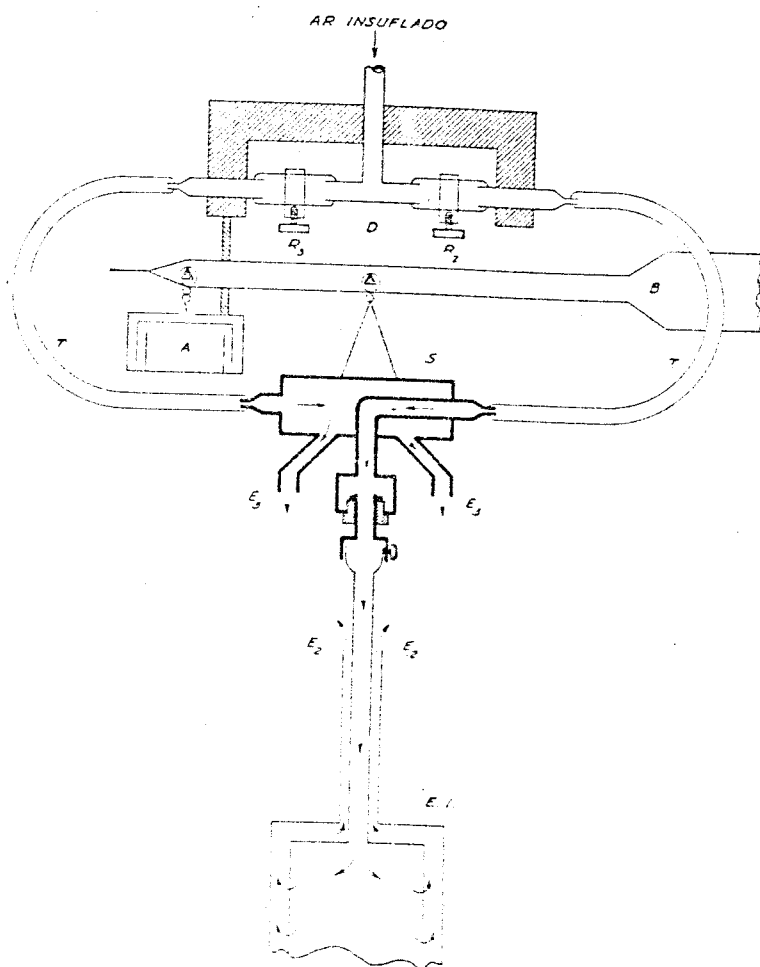


FIG. E - SUSPENSÃO ESPECIAL COM SISTEMA COMPENSADOR DA
TENSÃO DO AR INSUFLADO

D: DISTRIBUIDOR DO AR. T: TUBOS FINOS DE BORRACHA. R_2, R_3 : PINÇAS DE MOHR.

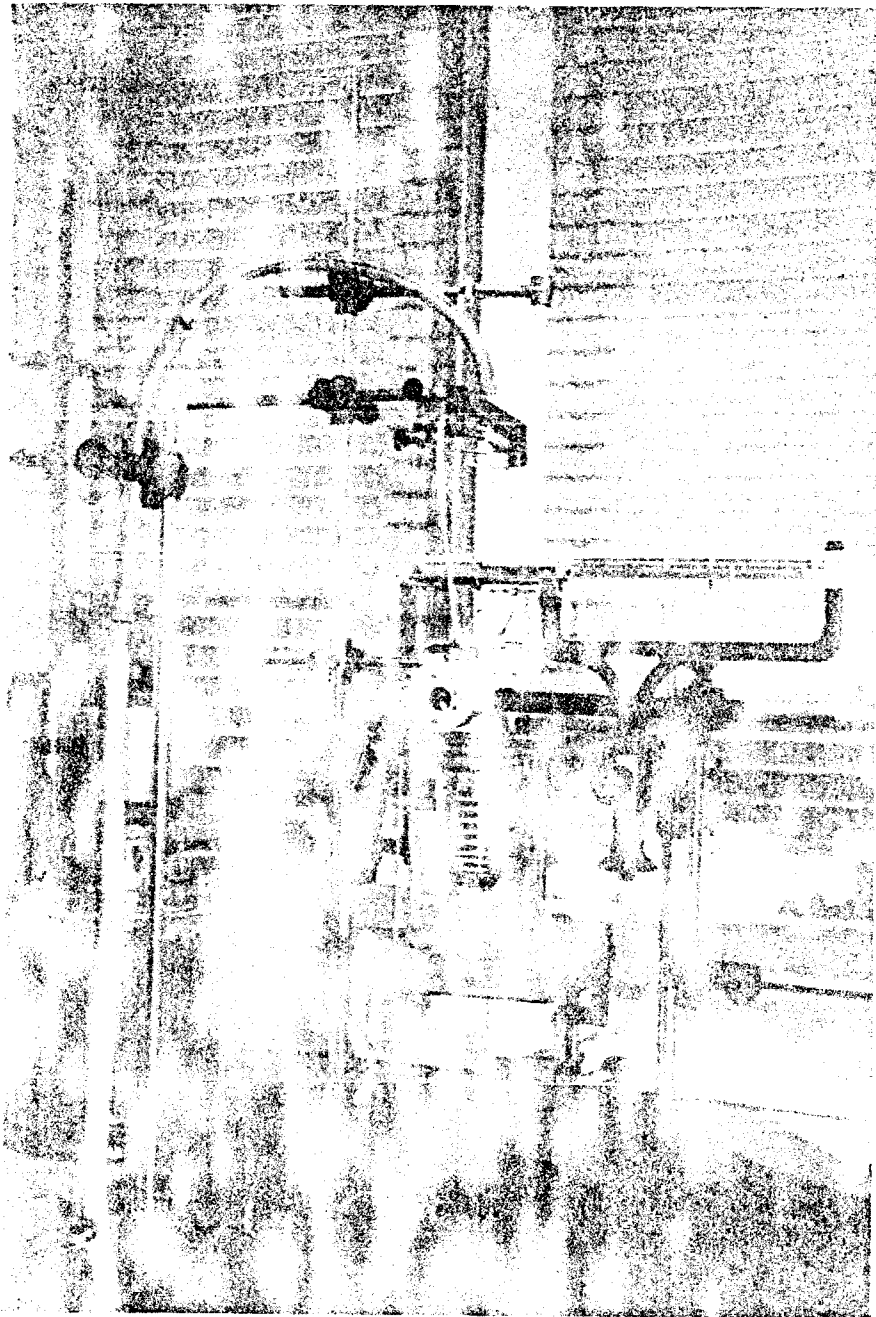


FIG. 3. A — CAMARA TERMOSTÁTICA VENDO-SE NO SEU INTERIOR A CÉLULA
TÉRMICA DIELETRICA, E NA PARTE SUPERIOR O DISPOSITIVO ESPECIAL DE SUSPEN-
SÃO DO ELETRODO DE IMERSÃO À BALANÇA.

-35-

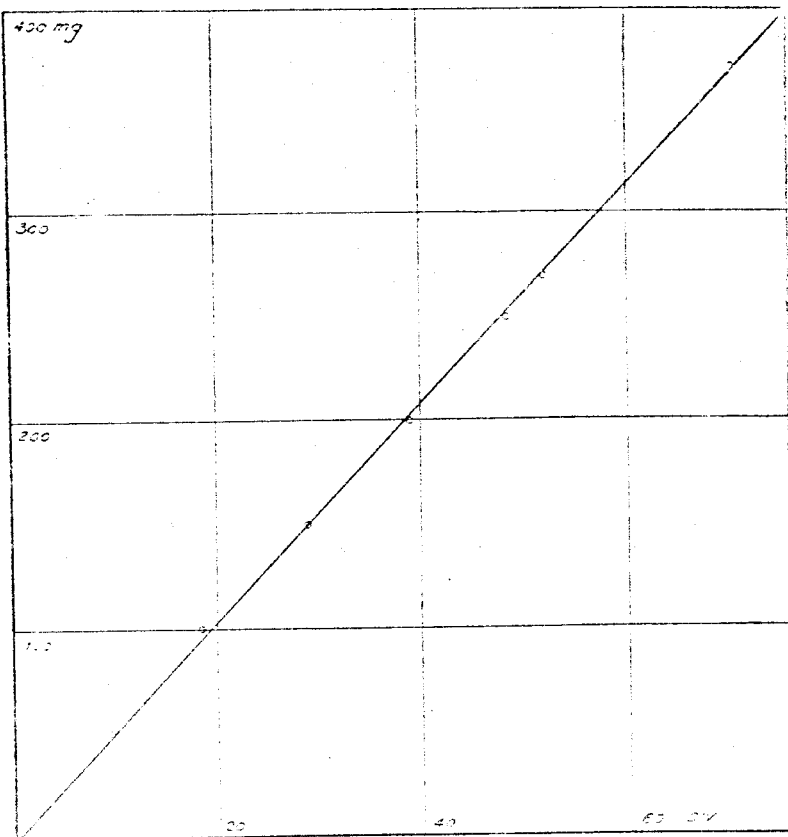


FIG 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ESCALA DA BALANÇA.

-36-

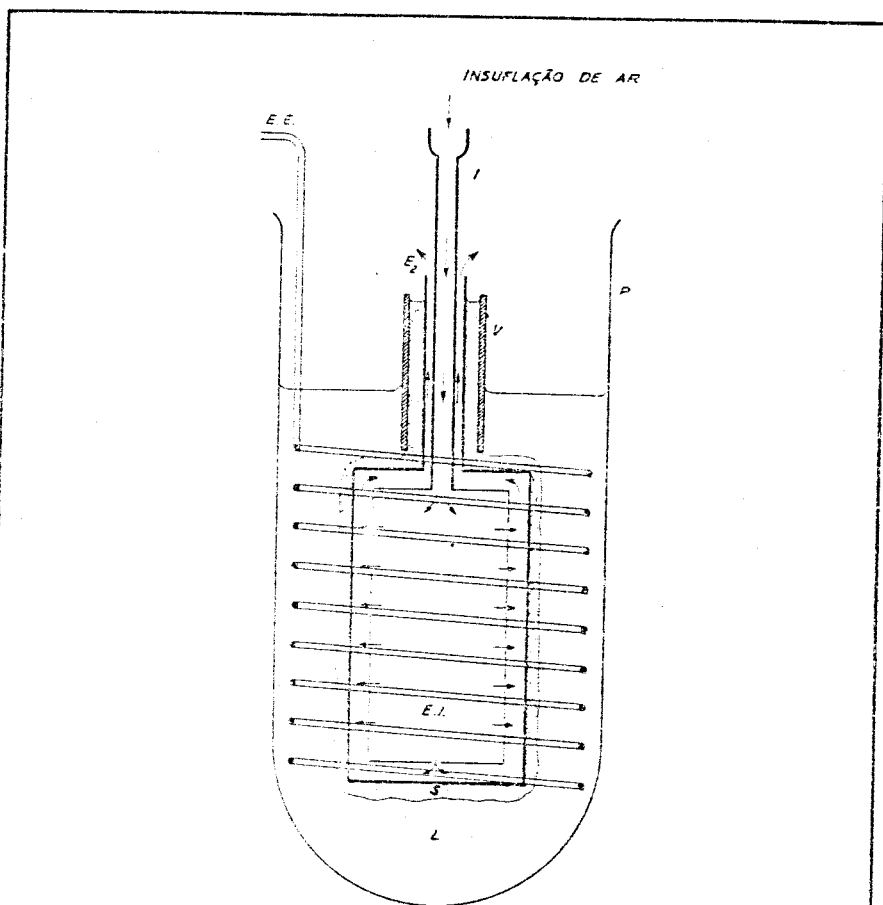


FIG. 10 - CÉLULA DIELÉTRICA COM ELETRODO DE IMERSÃO
RESFRIADO POR CORRENTE DE AR

E.E. ELETRODO EXTERNO. E.I. ELETRODO INTERNO DE IMERSÃO.
 L. DIELETRICO NO ESTADO LÍQUIDO. S. DIELETRICO SOLIDIFICADO.
 V. TUBO DE VIDRO. P. PROVETA DE VIDRO.

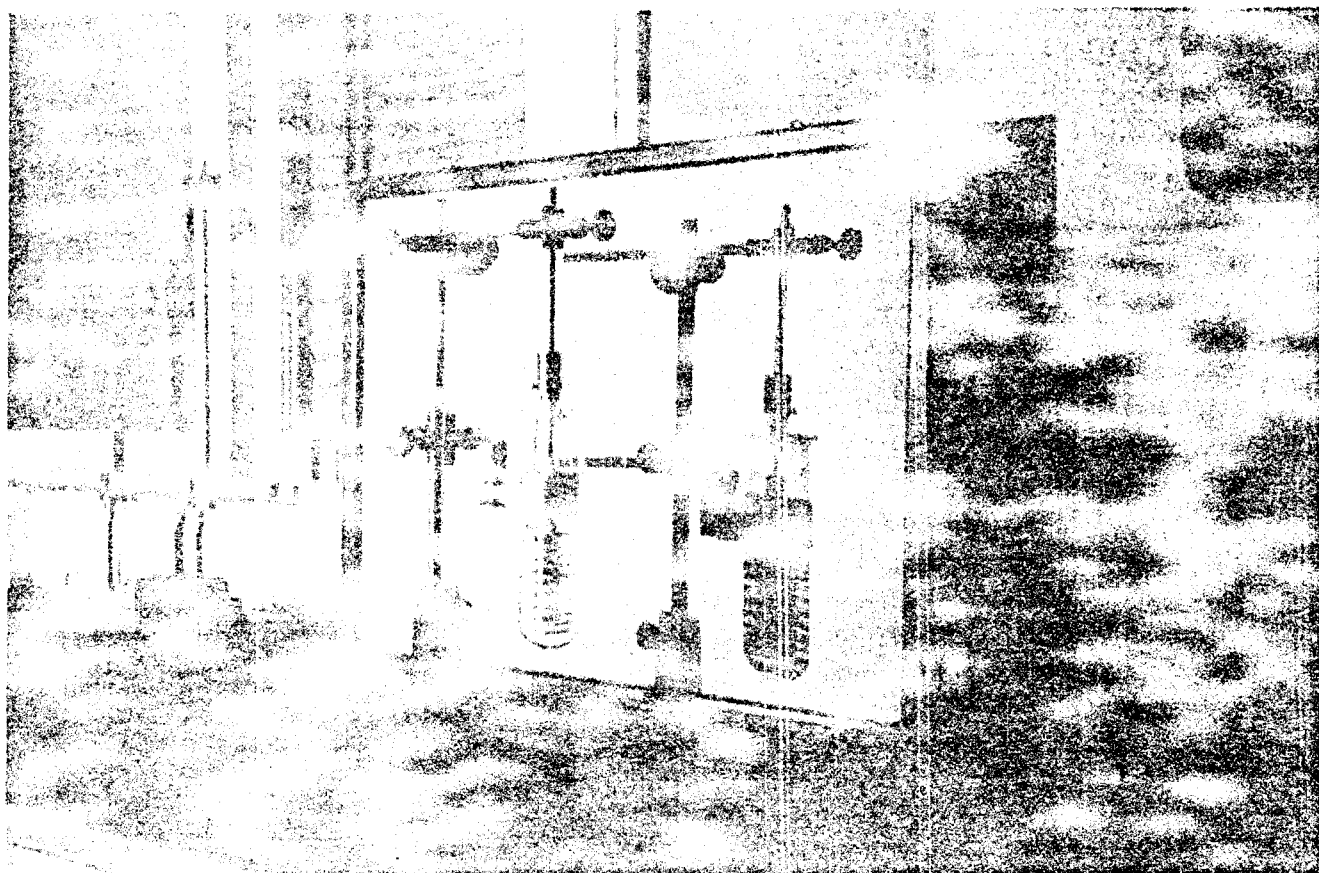


FIG. 10A - CÉLULA TERMO-DILÉTRICA COM ELETRODO DE IMERSÃO RESFRIADO POR CORRENTE DE AR.

