A Relação de Clausius-Mossotti

Henrique Fleming

15 Agosto 2001

Quando um campo elétrico atua sobre um átomo, ou uma molécula, causa um deslocamento das cargas positivas e negativas que rompe o cancelamento exato das cargas. O efeito dominante é a criação de um momento de dipolo elétrico. Este fenômeno é denominado *polarização*. O efeito combinado da polarização de todos os átomos é responsável pelas propriedades elétricas dos dielétricos, ou isolantes.

Seja $\vec{p}$ o momento de dipolo que a presença de um campo elétrico externo $\vec{E}$ cria num átomo. Denomina-se *polarizabilidade* do átomo a quantidade α definida através da equação

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \ . \tag{1}$$

Um modelo muito simples para o átomo dá, para a polarizabilidade,

$$\alpha = a^3 E \tag{2}$$

onde $E = |\vec{E}|$ (Veja o Apêndice), sendo a o raio do átomo.

Numa situação real, não temos um átomo isolado sob a ação de um campo elétrico externo. Um átomo de um dielétrico está sob a ação não só do campo externo, mas também sob a ação dos campos dos outros átomos, que, agora polarizados, são capazes de agir uns sobre os outros. Queremos saber que campo age sobre um átomo imerso em um dielétrico polarizado. Como, naturalmente, o campo di próprio átomo não age sobre ele mesmo, o que queremos saber é qual é o valor do campo que existe na posição do átomo em questão.

Seja $\vec{P}$ a polarização do dielétrico, que, como se sabe, é o momento de dipolo elétrico por unidade de volume. Temos

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \tag{3}$$

e

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \tag{4}$$

para dielétricos simples. Logo,

$$\vec{P} = \frac{1}{4\pi}(\vec{D} - \vec{E}) = \frac{1}{4\pi}(\epsilon - 1)\vec{E} \tag{5}$$

O campo que age sobre um átomo é a soma do campo externo aplicado sobre o dielétrico e dos campos que os demais átomos, agora polarizados, produzem na posição do átomo considerado. É dado por

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \tag{6}$$

como mostraremos mais abaixo. (Por enquanto, acredite neste resultado). Como $\vec{F}$ é o campo que age sobre um átomo, temos

$$\vec{p} = \alpha\vec{F} \tag{7}$$

Seja N o número de átomos por unidade de volume. Então,

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\alpha\vec{F} \tag{8}$$

Logo,

$$\vec{P} = N\alpha\left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}\right) \tag{9}$$

e

$$\vec{P}\left(1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}\right) = N\alpha\vec{E} \tag{10}$$

Finalmente, usando $\vec{P} = \frac{\epsilon-1}{4\pi}\vec{E}$,

$$\frac{\epsilon-1}{4\pi}\vec{E}\left(1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}\right) = N\alpha\vec{E} \tag{11}$$

de onde segue que

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi N\alpha}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}} \tag{12}$$

ou, após um pouquinho de álgebra,

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi N\alpha}{3}\ , \tag{13}$$

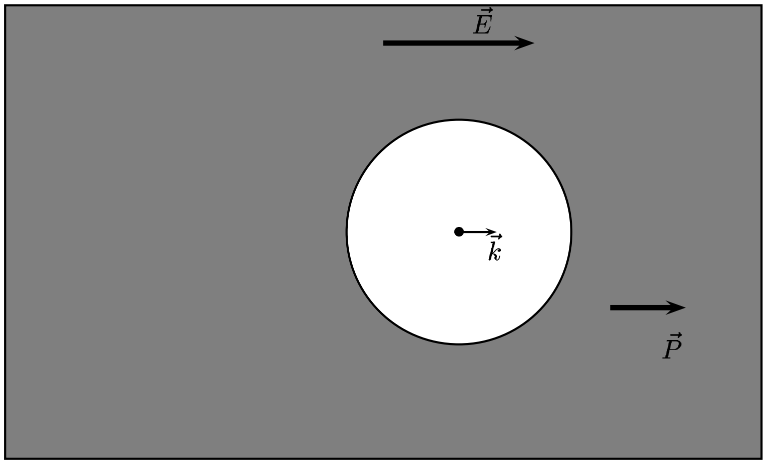
que é a famosa relação de Clausius-Mossotti. A importância dessa relação é que, do lado direito, temos quantidades relativas a um átomo, enquanto que, do lado esquerdo, temos quantidades macroscópicas. Clausius e Mossotti a descobriram no século XIX, quando se falava ainda na *hipótese atômica*, e Ernst Mach defendia a idéia de que se devia depurar a física de qualquer menção ao hipotético átomo. A relação de Clausius-Mossotti permitiu, por exemplo, ter-se uma idéia do tamanho do ́tomo. Voltaremos ao assunto mais abaixo.