(P). O eletrodo de imersão (E, I) é um cilindro de alumínio, de parede muito delgada, terminado por um tubo também de alumínio (E_2) por onde se dá o escapamento do ar insuflado. A insuflação é feita pelo tubo central (I) que conduz o ar a um cilindro situado no interior do eletrodo e munido de orifícios, de modo a realizar um resfriamento suficientemente uniforme da superfície do eletrodo.

O eletrodo mergulha no dielétrico em estado líquido (L) contido na proveta (P) mas o tubo de saída (E_2) é protegido do contacto do líquido por um isolador cilíndrico de vidro *Pyrex* (V), soldado ao tubo (E_2) com o próprio dielétrico sólido.

A função desse cilindro de vidro é dupla. De um lado evita que o dielétrico líquido (cuja resistividade é muito menor que a do dielétrico sólido) ficando permanentemente em contacto com o eletrodo, ponha praticamente em curto circuito o eletrômetro, tornando assim inobservável o fenômeno. De outro lado, o isolamento térmico produzido pelas camadas de *naftaleno* sólido e de vidro impede a solidificação do *naftaleno* sobre a superfície do vidro, mantendo-se assim invariável a seção transversal do eletrodo de imersão, na altura da superfície livre do líquido, condição necessária para que permaneça também constante a sensibilidade do sistema às variações da massa durante a medida.

A célula fica todo o tempo mergulhada numa câmara termostática (C.T na fig. 7 e na fig. 8A) com circulação de água, cuja temperatura é mantida constante, por meio dum termostato (T),

num valor ligeiramente superior ao ponto de fusão do dielétrico em estudo. A temperatura do banho termostático pode ser controlada por meio dum termômetro com sensibilidade de $0,1^{\circ}\text{C}$.

CONTRÔLE DA MUDANÇA DE ESTADO - Com o dispositivo acima indicado torna-se possível manter o sistema difásico sólido-líquido em condições tais que uma pequeníssima variação (num sentido ou noutro) da velocidade do ar insuflado no interior do eletrodo, determina uma evolução do sistema, provocando a fusão ou a solidificação do dielétrico. Como a pressão exterior não varia durante a experiência, a temperatura do sistema nos pontos da superfície de separação das duas fases é constantemente igual à temperatura da mudança de estado que corresponde a essa pressão, ficando assim assegurado o caráter isotérmico do processo.

Existe porém um gradiente de temperatura entre o banho termostático e o eletrodo interno resfriado pela corrente de ar. Si êsse gradiente de temperatura fôr mantido estacionário e si êle incluir a temperatura da mudança de estado do dielétrico para a pressão reinante, haverá um regimen permanente de equilíbrio das fases sólida e líquida e a interface sólido-líquido ficará também estacionária.

Variando-se porém a velocidade do ar insuflado haverá uma modificação do gradiente de temperatura e a interface se deslocará, num ou noutro sentido, produzindo-se solidificação ou fusão.

A velocidade dessa mudança de estado dependerá pois da maior ou menor rapidez com que se processa a modificação do gradiante de temperatura no sistema considerado.

Si essa velocidade de mudança de estado for suficientemente pequena, o dielétrico que solidifica sôbre a superfície do eletrodo tem as características de um monocristal.

No caso do *naftaleno* essas características podem ser facilmente observadas examinando-se o depósito sólido com luz polarizada. Para êste exame é muito cômodo o "aparêlho de polarização auto-colimador" de *J. Costa Ribeiro* e *L. Sobrero*¹³ que permite observar a bi-refringência do depósito, mesmo sem destacá-lo do eletrodo.

Incidentalmente convem salientar que esse processo de solidificação constitui um método simples e rápido para a obtenção de placas monocristalinas de dimensões apreciáveis.

Em nossas experiências a variação da velocidade da mudança de estado era feita por meio de um registro de agulha (R na fig. 7) que permitia modificar a velocidade do ar insuflado, controlando-se essa velocidade por meio de um manômetro metálico (M) de grande sensibilidade.

Regulando-se convenientemente a velocidade do ar insuflado, tornava-se assim possível manter o sistema num regimen estacio-

¹³ L. Sobrero, "Elasticidade" - Rio (1940) p. 562 e segs.

nário em que não havia mudança de estado, permanecendo constante a massa da fase sólida. Movendo-se então o registro (R) num ou noutro sentido, produzia-se uma solidificação ou uma fusão com a velocidade desejada, o que era imediatamente revelado pelo deslocamento do índice luminoso da balança.

DETERMINAÇÃO DA MASSA QUE MUDA DE ESTADO: - Chamemos D_2 a densidade do dielétrico sólido, D_1 a densidade do dielétrico líquido m a massa do dielétrico que efetivamente é solidificado ou fundido, Δl o deslocamento do índice luminoso da balança que corresponde à solidificação ou fusão dessa massa m e σ a sensibilidade da balança obtida pela curva de calibração (fig. 9).

Como essa curva de sensibilidade foi levantada com o eletrodo imerso o valor de σ , já leva em conta a variação do empuxo com a maior ou menor imersão da parte cilíndrica do eletrodo no líquido.

É fácil de ver que, nessas condições, entre a variação aparente da massa indicada pela balança ($\sigma \Delta l$) e a massa real (m) que efetivamente muda de estado, existe a relação

$$\sigma \Delta l = m - m D_1 / D_s$$

donde

$$m = \sigma \Delta l D_s / (D_s - D_1) \quad (3)$$

Capítulo IV

RESULTADOS DAS MEDIDAS EFETUADAS - LEIS DO FENÔMENO
TERMO-DIELÉTRICO

Capítulo IV

RESULTADOS DAS MEDIDAS EFETUADAS - LEIS DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO

Para o *naftaleno*¹⁴ os valores de D_s e D_1 conduzem à relação

$$D_s / (D_s - D_1) = 7,01$$

Para outros dielétricos será necessário determinar antes, experimentalmente, os valores de D_s e D_1 .

¹⁴ - "International Critical Tables" - Ed. 1928, vol. IV, p. 10.

Afim de estudar sistematicamente o fenômeno e estabelecer as respectivas leis, realizamos uma série de ensaios para verificar qual a influência exercida sobre a intensidade da corrente termo-dielétrica pelas diferentes condições em que a mesma se produz.

Elegemos como primeiro dielétrico a ser examinado dêsse ponto de vista o *naftaleno*, não só pelo elevado valor das correntes que êle permite observar, como também pelo fato de ser uma espécie química definida, podendo ser facilmente purificada e possuindo uma temperatura de fusão bem definida e relativamente baixa (80°C).

Para analisar separadamente a influência das diversas condições em que se manifesta o fenômeno procuramos fazer variar gradualmente cada uma delas, mantendo constante as demais.

No presente capítulo apresentaremos resumidamente os resultados dêsses primeiros estudos.

A - A INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DA MUDANÇA DE ESTADO

Fazendo-se variar a velocidade da mudança de estado, pela

modificação da velocidade do ar insuflado no interior do eletrodo de imersão, pode-se observar a correspondente variação da intensidade da corrente termo-dielétrica nas curvas das figs. 11 e 12.

Essas curvas, obtidas com o *naftaleno*, representam as variações em função do tempo, da massa da fase sólida (m) da velocidade da mudança de estado ($v = dm/dt$) e da intensidade da corrente termo-dielétrica (i).

Para atribuir sinal às correntes termo-dielétricas adotaremos a seguinte convenção:

Uma corrente termo-dielétrica através da interface terá o sinal positivo quando, durante a solidificação, o potencial do eletrodo em contacto com a fase sólida for positivo em relação ao potencial do outro eletrodo.

A análise atenta dessas curvas revela-nos desde logo as seguintes características gerais:

1º - A curva da intensidade da corrente $i(t)$ acompanha, em seu aspecto geral, a curva $v(t)$ da velocidade da mudança de estado.

Si a massa da fase sólida cresce (i.e. si ha solidificação) dm/dt é positiva e a corrente é também positiva (no *naftaleno* o sentido da corrente através da interface é então, neste caso, da fase líquida para a fase sólida).

-45-

Si a massa da fase sólida decresce (i.e. si há fusão), $\dot{m}/dt$ é negativa e a corrente é também negativa (indo então, no caso do *naftaleno*, da fase sólida para a fase líquida, através da interface).

Si a massa da fase sólida passa por um valor máximo ou mínimo ($\dot{m}/dt$ se anula e muda de sinal) a corrente se anula invertendo-se o seu sentido.

Si a massa da fase sólida é mantida constante (i.e. si não há deslocamento do equilíbrio do sistema) a corrente também se conserva nula, como a derivada $\dot{m}/dt$.

Aos pontos de inflexão da curva da massa correspondem valores máximos para a intensidade da corrente.

Si a massa da fase sólida varia linearmente com o tempo ($\dot{m}/dt = \text{constante}$) a intensidade da corrente também se mantém constante.

2º- Os valores da intensidade da corrente apresentam-se *atravados em relação aos da velocidade da mudança de estado.*

As curvas das figuras 11 e 12 mostram ainda claramente que existe uma defasagem entre os valores de $i(t)$ e $v(t)$ estando sempre a corrente em atraso em relação à velocidade da mudança de estado. Observa-se também que esse atraso não é constante.

Voltaremos a tratar dêsse aspecto da questão mais minuciosamente em um dos capítulos posteriores, desde já queremos porém salientar êsse fato, não só pelo seu interêsse teórico, como também pela necessidade de se levar em conta essa defasagem, ao serem comparados os valores correspondentes das duas curvas, visto como tais valores não correspondem, em geral, à mesma abscissa.

CURVAS DA CORRENTE PARA DIFERENTES VELOCIDADES DA MUDANÇA DE ESTADO. - Esta perfeita concordância no andamento das duas curvas evidencia uma interdependência entre a intensidade da corrente e a velocidade da mudança de estado.

Afim de estabelecer a fôrma dessa interdependência realizamos uma série de medidas, também com o *naftaleno*, fazendo evoluir o sistema sólido-líquido entre dois estados de equilíbrio bem definidos e produzindo o deslocamento do equilíbrio com diferentes velocidades de solidificação ou de fusão.

As curvas da fig. 13 mostram os resultados obtidos nessas medidas.

Na parte inferior da figura vemos as curvas de variação da massa da fase sólida durante a solidificação (círculos pretos).

Partindo-se de um estado de equilíbrio caracterizado por um patamar inferior nas curvas da massa, o sistema evoluiu com diferentes velocidades de solidificação (curvas I, II, III, IV e V) até um novo estado de equilíbrio em que as massas das fases

-47-

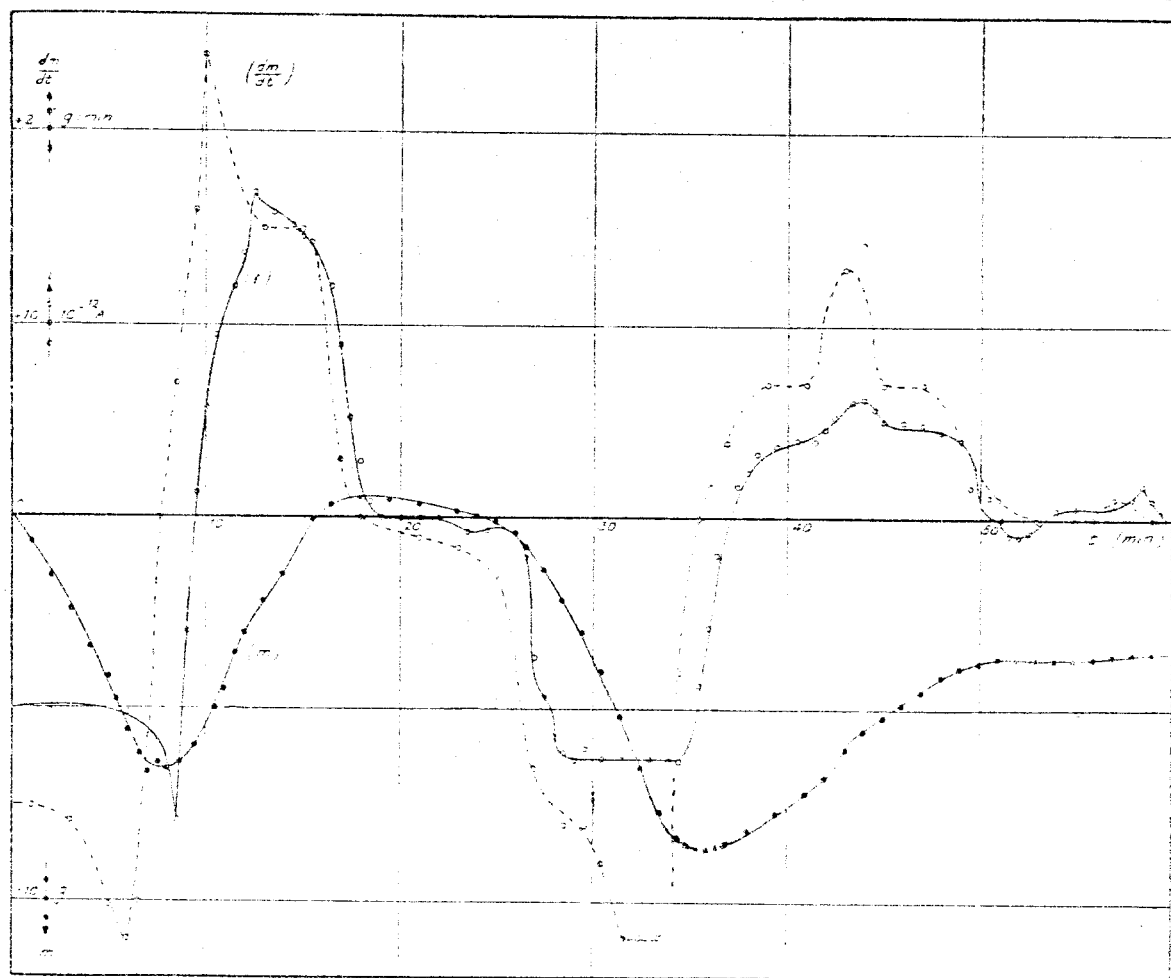


FIG 11 - ANDAMENTO DAS CURVAS DE VARIAÇÃO DA MASSA DA FASE SÓLIDA (m), DA INTENSIDADE DA CORRENTE TERMO-DIELETRICA (I) E DA VELOCIDADE DA MUDANÇA DE ESTADO ($\frac{dm}{dt}$) NO CASO DO NAFTELENO

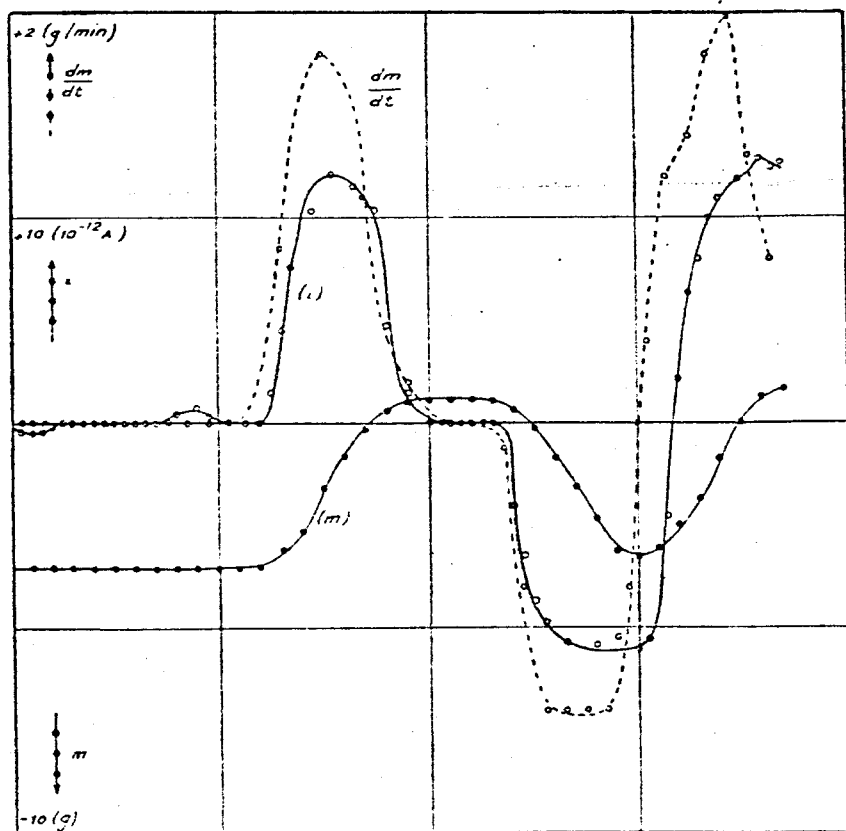


FIG 12- CORRENTE TERMO-DIELETRICA PRODUZIDA NA TRANSIÇÃO DE UM PARA OUTRO ESTADO DE EQUILÍBRIO DE UM SISTEMA DIFÁSICO SÓLIDO-LÍQUIDO (NAFTELENC).

sólida e líquida ficaram novamente constantes (patamar superior nas curvas da massa).

Na parte superior da figura acham-se as curvas I', II', III', IV' e V' representativas da intensidade da corrente termielétrica em função do tempo (círculos brancos) correspondentes às respectivas curvas de variação da massa.

A simples observação dessas curvas mostra-nos como varia (i) em função de v (i).

Logo no início, enquanto cresce a velocidade de solidificação, a corrente cresce também, e nesse período o crescimento da corrente é praticamente linear em função do tempo. Desde que a velocidade de solidificação se torne constante, a corrente assume um valor estacionário, atingindo uma intensidade constante, representada por um patamar na curva da corrente.

A cada valor da velocidade de solidificação corresponde um valor constante bem determinado para a intensidade da corrente termielétrica e essa intensidade é tanto maior quanto maior for a velocidade da mudança de estado.

Reduzindo-se a insuflação de ar, a velocidade de solidificação diminui e a massa da fase sólida torna-se novamente constante num novo estado de equilíbrio do sistema sólido-líquido, a intensidade da corrente também diminui gradualmente e finalmente se anula no fim de um tempo mais ou menos longo.

B - O ATRAZO DA CORRENTE E SEU CARATER HEREDITÁRIO.

É importante observar nessas curvas o *atrazo* dos valores da intensidade da corrente em relação aos correspondentes valores da velocidade da mudança de estado, a que já nos referimos antes. Êsse atrazo evidencia-se mais claramente nas curvas I', II' e III'.

Aí vemos que o patamar das curvas da corrente só se estabelece algum tempo depois de se ter tornado constante a velocidade de solidificação.

Assim também a observação do trecho final das curvas mostra-nos que, mesmo depois que a massa da fase sólida fica constante, ainda persiste uma corrente termo-dielétrica cuja intensidade decresce lentamente só se anulando muito tempo depois de ter sido atingido o novo regimen de equilíbrio do sistema sólido-líquido.

Essas curvas mostram ainda que o intervalo de tempo entre o instante em que a velocidade de solidificação se torna constante e o instante em que se estabelece o patamar das curvas da corrente é *tanto maior quanto maior é a velocidade da mudança de estado*.

Vê-se também que o intervalo de tempo entre o instante em que é atingido o novo regimen de equilíbrio do sistema difásico e o instante em que se anula a corrente termo-dielétrica é *tan-*

to maior quanto maior for a duração do patamar ou, mais geralmente, quanto mais tempo durar o regimen de transição no qual se processa o deslocamento do equilíbrio do sistema.

Êste conjunto de fatos, bem como as fórmulas características das curvas de crescimento e de decréscimo das correntes observadas, parecem mostrar que o fenômeno termo-dielétrico tem um caráter hereditário, ou, mais precisamente que o valor instantâneo da intensidade da corrente (i) não depende apenas do valor instantâneo da velocidade da mudança de estado dm / dt mas também de todos os valores anteriores ao instante considerado.

Em capítulo posterior voltaremos a tratar do assunto à luz dos conhecimentos teóricos já adquiridos sobre outros aspectos do comportamento dos dielétricos reais relacionados com as chamadas *anomalias* dos dielétricos sólidos, e em particular sobre o caráter hereditário de tais fenômenos, e sobre a aplicação aos mesmos do princípio de superposição.

C - A CORRENTE TERMO-DIELETRICA NAS MUDANÇAS DE ESTADO A VELOCIDADE CONSTANTE - LEI DAS INTENSIDADES

Afim, de melhor salientar a forma da interdependência entre v e i organizamos o quadro I no qual se acham consignados na 1ª. coluna os diversos valores constantes de $v = dm / dt$ (que correspondem aos trechos retilíneos diversamente inclinados das curvas I, II, III, IV e V de variações da massa), na 2ª. coluna os valores correspondentes das intensidades (i) da corrente termo-di

elétrica (patamares, horizontais das curvas I', II', III' IV' e V') e na 3ª. coluna os valores da relação $i: \frac{dm}{dt}$ que, como se vê, permanece praticamente constante, evidenciando a proporcionalidade entre i e $\frac{dm}{dt}$ nas condições consideradas.

A fig. 14 representa graficamente os resultados consignados no quadro (I).

Podemos então concluir que:

"Nas mudanças de estado que se processam com velocidade constante a intensidade da corrente termo-dielétrica é proporcional a essa velocidade".

Esta proposição constitui pois o enunciado de uma 1ª lei que rege o fenômeno termo-dielétrico.

A expressão analítica dessa lei das intensidades será pois:

$$i = k \frac{dm}{dt} \quad (4)$$

sendo i a intensidade da corrente termo-dielétrica numa mudança de estado a velocidade constante, m a massa de uma das fases e k uma constante específica para cada dielétrico e que denominaremos *"constante termo-dielétrica"*.

É importante observar que a lei acima enunciada refere-se a mudanças de estado que se processam com velocidade constante, devendo-se, além disso considerar o valor assumido pela corrente algum tempo após ter-se tornado constante a velocidade da mudança de estado, isto é uma vês que já seja praticamente despre-

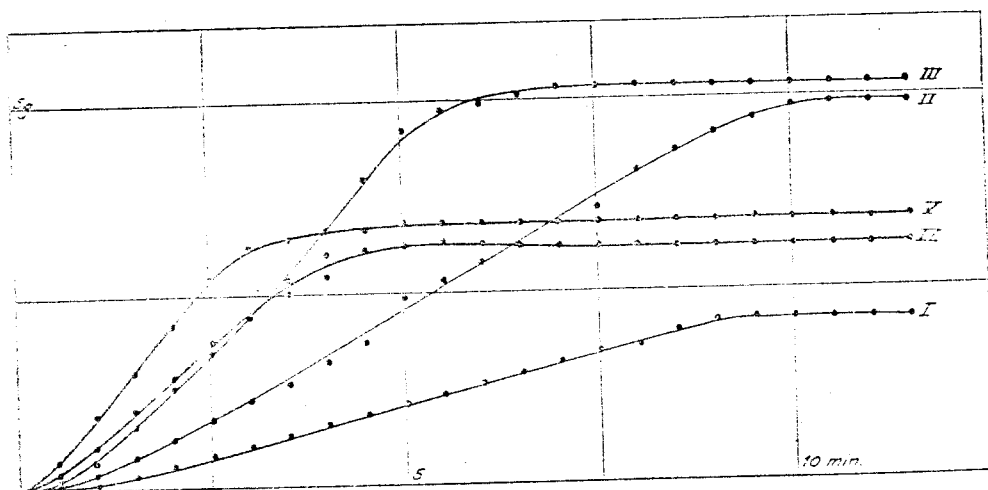
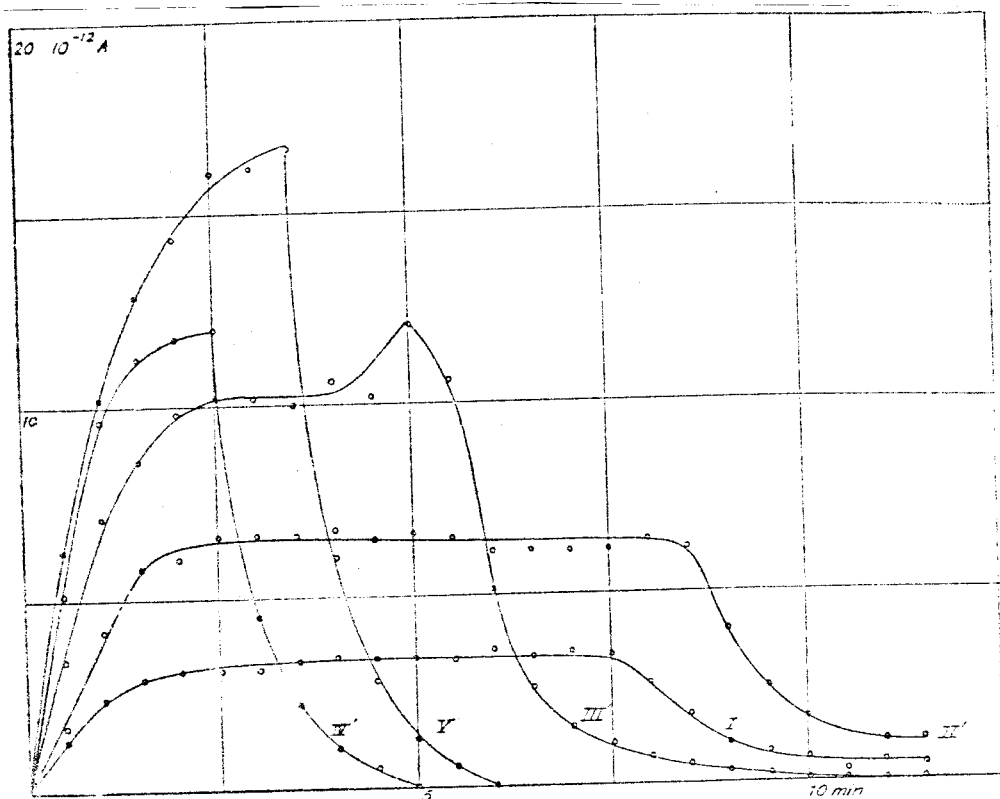


FIG 13. I, II, III, IV e V - VARIAÇÃO DA MASSA DA FASE SÓLIDA NA SOLIDIFICAÇÃO DO NAFTALENO COM DIFERENTES VELOCIDADES DA MUDANÇA DE ESTADO.

I, II, III, IV e V - VARIAÇÃO RESPECTIVA DA CORRENTE TERMO-DIELÉTRICA.

QUADRO I

$U: \frac{cm}{at}$	I	$K = \frac{L}{U}$	Observações
$g \cdot seg^{-1}$	$10^{-2} A$	$10^{-3} g^{-1}$	
+4,2	+12,5	+3,0	Solidificação
+8,0	+25,4	+3,2	"
+13,3	+40,6	+3,0	"
+14,6	+47,4	+3,2	"
+19,6	+66,2	+3,4	"
+28,4	+87,1	+3,3	"
+9,7	+25,4	+2,5	Solidificação com grande espessura
-6,9	-16,7	+2,3	Fusão

PROPORCIONALIDADE ENTRE A INTENSIDADE DA CORRENTE TERMO-DIELETRICA E A VELOCIDADE DA MUDANÇA DE ESTADO (NAFTELE 5)
(EXPERIÊNCIAS FEITAS COM O ELETRODO DE IMERSÃO).