1 Obtenção do campo $\vec{F}$

Se o campo externo que age sobre o dielétrico é $\vec{E}$, o campo sobre um átomo desse dielétrico será

$$\vec{F} = \vec{E} + \vec{E}_{at} \tag{14}$$

onde $\vec{E}_{at}$ é o campo dos outros átomos na posição do átomo em consideração. Em torno do átomo, imaginemos uma cavidade esférica no dielétrico. O centro dessa cavidade é a posição do átomo. Dentro dela, o vazio. O efeito dos campos de todos os outros átomos é criar, sobre a superfície que delimita essa cavidade, uma certa distribuição superficial de cargas. O campo que agirá sobre o átomo, devido aos outros átomos, é o campo, criado por essas cargas, no centro da cavidade.



Cavidade esférica em um dielétrico.
A posição do átomo está marcada com um ponto.

Seja $\vec{P} = P\vec{k}$ a polarização. Colocando a origem das coordenadas no centro da esfera, temos que $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$ e

$$\vec{P}.\vec{n} = P\vec{k}.\frac{\vec{r}}{r} = P\frac{z}{r} = P\cos\theta \tag{15}$$

Como vimos, a densidade superficial de cargas de polarização é, precisamente, $\sigma = \vec{P}.\vec{n}$. Logo,

$$\sigma = P\cos\theta \tag{16}$$

O campo desta distribuição de cargas no centro da esfera é dado por $\vec{E}_{at} = E_{at}\vec{k}$, com

$$E_{at} = \int dS\frac{\sigma}{b^2}\frac{\vec{r}}{r}.\vec{k} = \frac{P}{b^2}b^2\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta\cos^2\theta \tag{17}$$

b sendo o raio da esfera. Logo,

$$E_{at} = 2\pi P\int_0^{\pi} d\theta \sin\theta\cos^2\theta \tag{18}$$

isto é,

$$\vec{E} = \frac{4\pi}{3}\vec{P} \tag{19}$$

como tínhamos antecipado.

2 Histórico e aplicações

A relação de Clausius-Mossotti é escrita

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}=\frac{4\pi N\alpha}{3}\ , \tag{20}$$

Embora tenhamos sempre falado em átomos, a maior parte das substâncias se organiza em moléculas, que são neutras e se polarizam, como os átomos. Assim, a mesma fórmula vale também se N é o número de moléculas por unidade de volume. Seja m a massa de uma molécula. Multiplicando numerador e denominador por m temos, do lado direito, o produto Nm, que é a massa por unidade de volume, ou seja, a densidade ρ. Ao mesmo tempo aparece $\frac{\alpha}{m}$, uma nova constante, característica da molécula. Para dielétricos gasosos diluídos, temos sempre $\epsilon \approx 1$, de maneira que

$$\epsilon+2\approx 3$$

e, então, a relação de Clausius-Mossotti se lê:

$$\epsilon-1=4\pi\rho\frac{\alpha}{m} \tag{21}$$

que permite a determinação de $\frac{\alpha}{m}$. Medindo-se a massa da molécula pode-se, então determinar α, que, como vimos, é aproximadamente a^3, sendo a o raio da molécula. No começo do século Einstein propôs diversas maneiras de medir a massa de moléculas (estudando o movimento browniano, por exemplo). Com isso, então, pode-se determinar o raio delas. Para gases, temos a seguinte maneira: 1 mol de gás possui o número de Avogadro de moléculas,

$$L=6,02\times 10^{23}$$

Logo, a massa de uma molécula é dada por

$$m=\frac{\text{Molécula grama}}{L}$$

Aqui usamos a convenção, proposta por Sommerfeld, de denotar o número de Avogadro por L, em homenagem a Loschmidt, que foi a primeira pessoa a medí-lo. Assim evitamos também o embaraço de usar a letra N para duas coisas diferentes. Clausius é bem conhecido, pelos seus trabalhos ligados à segunda lei da termodinâmica. Mossotti se tornou conhecido por este trabalho. Sua publicação, de 1850, tratava a molécula como uma esfera condutora!

O tópico que tratamos aqui encontra-se em quase todos os textos. É um tema clássico. Não obstante, é raro achar-se um tratamento adequado. O próprio Feynman é obscuro, neste ponto (sua dedução é excessivamente artificial). O tratamento que seguimos é o de Sommerfeld, do volume 3 de seu tratado de Física Teórica[1], que é uma referência maravilhosa, cheia de notas históricas e comentários interessantes, que dão vida à física[1]. E se a física não tiver vida, terá o que, morte?

References

[1] A. Sommerfeld, *Lectures on Theoretical Physics*,6 volumes. O assunto aqui tratado está no volume 3, *Electrodynamics.* A obra foi escrita originalmente em alemão.

[2] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Dover.

[1] Um exemplo, onde Sommerfeld ressalta a dificuldade, naqueles tempos pioneiros, de entender a teoria de Maxwell:

The great student of electrolysis, Wilhelm Hittorp, who had heard much of the new theory of electricity, in advanced years attempted to study the Treatise[2], but was unable to find his way through the unfamiliar mass of equations and concepts. He was thus led into a state of deep depresssion. His colleagues in Munster persuaded him to take a vacation trip to the Hartz Mountains. However when just before his departure they checked his luggage they found in it– the two volumes of the Treatise on Electricity and Magnetism, by James Clerk Maxwell