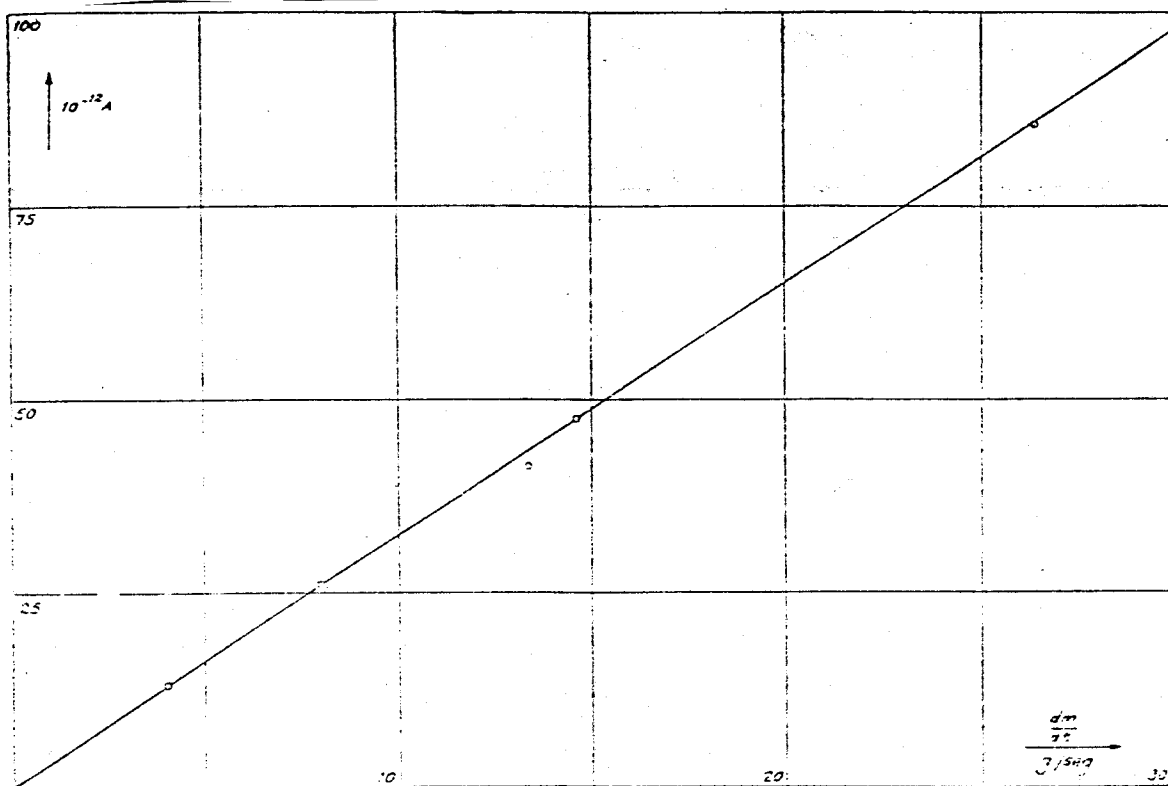


FIG 14 - PROPORCIONALIDADE ENTRE A INTENSIDADE DA CORRENTE TERMO-DIELETRICA E A VELOCIDADE DA MUDANÇA DE ESTADO (NAPTALENO).

QUADRO II

$m = m_2 - m_1$	$Q = \int i dt$	$k = \frac{Q}{m}$	Observações
g	$10^{-3} C$	$10^{-3} C g^{-1}$	
+2,1	+5,2	+2,5	Solidificação
+4,9	+12,8	+2,6	"
+5,2	+13,6	+2,6	"
+2,5	+6,7	+2,6	"
+3,5	+10,4	+3,0	"
+13,7	+37,3	+2,7	"
+9,2	+14,5	+1,8	Solidificação com grande espessura
-2,0	-4,4	+2,2	Fusão
-5,2	-10,9	+2,1	"
-1,2	-3,0	+2,5	"
-2,3	-3,9	+1,7	"

PROPORCIONALIDADE ENTRE A CARGA ELÉTRICA
ASSOCIADA A UM DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO
DO SISTEMA SÓLIDO LÍQUIDO E A MASSA QUE
MUDA DE ESTADO (NAFTELENO)
(EXPERIÊNCIAS FEITAS COM O ELETRODO DE IMERSÃO)

-57-

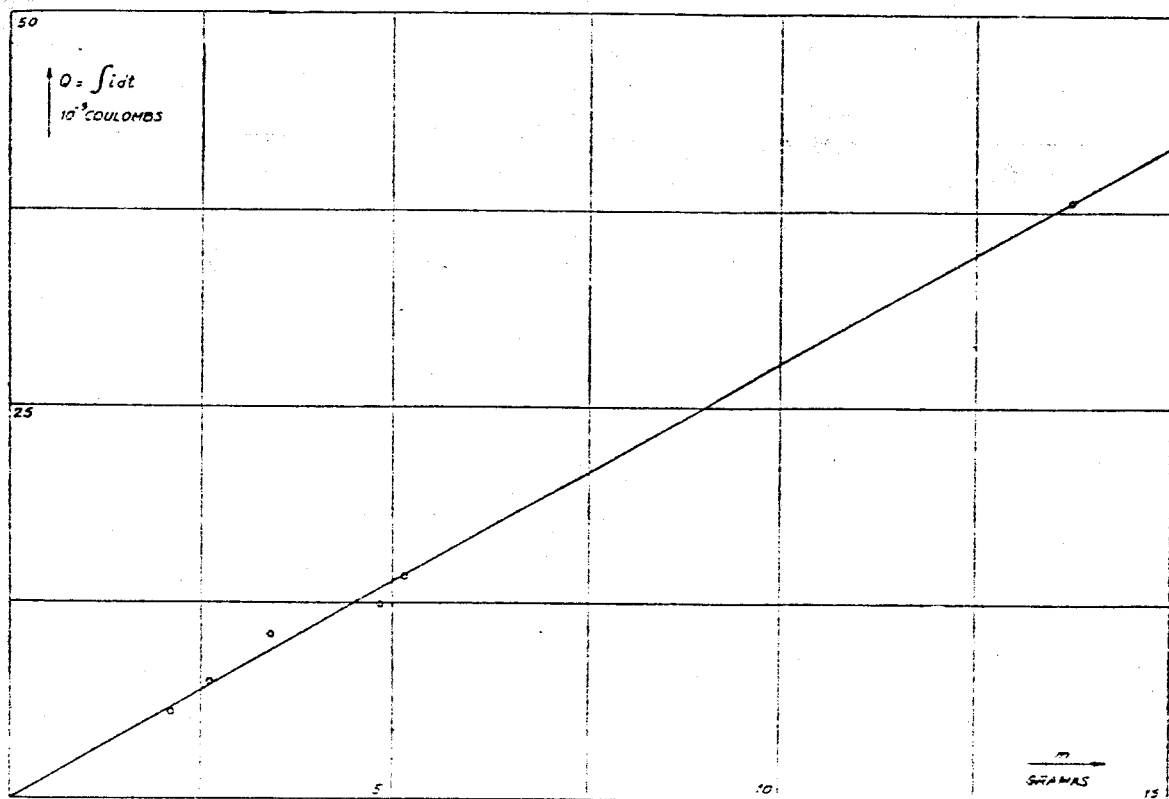


FIG. 15 - PROPORCIONALIDADE ENTRE A CARGA ELÉTRICA ASSOCIADA À SOLIDIFICAÇÃO E A MASSA SOLIDIFICADA.

zível a contribuição das correntes hereditárias produzidas na primeira fase do crescimento da massa.

O gráfico da fig. 14, construído com os valores do quadro I, mostra claramente essa proporcionalidade.

D - A CARGA ELÉTRICA TOTAL ASSOCIADA A UM DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO - LEI DAS CARGAS.

A carga elétrica total posta em jogo quando o sistema difusivo passa de um estado de equilíbrio (caracterizado pelo valor constante m_1 da massa da fase sólida) a outro estado de equilíbrio (caracterizado por um outro valor m_2 da massa da fase sólida) é dada pela expressão.

$$Q = \int_1^2 i dt$$

cujo valor se obtém facilmente planimetrando-se a área compreendida entre a curva da corrente e o eixo dos tempos.

Os limites da integração e portanto das áreas são bem definidos, pois correspondem a valores nulos para as intensidades da corrente nos estados de equilíbrio inicial e final do sistema.

O quadro II consigna os resultados das determinações feitas com diferentes velocidades de solidificação. Na 1ª. coluna registramos a variação total da massa da fase sólida quando o

sistema passa de um estado de equilíbrio para outro ($m = m_2 - m_1$), na 2a. coluna os valores da carga elétrica (Q) considerada como integral de $i dt$, e determinada pela planimetria das áreas compreendidas entre as curvas da corrente e o eixo dos tempos e na 3a. coluna os valores da relação Q/m que, como se vê, são praticamente constantes.

A curva da fig. 15 mostra também claramente a proporcionalidade entre os valores de Q e m nas condições indicadas.

Podemos então enunciar uma 2a. lei relativa ao fenômeno termo-dielétrico.

"Si um sistema difásico evolui, passando de um estado de equilíbrio para outro, a carga elétrica associada à variação total da massa de uma das fases é proporcional a essa variação da massa".

A expressão analítica desta lei das cargas seria pois:

$$Q = \int_1^2 i dt = k (m_2 - m_1) = km \quad (5)$$

Sendo k a constante termo-dielétrico, já definida anteriormente.

É importante observar que a lei acima enunciada refere-se as mudanças de estado que se processam quando o sistema passa de um para outro estado de equilíbrio, caracterizando-se cada

estado de equilíbrio pela constância das massas das fases co-existent. É necessário além disso considerar um intervalo de tempo suficientemente grande para que se tenham extinguido por completo as correntes hereditárias produzidas no período de deslocamento do equilíbrio.

Comparando-se os valores de k consignados no quadro I, com os valores respectivos do quadro II verifica-se que estes são sistematicamente menores do que aquêles.

É fácil interpretar essa diferença tendo-se em vista a hereditariedade da corrente termo-dielétrica. Nas curvas que serviram de base ao cálculo do quadro II, as observações não foram prolongadas suficientemente afim de assegurar a extinção completa da corrente, de modo que as áreas planimetradas foram ligeiramente menores do que as áreas reais.

E - MÉTODO PRÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE TERMO-DIELÉTRICA

A *lei das cargas* fornece-nos um método prático para a determinação experimental do valor da constante k .

Uma vez que a carga total é proporcional à diferença entre as massas da fase sólida nos estados de equilíbrio inicial e final do sistema, torna-se dispensável a complicada aparelhagem para a determinação contínua dos valores da massa e pode-se utilizar com vantagem uma célula termo-dielétrica com eletrodos fixos, do tipo representado na fig. 3.

Para realizar a medida mais comodamente pode-se tomar como estado inicial aquele em que o dielétrico está totalmente líquido.

Abre-se a insuflação de ar e levanta-se com o eletrômetro a curva da corrente levando-se as observações até um estado final de equilíbrio (obtido pela redução da velocidade de insuflação) e prolongando-se as observações até que a intensidade da corrente se reduza a zero ou pelo menos ao valor da corrente inicial. A corrente inicial é em geral diferente de zero em virtude de inevitáveis forças eletromotrizes de origem eletroquímica que sempre se manifestam nas medidas, dando uma fraca corrente ôhmica que se superpõe a corrente termo-dielétrica.

Em seguida retira-se o eletrodo e determina-se por pesagem a massa total do dielétrico solidificado sobre ele.

A carga é determinada pelo processo usual de planimetria da área da curva da corrente.

As curvas da fig. 16 mostram como varia a corrente obtida durante a solidificação de diferentes dielétricos com o eletrodo plano da célula termo-dielétrica representada na fig. 3. Con_{ve}m observar que as áreas 3 e 4, e portanto as respectivas cargas, são negativas.

As velocidades de solidificação foram diferentes mas a planimetria das áreas e a determinação das massas solidificadas

QUADRO III

DIELETRICOS	$m = m_2 - m_1$	$Q = \int i dt$	$k = \frac{Q}{m}$
	g	$10^{-9} C$	$10^{-9} C g^{-1}$
<i>Naftaleno</i>	+14,27	+39,8	+2,8
<i>Cera de Ouricuri ou Licuri (Bala)</i>	+13,6	+31,5	+2,3
<i>Cera de Carnaúba (Variedade escura)</i>	+14,3	-4,9	-0,3
<i>Cera de Carnaúba (Variedade clara)</i>	+15,3	+1,5	+0,1

CONSTANTES TERMO-DIELETRICAS DE DIFERENTES DIELETRICOS
DETERMINADAS PELA MEDIDA DAS CARGAS ASSOCIADAS Á SO-
LIDIFICAÇÃO (COM ELETRODO PLANO FIXO).

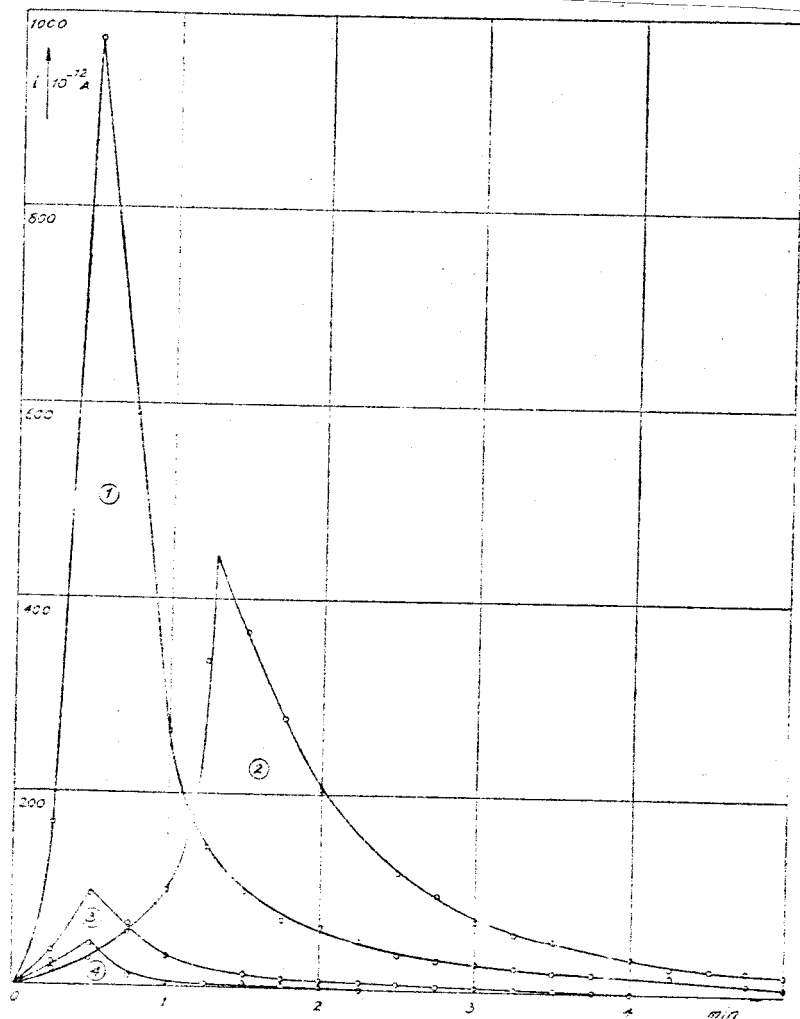


FIG. 16 - CURVAS DA CORRENTE TERMO-DIELETRICA DURANTE A SOLIDIFICACAO DE DIFERENTES DIELETRICOS. ① NAFTALENO. ③ CERA DE CURICURI. - ② CERA DE CARNAUBA (VARIEDADE ESCURA). ④ CERA DE CARNAUBA (VARIEDADE CLARA).

nos diferentes casos, conduziram aos valores das respectivas constantes termo-dielétricas.

Por êsse método determinamos as constantes termo-dielétricas das diferentes substâncias consignadas no quadro III.

O sinal (+) indica que a *solidificação* está associada a uma *carga positiva*.

Si a carga associada à solidificação for negativa a constante termo-dielétrica terá o sinal (-).

F - A REVERSIBILIDADE DO PROCESSO TERMO-DIELÉTRICO

A *lei das cargas* sugere-nos que "a carga elétrica total associada a um dado deslocamento do equilíbrio do sistema depende apenas das massas inicial e final das fases mas é independente da maneira pela qual evoluem as massas durante o deslocamento".

Daí podemos concluir que "si o sistema percorre um ciclo fechado, a carga elétrica total associada a essa transformação cíclica é nula".

Várias consequências importantes decorrem dessa consideração.

Uma dessas consequências é a *reversibilidade do fenômeno em relação ao sentido em que se processa a mudança de estado*.

Afim de verificar experimentalmente essa reversibilidade procuramos realizar uma transformação cíclica do sistema, a partir de um estado de equilíbrio inicial fazendo-o evoluir num processo de solidificação, seguido de um processo de fusão que reconduziu a massa da fase sólida a um valor praticamente igual ao valor inicial.

A fig.17 traduz o resultado dessas medidas, feitas com o *naftaleno*, utilizando-se o eletrodo de imersão.

Vê-se que no estado inicial a corrente não é rigorosamente nula. Como já tivemos ocasião de observar anteriormente, essa pequena corrente inicial pode ser atribuída a uma força eletromotriz de origem provavelmente eletro-química, sendo pois razoável admitir que se trata de uma corrente ôhmica que se superpõe a corrente termo-dielétrica.

Assim sendo, a sua intensidade deve depender da espessura do depósito sólido, de modo que, no período correspondente ao patamar superior da curva da massa, a intensidade dessa componente ôhmica deve ser menor do que nos períodos inicial e final.

Ao fazermos portanto a determinação das áreas para o cálculo das cargas totais, adotamos, como ordenada de base, um valor médio entre essas intensidades extremas, representado pela linha de traços interrompidos na fig. 17.

Dêste modo os valores das áreas (tracejadas) corresponden-

tes à solidificação e à fusão são respectivamente 52 cm^2 e $48,6 \text{ cm}^2$ e as cargas elétricas respectivas são: $+ 12,5 \times 10^{-9}$ Coulombs e $- 11,7 \times 10^{-9}$ Coulombs.

A diferença entre êsses dois valores é, como se vê, relativamente pequena (cerca de 6%) e a experiência parece pois confirmar a reversibilidade do processo em relação ao sentido da mudança de estado.

Devemos porém assinalar que, em repetidas experiências feitas por êsse método, observamos sempre uma pequena diferença entre as cargas associadas à solidificação e à fusão e que essa diferença se apresentou sistematicamente no mesmo sentido (vêr quadros I e II).

Dada a importância dêsse aspecto da questão julgamos necessário proceder ainda a outras experiências afim de verificar si tais diferenças provinham de alguma causa sistemática, ligada ao método de medida, ou si realmente indicavam uma irreversibilidade parcial do processo.

Procuramos por isso fazer essa verificação por meio de outras experiências utilizando não mais o eletrodo de imersão mas uma célula com eletrodos planos fixos.

Partindo-se de um estado inicial do sistema em que o dielétrico estava totalmente líquido procedeu-se a uma solidificação por insuflação de ar seguida de uma fusão por aquecimento do e-

letrodo superior (utilizando-se o calor irradiado por uma resis
tência elétrica) até que toda a massa que havia sido solidificada
passasse novamente ao estado líquido, voltando assim o sistema
ao seu estado inicial.

Nessa experiência o dielétrico utilizado foi uma *parafina*
de baixa temperatura de amolecimento (cerca de 55°C).

Para a medida da corrente utilizamos o método de desvio
constante, de modo que a experiência foi conduzida de maneira
totalmente diversa daquela a que acima nos referimos, não só
quanto a natureza do dielétrico, à forma e à superfície dos eletro
dos, ao processo de aquecimento e ao estado inicial do sistema
mas, mas também quanto à técnica de medida das correntes.

A curva da figura 18 representa o resultado das medidas. A
planimetria das áreas conduziu aos valores $Q = - 28,6 \times 10^{-12}$
Coulombs, para a solidificação e $Q = + 28,8 \times 10^{-12}$ Coulombs,
para a fusão da mesma massa de *parafina*.

A diferença entre êsses valores é inferior a 1% o que constitui
uma boa confirmação da reversibilidade do processo termo-
dielétrico em relação ao sentido da mudança de estado.

G - PESQUISA DA EVENTUAL INFLUÊNCIA DE OUTRAS CAUSAS SOBRE A
CORRENTE TERMO-DIELÉTRICA.

FÓRMA E ÁREA DOS ELETRODOS; - Afim de investigar a eventu

-68-

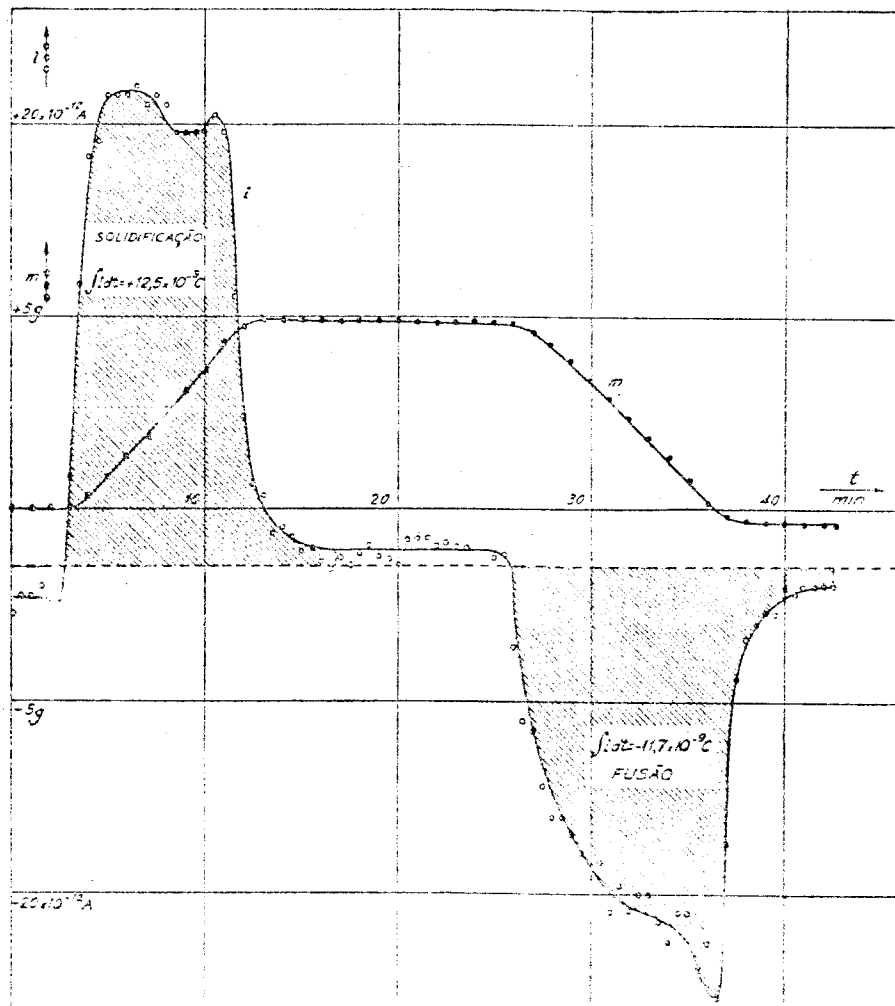


FIG.17 - REVERSIBILIDADE DO PROCESSO TERMO-DIELETRICO EM RELAÇÃO AO SENTIDO DA MUDANÇA DE ESTADO.

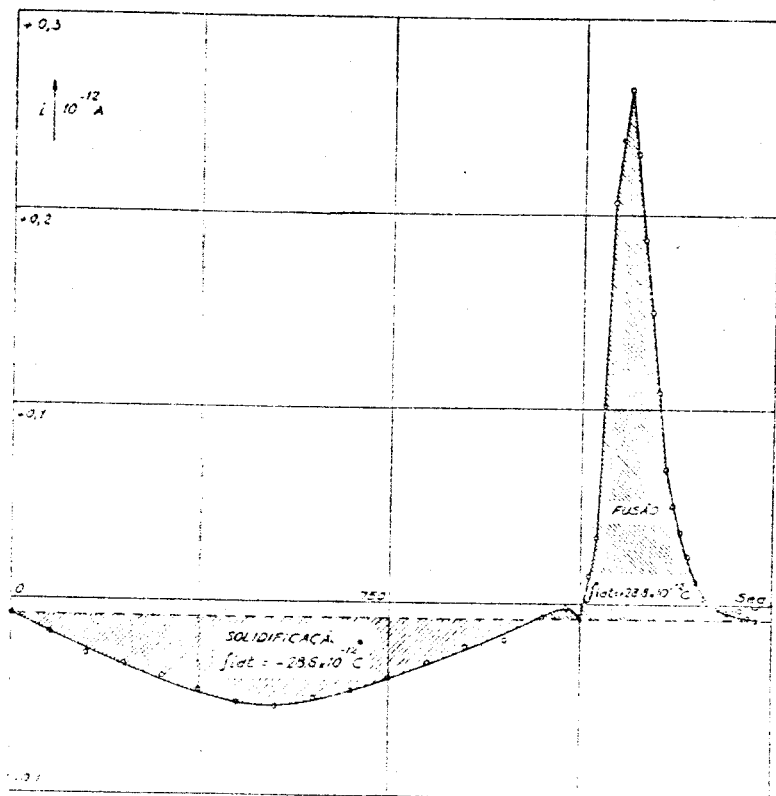


FIG. 18 - REVERSIBILIDADE DO FENÔMENO TERMO-DELETRICO NA
SOLIDIFICAÇÃO E NA FUSÃO DA PARAFINA.

al influência da fôrma e da área dos eletrodos, comparamos os valores obtidos para a *constante termo-dielétrica* do *naftaleno* utilizando diversas células com eletrodos planos, cilíndricos e helicoidais, de diferentes áreas e diversamente afastados entre si.

Embora os valores assim obtidos apresentem uma dispersão relativamente grande, pois não nos foi possível ainda estabelecer um método de maior precisão para a medida dessa constante, podemos entretanto verificar que, para uma mesma velocidade da mudança de estado, não foi observada nenhuma influência apreciável da fôrma e da área dos eletrodos sôbre a intensidade da corrente.

NATUREZA DOS ELETRODOS: - Já tivemos oportunidade de chamar a atenção, num dos capítulos anteriores, para a importância do emprêgo de eletrodos que não reajam quimicamente com o dielétrico em estudo. Verificamos, por exemplo, no caso da *parafina* os inconvenientes do uso de eletrodos de cobre ou latão. Sobretudo si a parafina, fundida permanece longo tempo em contacto com o cobre em temperatura elevada, a combinação química formada comunica ao dielétrico, mesmo após a solidificação, uma condutibilidade apreciável, tornando quasi inobservável o fenómeno termo-dielétrico, pois, devido à baixa resistência interna da célula, ela se comporta como si estivesse fechada em curto. Aliás o ataque químico é neste caso facilmente revelado pela forte coloração esverdeada adquirida pela *parafina*, no fim de pouco tempo.

Um efeito análogo se observa com o *naftaleno* si se utilizam eletrodos de ferro.

Capítulo V

ESTUDO TEÓRICO

Mesmo porém tendo-se a preocupação de usar eletrodos que não reajam apreciavelmente com o dielétrico e *apesar de serem os eletrodos do mesmo metal*, observamos frequentemente uma pequena força eletromotriz quando os eletrodos mergulham no dielétrico, estando êste completamente no estado líquido. Esta força eletromotriz pode ser atribuída a uma heterogeneidade qualquer dos eletrodos (talvêz em consequência de tratamentos mecânicos prévios) ou eventualmente à presença de impurezas superficiais.

A experiência mostrou ainda que esta força eletro-motriz é influenciada pela temperatura.

Entretanto, desde que se forme uma camada do dielétrico sólido em torno de um dos eletrodos, a corrente produzida por essa força eletromotriz é extremamente pequena comparada com as correntes termo-dielétricas, como se vê nas curvas experimentais e o seu valor pode ser deduzido da corrente total admitindo-se, o que é aceitável, que se trate de uma corrente ôhmica que se superpõe a corrente termo-dielétrica em estudo.

Afóra êstes efeitos secundários, que podem ser facilmente separados e levados em conta ao resultado das medidas, não pudemos observar até agora nenhuma influência apreciável da natureza dos eletrodos sobre a própria corrente termo-dielétrica.

Seria porém interessante proceder a uma investigação mais sistemática da força eletro-motriz a que acima nos referimos, e

realizar medidas da constante termo-dielétrica com eletrodos geometricamente idênticos, diferindo apenas pela natureza do material de que são constituídos.

ESPESSURA DO DEPÓSITO SÓLIDO: - A variação da espessura do depósito sólido influi principalmente de duas maneiras sobre as características da célula termodielétrica: de um lado modificando a sua *resistência interna* e de outro fazendo variar a sua *capacidade eletrostática*. Estas influências dependem naturalmente das diferenças entre as resistividades e entre as constantes dielétricas do dielétrico considerado, respectivamente nos estados sólido e líquido. É possível ainda que a espessura do depósito exerça alguma influência sobre a defasagem observada entre os valores de dm/dt e da intensidade da corrente, modificando os parâmetros da equação que exprime o caráter hereditário da corrente.

Em um dos capítulos seguintes examinaremos o assunto dum ponto de vista teórico, aqui desejamos apenas considerar as suas eventuais repercussões sobre os resultados das medidas, nas condições em que foram feitas as nossas experiências.

Afim de tentar por em evidência qualquer efeito da espessura inicial da camada sólida sobre as correntes observadas, fizemos várias determinações do valor da constante termodielétrica do *naftaleno*, com diferentes espessuras do depósito.

As primeiras experiências nêsse sentido foram feitas com o

eletrodo de imersão. Surge aí porém uma dificuldade, é que o depósito sólido, formado em sucessivas operações, não apresenta uma espessura bastante uniforme. Apesar de ser cilíndrico o eletrodo verificamos que o depósito tende a adquirir a forma de um tronco de cone, com menor espessura na parte superior e terminando-se, na parte inferior, por uma calote esférica.

Esta circunstância acarreta provavelmente uma modificação do gradiente de temperatura no sistema difásico e dificulta a interpretação dos resultados obtidos.

Condições mais favoráveis podem ser obtidas utilizando-se eletrodos planos, pois neste caso o depósito sólido tem a forma de discos de espessura mais ou menos uniforme. As experiências que realizamos com tais eletrodos parecem indicar uma pequena diminuição do valor da constante quando se trabalha com espessuras cada vez maiores.

Só tivemos porém até agora oportunidade de trabalhar com espessuras não muito diferentes, e dada a dispersão dos valores resultantes dessas medidas a que já nos referimos, não podemos ainda afirmar com segurança a realidade de um tal efeito. Experiências mais numerosas tornam-se necessárias para esclarecer decisivamente este ponto.

A - A CORRENTE TERMO-DIELÉTRICA CONSIDERADA COMO FUNÇÃO HEREDITÁRIA NA VELOCIDADE DA MUDANÇA DE ESTADO

O estudo experimental realizado evidenciou quatro fatos fundamentais:

1º - A curva da corrente $i(t)$ acompanha, em seu aspecto geral, a curva $v(t)$ da velocidade da mudança de estado.

2º - Os valores de $v(t)$ apresentam um atraso em relação aos correspondentes valores de $i(t)$ e esse atraso não é constante, parecendo depender dos estados anteriores do sistema.

3º - Se $dm/dt = \text{constante}$, tem-se, no fim de algum tempo, $i = \text{constante} = k \, dm/dt$ (lei das intensidades).

4º - Na transição entre dois estados de equilíbrio, caracterizados pelos valores m_1 e m_2 da massa de uma das fases, sendo nulas as correntes nos estados inicial e final, tem-se $Q = k (m_2 - m_1)$ (lei das cargas).

Êstes fatos mostram que o valor instantâneo da corrente não é apenas função do valor instantâneo de dm/dt , mas também dos valores de dm/dt anteriores ao instante considerado.

Êsse caráter hereditário, e a proporcionalidade assinalada entre i e dm/dt (desde que já se tenha estabelecido há um tempo suficiente o regime $dm/dt = \text{constante}$) sugerem a possibilidade de ser aplicável à corrente termo-dielétrica uma equação *formalmente* análoga à que se usa para exprimir a corrente anômala na teoria dos dielétricos reais.

Afim de desenvolver em todas as suas consequências essa analogia *formal*, convém preliminarmente assinalar quais os elementos que se correspondem nos dois grupos considerados de fenômenos.

No caso da corrente de absorção já foram solidamente estabelecidas, de um lado a proporcionalidade entre a corrente e a diferença de potencial (U) aplicada, e de outro a validade do princípio de superposição,³ o que permite escrever, como expressão geral da corrente anômala, a equação:

$$i(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dU}{d\tau} \phi(t-\tau) d\tau \quad (6)$$

ou ainda:

$$i(t) = i_0(t) + \int_0^t \frac{dU}{d\tau} \phi(t-\tau) d\tau$$

na qual $i_0(t)$ representa a superposição de todos os efeitos anteriores, no instante inicial e $\phi(t)$, chamada função hereditária

é uma função uniformemente decrescente do tempo, anulando-se para $t = \infty$

Várias fórmulas têm sido propostas para a expressão analítica da função hereditária das quais uma das mais usadas é a de *Schweidler*:

$$\phi(t) = \beta t^{-n} \quad (7)$$

Ora, si no caso da corrente de absorção a causa imediata de produção da corrente é uma *variação da tensão* (U), no caso do fenômeno termo-dielétrico a causa imediata da corrente é uma *variação da massa* (m_0) de uma das fases, pelo deslocamento do equilíbrio do sistema sólido-líquido.

Podemos então estabelecer uma correspondência formal entre *aplicar tensão*, no caso da corrente de absorção e *fazer variar a massa* de uma das fases por uma mudança de estado, no caso do fenômeno termo-dielétrico. Cumpre não esquecer que se trata apenas de uma *correspondência formal* e não de uma *equivalência* entre essas duas *operações*.

A um *estado de equilíbrio* do condensador anômalo caracterizado por um valor constante da tensão (U_0) corresponde um *estado de equilíbrio* do sistema sólido-líquido caracterizado por um valor constante da massa (m_0) de uma das fases.

Admitindo-se ainda a *validade do princípio de superposição*

e a *proporcionalidade entre a intensidade da corrente e a variação da massa* que muda de estado, poderíamos também escrever:

$$i(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dm}{d\tau} \phi(t-\tau) d\tau \quad (8)$$

ou ainda:

$$i(t) = i_0(t) + \int_0^t \frac{dm}{d\tau} \phi(t-\tau) d\tau \quad (9)$$

representando por $i_0(t)$ o resultado da superposição de todos os efeitos anteriores no instante inicial e sendo $\phi(t)$ uma função hereditária de forma conveniente.

É claro que a adoção da equação (8) exigiria uma verificação prévia, que ainda não foi feita, das duas hipóteses acima indicadas, i.e. a da validade do princípio de superposição no caso do fenômeno termo-dielétrico e a da proporcionalidade entre a intensidade da corrente termo-dielétrica e a variação da massa que muda de estado.

A verificação experimental direta dêsses dois pontos apresenta porém aqui uma dificuldade maior do que no caso das correntes de absorção, pois é mais fácil produzir variações sucessivas descontínuas da tensão aplicada a um condensador do que variações sucessivas descontínuas do estado de equilíbrio do sistema sólido-líquido, na célula termo-dielétrica.

-78-

O estudo experimental da forma da função ϕ poderia ser tentado produzindo-se uma mudança de estado extremamente rápida, por exemplo uma solidificação brusca, de uma massa apreciável do dielétrico e medindo-se então o subsequente decréscimo da corrente termodieétrica produzida.

Entretanto uma confirmação indireta da equação (8) pode ser feita pela verificação de algumas de suas consequências, como veremos a seguir.

B - A CORRENTE ASSOCIADA ÀS MUDANÇAS DE ESTADO A VELOCIDADE CONSTANTE

Si na equação (8) supusermos $dm/dt = \text{constante}$ e tomarmos como origem dos tempos um instante *muito posterior* àquele em que dm/dt se tornou constante, temos

$$i(t) = \frac{dm}{dt} \int_{-\infty}^t \phi(t-\tau) d\tau$$

pondo: $t - \tau = u$ tem-se $d\tau = -du$

e

$$i(t) = - \frac{dm}{dt} \int_{-\infty}^t \phi(u) du$$

ou

$$i.(t) = -\frac{dm}{dt} \int_0^{\infty} \phi(u) du$$

Esta integral terá um valor finito e constante, desde que se adote para a função ψ uma forma conveniente. O valor dessa constante dependerá dos parâmetros da função ψ e portanto da natureza do dielétrico e tem a significação de uma *intensidade de corrente associada à velocidade unitária da mudança de estado do dielétrico*.

Justifica-se pois considerar esta integral como a expressão daquilo a que denominamos "*constante termo-dielétrica*".

$$k. = \int_0^{\infty} \phi(u) du \quad (10)$$

e que a experiência mostrou ser uma *constante específica* para cada material.

A equação (8) aplicada às condições acima consideradas, nos conduz portanto à expressão

$$i = k \, dm / dt$$

que traduz analiticamente a *lei das intensidades* a que havíamos chegado por via puramente experimental.

Esta maneira de considerar o assunto permite-nos ainda interpretar uma eventual influência da espessura do depósito sólido sobre o valor de k determinado experimentalmente. Com efeito, aumentando-se aquela espessura é aceitável admitir que se altere algum dos parâmetros da função ϕ , alterando-se portanto a *fórmula da curva* que representa geometricamente $\phi(u)$ muito embora permanecendo constante a área total representada pela integral de zero a infinito de $\phi(u)du$. Mas em tal caso pode acontecer que o valor de t dentro do qual foi feita a determinação experimental da constante k , não seja mais suficientemente grande para que se possam praticamente identificar as integrais de zero a t e de zero infinito de $\phi(u)du$, encontrando-se então para k um valor menor que o valor real.

Compreender-se-ia assim o fato já anteriormente assinalado de que os valores encontrados nas medidas de k são bem concordes, quando se trabalha com espessuras relativamente pequenas e não muito diferentes entre si, e que as medidas feitas com grandes espessuras conduziram, em geral, a menores valores de k (ver Quadros I e II).

C - A CARGA ELÉTRICA TOTAL ASSOCIADA A UM DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO:

Consideremos um estado inicial do sistema em que é constante e igual a m_0 a massa de uma das fases e tomemos como origem dos tempos um instante em que já se tenham extinguido todas as componentes hereditárias da corrente, isto é, em que na equação (9) $i_0(t) = 0$.

Suponhamos que o sistema evolui para um outro estado de equilíbrio, caracterizado pelo valor m_1 da massa da fase considerada, e calculemos a carga elétrica associada a essa transformação, extendendo suficientemente o limite superior (t_1) do tempo até que também já se tenham extinguido todas as componentes hereditárias da corrente, originadas durante o período de transição $[i(t_1) = 0]$

Essa carga será dada pela integral

$$Q(t_1) = \int_0^{t_1} i(t) dt$$

Substituindo-se $i(t)$ pelo seu valor tirado da equ. (9), temos supondo-se $i_0(t) = 0$:

$$Q(t_1) = \int_0^{t_1} dt \int_0^t \frac{dm}{d\tau} \phi(t-\tau) d\tau$$

Mas, observando-se que, na integração da função ψ só compa-
recem valores de t superiores a τ , podemos ainda escrever:

$$Q(t_1) = \int_0^{t_1} \frac{dm}{d\tau} d\tau \int_{\tau}^{t_1} \phi(t-\tau) dt$$

pondo: $t - \tau = u$

-82-

$$Q(t_1) = \int_0^{t_1} \frac{dm}{d\tau} d\tau \int_0^{t_1 - \tau} \phi(u) du$$

Chamemos θ o instante a partir do qual fica constante a massa da fase sólida, teremos, para $t > \theta$, $dm/dt = 0$ e portanto:

$$Q(t_1) = \int_0^{\theta} \frac{dm}{d\tau} d\tau \int_0^{t_1 - \tau} \phi(u) du$$

Seja t' um valor de t suficientemente grande para que se tenha, praticamente:

$$\int_{t'}^{\infty} \phi(u) du = 0$$

Si t_1 é bastante grande para que $t_1 - 0 > t'$ teremos também, para $0 < \tau < \theta$, $t_1 - \tau > t'$ e portanto:

$$\int_0^{t_1 - \tau} \phi(u) du = \int_0^{t'} \phi(u) du = k$$

Sendo k , como já vimos, a constante termo-dielétrica a qual, como se vê, tem também a significação de *carga total associada à mudança de estado da massa unitária do dielétrico*.

Podemos pois escrever:

$$Q = k (m_1 - m_0)$$

que é a expressão analítica da *lei das cargas* a que já havíamos chegado por via experimental.

Convém observar que neste desenvolvimento analítico, não admitimos nenhuma hipótese particular sobre a forma da evolução do sistema, supondo apenas que os estados inicial e final eram estados de equilíbrio, já estabelecidos a um tempo suficiente para que se tivessem extinguido as correntes produzidas durante os períodos de transição.

Somos assim levados a concluir que "quando o sistema evolui entre dois estados de equilíbrio a carga elétrica associada a essa evolução depende apenas das massas das fases coexistentes nos estados inicial e final mas é independente da maneira como variam essas massas durante a transição de um estado para o outro".

Como consequências imediatas temos: a "nulidade da carga total associada a uma transformação cíclica" e a "reversibilidade do processo em relação ao sentido da mudança de estado" fatos êsses que também já verificamos experimentalmente. (Ver cap. IV, F.).

D - HIPÓTESES SOBRE A ORIGEM DAS CORRENTES TERMO-DIELÉTRICAS.

Uma vêz reveladas pela observação as características físi-

cas gerais do fenômeno termo-dielétrico e estabelecidas por via experimental as respectivas leis, vimos, nos parágrafos anteriores, a possibilidade de coordená-las de um ponto de vista fenomenológico, por uma correspondência formal com os processos hereditários da absorção dielétrica.

Seria interessante porém abordar também o assunto dum ponto de vista interpretativo, procurando encontrar um mecanismo simples capaz de dar conta dos fatos observados.

Uma primeira tentativa nêsse sentido poderia ser feita admitindo-se a hipótese da existência de uma *dupla camada elétrica* na inter-face sólido-líquido.

A teoria da *dupla camada* foi inicialmente proposta por Helmholtz¹⁵ para interpretar os fenômenos de *eletro-osmose* (Reuss, 1809 e Wiedemann, 1852) e os *potenciais de escoamento* (Quincke, 1861), relacionados com o movimento de líquidos no interior de capilares.

Desenvolvimentos e aperfeiçoamentos da teoria, introduzidos por vários pesquisadores, permitiram a sua aplicação ao estudo de outros fenômenos eletrocinéticos, em particular da *eletro-forésis* e dos *potenciais de migração* (Dorn, 1880), observados nas soluções coloidais.

¹⁵ Helmholtz: Ann. Physik, 7, 337 (1879).

A consideração das *duplas camadas* desempenha hoje importante papel no estudo dos *potenciais de contacto* e, de um modo mais geral, nos chamados *fenômenos elétricos de inter-face*.

Segundo Adam¹⁶, três são os tipos de processos de formação de duplas camadas no limite entre duas fases:

I - Por uma *diferença entre as velocidades de passagem* de partículas positivas e negativas de uma fase para a outra, do que resulta uma assimetria na distribuição das partículas de um e de outro lado da *inter-face*. Como as forças responsáveis por essas concentrações de partículas carregadas são forças *coulombianas* e, portanto, de "longo alcance" comparadas com as forças de atração entre as partículas não carregadas (que são geralmente do tipo de *van der Waals*), segue-se que a dupla camada é, em geral, difusa, estendendo-se no interior das fases a uma profundidade muito maior do que a espessura da zona de transição material entre as duas fases, e os lados positivo e negativo da dupla camada acham-se de um e do outro lado da *inter-face* considerada.

II - Por uma diferença de *adsorção* das partículas positivas e negativas pela *inter-face* caso em que os lados positivo e negativo da dupla camada acham-se ambos na mesma fase.

III - Pela *orientação de moléculas dipolares* na superfície de separação das duas fases. Neste caso a dupla camada primária

¹⁶ N.K. Adam. "Physics and Chemistry of Surfaces". 3a. ed. Oxford (1941) cap. VIII e Appendix.

não é difusa mas pode *induzir* uma distribuição difusa de partículas carregadas de um e de outro lado da inter-face.

Entre os numerosos fenômenos interpretados pela teoria das duplas camadas convem mencionar aqui a *eletrização por contacto* de duas substâncias diferentes (geralmente denominada *eletrização por atrito*) que é o mais antigo processo conhecido de produção de cargas elétricas (eletrização do *ambar* - *Thales* - séc. VI a. C.), as diferenças de potencial de contacto entre metais diferentes (*Volta*) e o chamado fenômeno de *Lenard* ou fenômeno *ballo-elétrico* isto é, a separação de cargas elétricas quando uma massa de água é pulverisada em pequeninas gotas ("waterfall electricity"), fenômeno êste pelo qual se tem procurado explicar a origem da eletricidade atmosférica e das enormes diferenças de potencial entre as nuvens, das quais resultam as descargas elétricas atmosféricas (*Simpson*).

Na interpretação dos fenômenos elétricos de inter-face tem sido sempre consideradas superfícies de separação de duas fases quimicamente diferentes.

No caso do fenômeno termo-dielétrico porém seria necessário admitir a formação de uma dupla camada na inter-face sólido-líquido, entre duas fases constituídas pela mesma substância. Por êsse motivo e tendo em vista o fato de que o fenômeno foi observado (justamente com grande intensidade) no *naftaleno* que é uma substância *não polar*, parece-nos que o processo mais acei

tável para explicar a formação de uma tal dupla camada seria o processo I.

Seríamos assim levados a considerar uma diferença nas velocidades de difusão das partículas positivas e negativas nas fases sólida e líquida, através da inter-face (e eventualmente uma diferença da *mobilidade* de tais partículas nas duas fases, o que estaria talvez relacionado com a diferença da condutibilidade elétrica da mesma substância nas fases sólida e líquida).

Uma vez admitida a existência de uma tal dupla camada, e levando-se em conta as diferenças entre as constantes dielétricas e entre as condutibilidades da substância nos estados sólido e líquido, pode-se demonstrar que a *migração* dessa dupla camada, em consequência da mudança de estado, daria origem a uma corrente elétrica. O cálculo apresenta porém uma certa dificuldade pois, além dessa dupla camada é necessário levar em conta também as duplas camadas existentes nas inter-faces entre os eletrodos e as fases sólida e líquida.

Além disso, para dar conta do caráter hereditário das correntes observadas, seria preciso estender a hereditariedade ao próprio processo elementar de formação ou de destruição progressiva das duplas camadas, durante a solidificação e a fusão, o que dificulta ainda mais o tratamento teórico.

Uma segunda maneira de abordar o problema consiste em considerá-lo dum ponto de vista puramente *eletrônico*.

Poder-se-ia, por exemplo, admitir que, numa mesma substância, as *densidades eletrônicas normais* (*) são diferentes, nos estados sólido e líquido

Em tal hipótese, quando uma camada da substância se solidifica ela conserva, nos primeiros instantes, a densidade eletrônica que possuía no estado líquido e que não é a sua densidade eletrônica *normal* no estado sólido. Em consequência produz-se um deslocamento de eletrons, num ou noutro sentido, afim de restabelecer o valor normal da densidade eletrônica da camada no estado sólido. Esse deslocamento corresponderia à corrente termo-dielétrica.

Compreende-se dêsse modo a possibilidade de interpretar, não só a proporcionalidade entre a corrente e a velocidade da mudança de estado, como também o carater hereditário do fenómeno, pois o deslocamento dos eletrons através a substância não é um processo instantâneo, o que daria origem à *defasagem* observada entre $v(t)$ e $i(t)$.

De acôrdo com esta hipótese deve-se esperar que essa defasagem seja tanto maior quanto maior for a resistividade do material, o que sugere a realização de um estudo comparativo entre êsses dois aspectos do comportamento das substâncias utilizadas.

(*) Consideramos uma *densidade cúbica de eletrons livres* ou *fracamente ligados aos átomos*. A possibilidade de serem diferentes tais densidades, para uma mesma substância, nos estados sólido e líquido, decorreria da diferença entre as respectivas distribuições energéticas.

Uma outra consequência dessa maneira de considerar o assunto, é a probabilidade de que o fenômeno tenha um caráter muito geral, ocorrendo não apenas nos dielétricos, mas também nos semi-condutores e até nos condutores, revelando-se apenas mais comodamente nos dielétricos pela facilidade de serem observadas, em tal caso, as diferenças de potencial resultantes, por ser maior a resistividade elétrica dessas substâncias.

Poder-se-ia objetar que esta hipótese admite a existência de eletrons livres no interior dos dielétricos, o que não se enquadra com a maneira usual de se considerar a condutibilidade de tais substâncias, comumente atribuída a processos iônicos.

Entretanto, as modernas teorias da condutibilidade dos sólidos são de caráter eletrônico, ¹⁷ ¹⁸ e, de acôrdo com o tratamento quântico, as diferenças existentes entre *isolantes*, *semi-condutores* e *condutores* prendem-se, aos números de *níveis energéticos disponíveis* nas faixas de energias permitidas para os eletrons de modo a possibilitar ou não o movimento dos eletrons na direção do campo aplicado, não existindo porém linhas divisórias nítidas entre êsses tipos de comportamento.

No "modelo eletrônico coletivo" de *Bloch*, p. ex., admite-se explicitamente que os eletrons das camadas exteriores dos átomos não estão ligados aos átomos individuais mas são *livres*

¹⁷ - N.F. Mott e R.W. Gurney. "Electronic Processes in Ionic Crystals". Londres. Oxford Press (1940).

¹⁸ - F. Seita: "The Modern Theory of Solids" - McGraw Hill, (1940).

de se mover no campo eletrostático periódico da rede cristalina.

Embora esse modelo tenha sido utilizado com melhores resultados no caso dos metais, também tem sido aplicado a isolantes¹⁷.

Não ha pois nenhuma incompatibilidade essencial entre a hipótese acima formulada e as idéias atuais sobre a condutibilidade dos cristais e é provável que um tratamento quântico do fenômeno termo-dielétrico, levando em conta a influência da temperatura e a excepcional perturbação que representa a destruição ou a formação da rede cristalina nas mudanças de estado, conduza a resultados satisfatórios.

E - ENERGÉTICA DO FENÔMEMO TERMO-DIELÉTRICO.

Seja qual fôr o mecanismo invocado para interpretar o fenômeno, e mesmo na hipótese eletrônica acima aventada, deve-se admitir que, uma vez atingido o equilíbrio do sistema difásico, e permanecendo constantes as massas das duas fases, exista uma dupla camada elétrica na inter-face, cuja diferença de potencial, no estado de equilíbrio, impede o deslocamento das cargas através da inter-face, (razão pela qual é nula a corrente termo-dielétrica quando o sistema difásico está em equilíbrio).

A energia (W) posta em jogo no processo termo-dielétrico

que acompanha um deslocamento do equilíbrio do sistema, poderia pois ser expressa pelo produto da carga elétrica (Q) associada a êsse deslocamento, pela diferença de potencial da dupla camada (ζ).

$$\tilde{W} = k m \zeta$$

ou, si se considera a *energia específica*, ou energia por unidade de massa (w).

$$w = k \zeta \quad (11)$$

Si considerarmos, para maior simplicidade, o tipo de dupla camada de faces planas e paralelas proposto por *Helmholtz*, com uma densidade superficial de cargas (σ) e um afastamento (d) entre as duas faces, temos, chamando ϵ a constante dielétrica no interior da dupla camada.

$$\zeta = 4\pi \sigma d / \epsilon$$

e portanto

$$w = 4\pi k \sigma d / \epsilon \quad (12)$$

Admitindo-se que d é da ordem das distâncias intermoleculares e que ϵ é aproximadamente 1 poder-se-ia, pela determinação experimental de σ , calcular um valor, embora grosseiro da energia específica w .

Uma determinação experimental aproximada de σ poderia ser feita medindo-se a densidade elétrica aparente sôbre o depô^o sito solidificado, pelo método das armaduras móveis¹⁹.

O fenômeno termo-dielétrico poderia ainda ser estudado dum ponto de vista clássico puramente energético, pela aplicação das equações gerais da termo-dinâmica e, em particular, da equação de *Helmholtz-Gibbs*.

¹⁹ - B. Gross e J. Costa Ribeiro: "Sôbre um novo método para investigação experimental dos eletretos". Comunicação apresentada à Academia Brasileira de Ciências em 13-4-1943. (Ata pub. a 25-4-1943).

Capítulo VI

CONSEQUÊNCIAS DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO - POSSÍVEIS APLICAÇÕES

A - ELETRIZAÇÃO DO DEPÓSITO SÓLIDO NAS CÉLULAS TERMO-DIELÉTRICAS

Si numa célula termo-dielétrica o eletrodo em torno do qual se realiza a solidificação é retirado do líquido, juntamente com o depósito sólido já formado, verifica-se que êsse depósito é eletrizado. O sinal e o valor da carga total podem ser determinados por meio de uma caixa de *Faraday*, verificando-se que a carga inicial decresce e no fim de algum tempo produz-se uma inversão do sinal da carga.

A existência de tais cargas forneceria um meio simples e rápido para verificar qualitativamente si um dielétrico apresenta o fenômeno termo-dielétrico.

Para isso funde-se o dielétrico e em seguida mergulha-se no dielétrico fundido uma das extremidades de um bastão de vidro na temperatura ambiente. Retirando-se rapidamente o bastão êle sairá com a extremidade revestida por uma película do dielétrico solidificado. A observação de cargas nessa película por meio de um simples eletroscópio sensível ou de um eletrômetro, constitui uma indicação da existência do fenômeno termo-dielétrico no dielétrico examinado.

Um estudo sistemático e quantitativo das cargas assim obtidas e de sua evolução no tempo não pode ainda ser realizado.

Apresentaria porém grande interêsse a pesquisa de uma interdependência entre o sinal e o valor de tais cargas e o valor da carga termo-dielétrica total associada à mudança de estado. Seria talvez possível estabelecer assim um novo método para a determinação experimental da constante termo-dielétrica.

B - ELETRIZAÇÃO DE DIELÉTRICOS EM CONSEQUÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO.

Já tivemos oportunidade de verificar experimentalmente que, pela simples solidificação, na ausência de qualquer campo elétrico exterior, é possível obter dielétricos eletrizados ¹⁰ e no capítulo introdutório ao presente trabalho mostramos como as investigações realizadas sobre êste fato conduziram-nos à observação do fenômeno termo-dielétrico.

Encontramo-nos agora em condições mais favoráveis para compreender como se originam aquelas cargas.

Seja qual for a maneira pela qual se realiza a solidificação podemos admitir que, durante o resfriamento subsequente, as cargas elétricas que haviam sido produzidas na mudança de estado ficam "congeladas" no dielétrico em consequência do efeito Gross, dando origem a fenômenos análogos aos que se observam nos eletrêtos.

Um exemplo típico da maneira como evoluem essas cargas após a solidificação encontramos nas curvas da fig. 19. As medidas foram feitas com um disco de *cêra de carnaúba solidificada sobre mercúrio*, tendo-se determinado as densidades elétricas superficiais aparentes nas duas faces do disco pelo método das armaduras móveis¹⁹.

A curva *E* representa a evolução das cargas na face do disco que havia sido solidificada em contacto com o mercúrio e a curva *D* corresponde à face solidificada em contacto com o ar. As ordenadas indicam divisões da escala do eletrômetro.

Vê-se que inicialmente as duas faces apresentavam cargas positivas, que essas cargas evoluíram de modo que no fim de algumas horas o disco se apresentava como um *dipolo* e finalmente, após dois dias deu-se a inversão total da carga, obtendo-se um *monopolo* de sinal contrário ao da carga inicial, o qual se manteve com caráter permanente, conservando-se o disco entre duas armaduras ligadas em curto.

As cargas assim obtidas produzem um campo elétrico nas vizinhanças do disco e um estudo aproximado da variação desse campo em função da distância às faces do disco, pode ser feito pelo método já indicado das armaduras moveis,¹⁹ medindo-se as cargas induzidas nas armaduras para diferentes distâncias.

As curvas da fig. 20 representam alguns resultados obtidos nestas medidas, feitas com um disco de *colofônio solidificado sobre mercúrio*.

A face do disco solidificada em contacto com o mercúrio foi a face da esquerda (representada na figura com a letra E).

As curvas I e II foram obtidas afastando-se uma das armaduras e mantendo-se a outra em contacto com a outra face do disco (como indicam os esquemas I e II).

A curva III foi obtida afastando-se a armadura D estando a outra também afastada (esquema III).

Observa-se nesta curva III um fenómeno interessante: a carga induzida sofre uma inversão, para uma posição próxima à face do disco e em seguida passa por um valor máximo, decrescendo depois rapidamente.

Este fato pode ser interpretado admitindo-se a superposição dos efeitos observados nas experiências I e II.

Com efeito o andamento da curva III acompanha razoavelmente o da curva IV, (tracejada) cujas ordenadas foram obtidas pela diferença das ordenadas de I e II, conservando-se as respectivas origens para as abcissas.

C - CARGAS ELÉTRICAS EM CRISTAIS DE NAFTALENO OBTIDOS POR SUBLIMAÇÃO OU POR PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO.

Si cobrirmos com um vidro de relógio um "becher" contendo *naftaleno* líquido mantido a uma temperatura ligeiramente superi

-97-

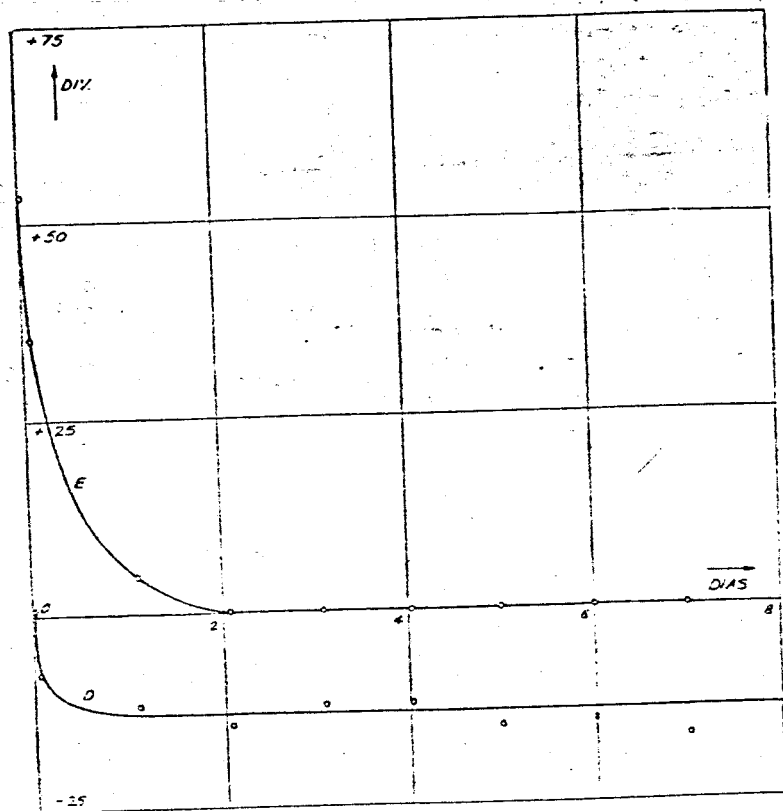


FIG 19 - EVOLUÇÃO DAS CARGAS ELÉTRICAS DE UM DISCO DE CÉRA DE CARNAÚBA SOLIDIFICADO NA AUSÊNCIA DE CAMPO ELÉTRICO EXTERIOR.

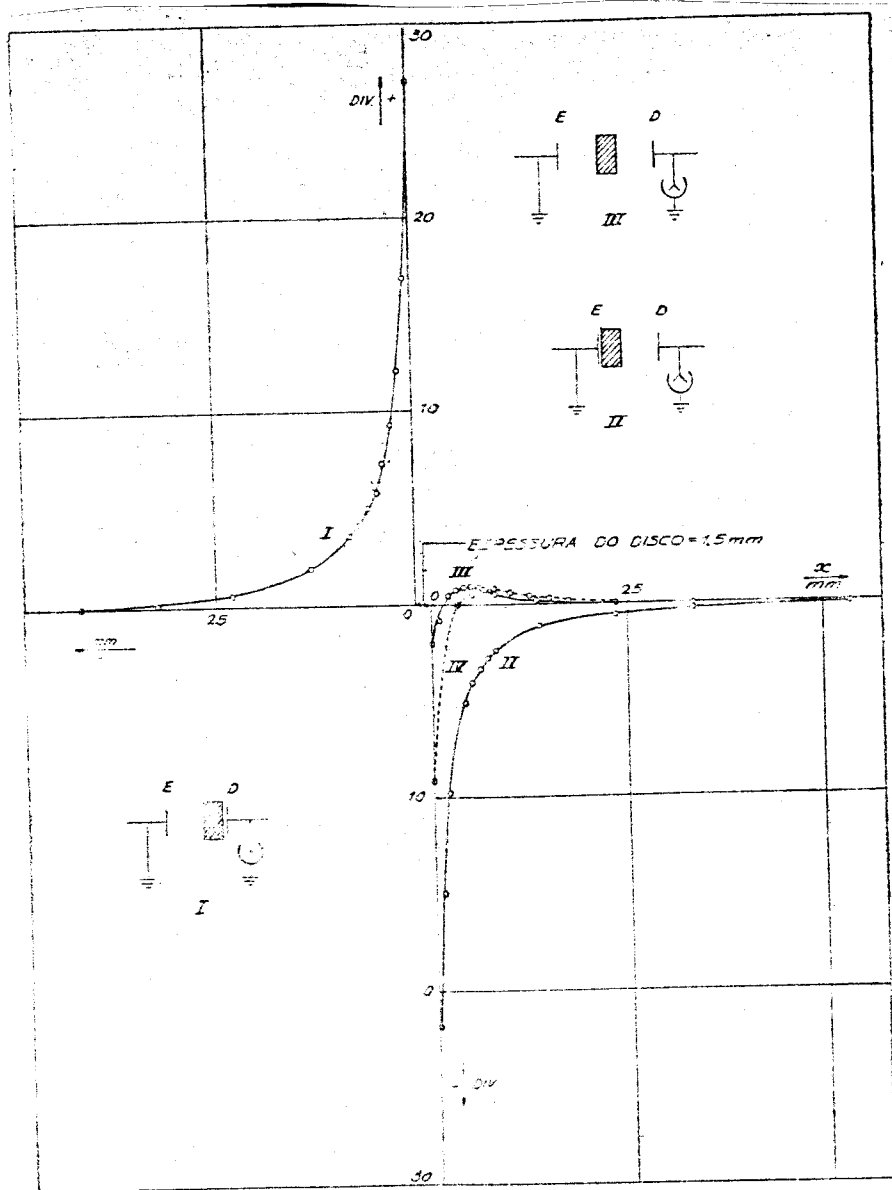


FIG 20- CARGA INDUZIDA NA ARMADURA MOVEL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA À FACE DO DISCO - (COLOFÔNIO) - FENÔMENO DE INVERSÃO DA CARGA INDUZIDA (CURVA III) - SUPERPOSIÇÃO DE I E II (CURVA IV).

or à temperatura de fusão, formam-se em pouco tempo, na superfície do vidro de relógio, belos cristais de *naftaleno* por sublimação. Êstes cristais, que pertencem ao sistema monoclinico, têm o aspecto de pequenas palhetas de forma losangular e ficam em geral suspensos à superfície do vidro de relógio por um dos seus vértices.

Pode-se observar facilmente a existência de cargas elétricas nesses cristais colocando-os sôbre uma placa horizontal de metal polido. Si a placa metálica é em seguida colocada na posição vertical os cristais menores ficam aderentes, sendo fácil verificar que esta aderência não é devida a fôrças comuns de adesão, pois mesmo que os cristais sejam ligeiramente afastados da superfície da placa êles são novamente atraídos por ela, revelando-se assim o carater eletrostático das fôrças que os solicitam.

Pode-se ainda observar melhor essas cargas, colocando os cristais cuidadosamente dentro de uma pequena caixa de *Faraday*. É necessário porém manipular com precaução, afim de evitar eventuais cargas devidas ao atrito.

Por êste processo pode-se determinar o sinal e o valor das cargas, utilizando-se um eletrômetro bastante sensível.

Estas cargas evoluem mais ou menos rapidamente e, em certos casos, mudam de sinal. É necessário ter a precaução de conservar os cristais em vaso fechado afim de evitar a sublimação lenta que se processa mesmo à temperatura ordinária.

Si o sublimado se formar sôbre um eletrodo metálico ligado a um eletrômetro de *Wulf* o fio do eletrômetro de deslocará lentamente indicando uma fraca corrente de mesmo sentido que a que se observa numa célula termo-dielétrica pela solidificação do *naftaleno*.

Estas experiências mostram-nos, pois, que o fenômeno termo-dielétrico se produz não apenas nos processos de *fusão* e de *solidificação* mas também na *sublimação*, que é um outro tipo de mudança de estado, em que uma das fases é sólida.

Fomos assim levados a investigar a ocorrência do fenômeno em processos de formação de cristais por precipitação de uma solução saturada.

Utilizamos nessas experiências ainda o *naftaleno* dissolvido em *álcool*, em *éter* ou em *xilol*. Os melhores resultados foram obtidos usando-se como dissolvente o *éter*. Obtivemos assim cristais tabulares de dimensões razoáveis, e todos êles, após a secagem, revelaram-se eletricamente carregados. Quando os cristais se formam em grupos as cargas observadas são às vezes menos intensas do que as dos cristais isolados o que parece indicar a existência de cargas dos dois sinais que eventualmente se neutralisem.

Parece-nos razoavel interpretar a ocorrência dessas cargas como consequências do fenômeno termo-dielétrico, durante o processo de formação dos cristais. É claro porém que uma pesquisa

sistemática se impõe, afim de esclarecer de maneira mais completa a interdependência entre êsses fenômenos.

Tentamos também, observar uma eventual produção de cargas elétricas em outras mudanças de estado como p. ex., a vaporização de líquidos, mas as experiências até agora realizadas nêsse sentido não conduziram a resultados positivos.

Convem mencionar, a propósito, que o fenômeno observado por *Armstrong* e outros²⁰, da produção de eletricidade por meio de um jato de vapor d'água sob forte pressão, escapando-se para o ar, inicialmente atribuído por êsses investigadores à condensação do vapor d'água, foi objeto de belas experiências realizadas por *Faraday*, o qual demonstrou que o fenômeno não se relacionava com a mudança de estado, mas sim com o "atrito da água e do vapor contra outros corpos".²¹

D - O FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO INVERSO.

O carater isotérmico do processo termo-dielétrico e a sua reversibilidade em relação ao sentido da mudança de estado, sugerem a possibilidade da existência de um fenômeno inverso isto é da *produção de um deslocamento do equilíbrio de um sistema di*
fásico por uma ação elétrica.

²⁰ - Armstrong: *Philosophical Magazine*, 17, 370 (1840).

²¹ - M. Faraday. "Experimental Researches in Electricity". Londres, (1844) Vol. II, p. 106.

Com efeito, no processo termo-dielétrico observamos a produção de uma corrente elétrica associada a um deslocamento do equilíbrio de um sistema sólido-líquido. A exemplo do que acontece com outros tipos de fenômenos físicos, seria plausível admitir aqui a hipótese de que, reciprocamente, a passagem de uma corrente elétrica através da interface sólido-líquido pudes se provocar um deslocamento do equilíbrio do sistema, determinando uma solidificação ou uma fusão. Seria de esperar também que um tal fenômeno fôsse igualmente reversível, e portanto independente da dissipação de calor por efeito *Joule*, que é um processo irreversível.

Entretanto as experiências que procuramos realizar nêsse sentido deram até agora resultados negativos.

Essas experiências consistiram em aplicar uma diferença de potencial à célula termo-dielétrica com o eletrodo de imersão suspenso à balança e verificar si se produzia fusão ou solidificação. A insuflação do ar era previamente graduada de modo que antes da aplicação da tensão o sistema sólido-líquido era mantido em equilíbrio.

Aplicamos tensões até 2500 volts sem que se observasse nenhum deslocamento apreciável do equilíbrio.

Êsse resultado negativo não é no entanto plenamente conclusivo, pois é possível que o fenômeno venha a ser observado com a aplicação de tensões mais elevadas, o que ainda não foi tentado.

E - O FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO E O PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS E-LETRÊTOS.

O método usado inicialmente por *Satô* e *Eguchi* e posteriormente por *Gemant* para a obtenção de *eletrêtos* consiste em realizar a solidificação do dielétrico sob a ação de campos elétricos intensos (da ordem de 10000 volts/cm).

Por outro lado mostramos que densidades elétricas permanentes, embora de menor intensidade, podem ser obtidas pela solidificação na ausência de qualquer campo elétrico exterior, em consequência do fenômeno termo-dielétrico, e que a evolução dessas cargas apresenta uma grande analogia com a evolução das cargas dos *eletrêtos*.

Seria pois aceitável admitir que a ação de um campo elétrico exterior tivesse como consequência aumentar a intensidade do fenômeno termo-dielétrico, fazendo crescer o valor da constante termo-dielétrica e dando origem portanto à libertação de cargas maiores do que as que foram por nós observadas. Ficaria, em tal hipótese, esclarecido, de um certo modo, o mecanismo de formação dos *eletrêtos*.

A questão da *permanência* das cargas está certamente relacionada com o fenômeno do "congelamento" da eletricidade nos dielétricos, evidenciado pelo já citado trabalho de *Gross* e *Denard*⁹.

Uma verificação da hipótese acima indicada poderia ser feita pela investigação experimental da influência de um campo elétrico exterior sobre o valor da constante termo-dielétrica.

F - POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO FENÔMENO TERMO-DIELÉTRICO.

MEDIDAS CALORIMÉTRICAS E MICROCALORIMÉTRICAS.

A maioria dos métodos calorimétricos e microcalorimétricos atualmente usados, baseia-se na medida de variações de temperatura. Fazem exceção os métodos que utilizam o calorímetro de *Bunsen*, no qual as quantidades de calor são determinadas pela variação do volume total do sistema difásico gelo-água, numa mudança de estado a temperatura constante.

O fenômeno termo-dielétrico sugere-nos a possibilidade de se medir uma quantidade de calor pela determinação da corrente ou da carga elétrica associada ao deslocamento de equilíbrio de um sistema difásico sólido-líquido, mantido a temperatura constante.

Como a medida das correntes e das cargas elétricas pode ser feita por processos de grande sensibilidade, (eventualmente pela possível amplificação das correntes) e como temos verificado experimentalmente que, uma vez realizado o equilíbrio, sólido-líquido, nas células termo-dielétricas, quantidades de calor mesmo muito pequenas, fornecidas ou retiradas do sistema dão origem a correntes apreciáveis, podemos considerar como possível a utilização do fenômeno em medidas calorimétricas ou microcalorimétricas de precisão.

Nas medidas calorimétricas com gases, as próprias células

termo-dielétricas com insuflação de ar, descritas nos cap. II e III d'êste trabalho, poderiam ser utilizadas substituindo-se a insuflação de ar pela insuflação do gás em estudo e determinando-se o volume do gás escoado na unidade de tempo, pelos métodos usuais.

UTILIZAÇÃO DA CONSTANTE TERMO-DIELÉTRICA COMO CONSTANTE ESPECÍFICA NA CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS OU NA VERIFICAÇÃO DA PUREZA QUÍMICA DE UM MATERIAL.

As experiências já realizadas parecem indicar que o fenômeno termo-dielétrico não constitui uma *anomalia* peculiar a determinadas substâncias.

Os diferentes dielétricos por nós até agora examinados, apresentaram todos o fenômeno com maior ou menor intensidade. Isto nos leva a crer que êsse fenômeno tem um caráter bastante geral.

A sua verificação é mais fácil nas substâncias de alta resistividade, pois em tal caso, as diferenças de potencial produzidas são apreciáveis e podem ser observadas e medidas com um bom eletrômetro. Para substâncias de menor resistividade as correntes poderão ser observadas utilizando-se galvanômetros bastantes sensíveis e modificando-se as condições experimentais de modo a obter grandes velocidades de mudança de estado e por tanto correntes apreciáveis.

Tendo a constante termo-dielétrica um valor bem determinado para cada substância ela poderia ser utilizada como *constante específica* e a sua determinação precisa forneceria um novo critério para a verificação da pureza química e eventualmente para a análise química, si se verificar, p. ex., a obediência a uma lei de *aditividade* no caso das misturas ou das soluções só lidas.

No caso de misturas como a *cêra de carnaúba*, a *cêra de ouricuri*, as *parafinas*, etc., a constante termo-dielétrica fornecerá possivelmente um novo elemento de caracterização física do material, a ser acrescentado aos diferentes "índices" atualmente usados para tal fim.

Uma aplicação análoga poderá ser feita no caso dos dielétricos líquidos, à temperatura ordinária, como por exemplo os óleos, pela determinação da constante termodielétrica por solidificação em baixas temperaturas.

INVESTIGAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.

Do ponto de vista físico-químico o fenômeno termo-dielétrico apresenta um interesse especial, por permitir associar uma carga elétrica específica às mudanças de estado de agregação. O fato de que tais cargas aparecem nos processos de formação ou de destruição da estrutura cristalina, ou talvez, em processos comparáveis aos do tipo "order-disorder", fornecerá um novo elemento para o estudo da estrutura dos cristais.

-107-

Numerosas investigações físico-químicas poderão ser feitas afim de estabelecer a correlação entre os valores da *constante termo-dielétrica* e os das outras constantes físicas como a *condutibilidade*, a *constante dielétrica*, os *calores específicos*, etc. nos estados sólido e líquido .

As considerações feitas no cap.V sôbre a interpretação do fenômeno pela teoria da dupla camada elétrica, sugerem também a possibilidade de pesquisar suas relações com o caráter polar ou apolar das substâncias e portanto com a sua estrutura molecular e, de um modo mais geral, com as outras propriedades elétricas das inter-faces.

AGRADECIMENTOS

D.G.

Queremos aqui consignar especiais agradecimentos ao nosso amigo *B. Gross*, por suas preciosas sugestões e úteis conselhos, ao nosso assistente *J. Tiomno*, pela lúcida discussão de vários aspectos teóricos e experimentais do assunto tratado, à nossa assistente *Mme. Elisa Frota Pessoa* e à *Senhorita Fany Malin*, pelo eficiente auxílio prestado na execução das medidas e ao *Sr. H.S. Polin* pelo constante interesse demonstrado e pelo amável oferecimento do compressor utilizado em nossas experiências.

Rio, 14 de Abril de 1945