

# LÍQUIDOS: UM ESTADO CRÍTICO



Jorge C. G. Calado  
Departamento de Química-Física  
Instituto Superior Técnico  
1000 Lisboa

*Aos meus professores de Ciências Físico-químicas  
que há 25 anos despertaram em mim  
o gosto pela beleza da verdade científica*

## 1 — Introdução

O reconhecimento da existência de três estados da matéria distintos — sólido, líquido e gasoso — é tão velho como a nossa civilização. Os quatro elementos de Empedocles de Agrigento (séc. VA.C.) são uma manifestação dessa realidade: a terra é *sólida*, a água é *líquida* e o ar é *gasoso*; o quarto elemento, o fogo, é a energia que permite transformar um estado noutro. No entanto, a explicação (quantitativa) das propriedades dos vários estados da matéria é muito mais recente e encontra-se na memória das quatro últimas gerações. Foi preciso esperar pelo século XIX, com os trabalhos de Gay-Lussac, Regnault, Andrews e van der Waals, entre outros, para se entender o comportamento dos gases reais; e foi já em pleno século XX que Bragg, Laue, Einstein, Born, Frenkel imprimiram a sua marca indelével ao desenvolvimento das teorias dos sólidos e suas propriedades.

Nada disto sucedeu por acaso. O século XIX, que viu soçobrar o neo-classicismo e esfumar-se o movimento romântico, trouxe-nos o impressionismo, a dissolução da realidade em impressões evanescentes. Turner cobriu as suas telas de fumos, vapores e nevoeiros e Monet via as catedrais ou as Houses of Parliament como neblinas impressionadas. Ruskin ambicionava engarrifar nuvens como o pai, que negociava em vinhos, engarrafava xerez. Até a técnica pontilista de um Seurat parece ser a contrapartida da visão mecanicista do estado gasoso, tal como nos é dada na teoria cinética ou na estatística de Boltzmann. Impressões fugidias, estados de alma, «chuveiro incessante de átomos inumeráveis», de que nos falava Virginia Woolf. Com o dobrar do século as impressões aglutinam-se e cristalizam em volumes. Na sequência de Cézanne, que nos ensinara a ver a realidade, incluindo a Natureza, em termos de formas simples como o cone, a esfera e o cubo, aparece o cubismo, as construções mecânicas de Léger. Na arte, tal como na ciência, a simplicidade do gás precede a do sólido.

Se o século XIX foi a era do estado gasoso, e o século XX a era do estado sólido, não parece que tenhamos de esperar pelo século XXI para ver resolvidos os problemas que entravam o desenvolvimento das teorias dos líquidos. Esta posição otimista foi resumida

pelo Professor Rowlinson ao afirmar, na sua *Liversidge Lecture* de 1978, que «até há cerca de dez anos era vulgar ler-se em livros e artigos de revisão que pouco se sabia acerca da estrutura e propriedades de líquidos. ...Esta situação mudou agora dramaticamente.»<sup>1</sup> Referindo-nos a problemas específicos de misturas de líquidos, nós próprios tivemos também ocasião de escrever recentemente: «É hoje geralmente aceite que os problemas referentes à mecânica estatística de misturas líquidas de moléculas simples estão resolvidos. ...É possível fazer predições bastante correctas das funções de excesso termodinâmicas de sistemas simples.»<sup>2</sup> Mesmo em 1973, ao fazer o ponto da situação da teoria de equilíbrio de misturas líquidas, o Dr. McDonald afirmava: «Não é exagero dizer que o problema do cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas simples está agora amplamente resolvido.»<sup>3</sup>

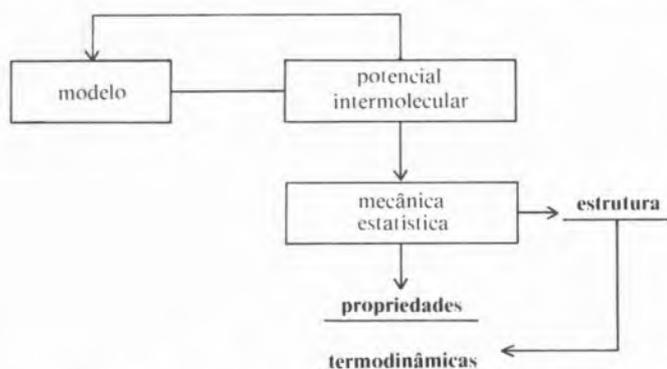
Mas justificar-se-á um tal grau de optimismo, ou encontram-se os líquidos num estado crítico de conhecimento, com avanço oscilante? E mesmo nos domínios em que tem sido possível fazer progressos notáveis não haverá coincidências fortuitas, com um «demonio» a jogar jogos de azar ou a fazer batota para nós ganharmos? Porque é que uma teoria relativamente rudimentar, como a chamada teoria de van der Waals na versão de um-fluído, produz resultados sensacionais, e uma versão mais depurada, mais próxima da realidade, como é a de dois-fluídos, não é mais do que um fracasso? São algumas destas contradições que vou desenvolver nesta lição, aproveitando ao mesmo tempo para apresentar alguns conceitos simples da mecânica estatística do estado líquido.

## 2 — Tipos de Fluidos

Conhece-se ou compreende-se uma substância quando é possível prever quantitativamente as suas propriedades. Idealmente deveria ser viável explicar em que condições há mudança de fase, mas devido à complexidade do problema, tradicionalmente os vários estados são estudados em separado. As teorias de que nos servimos para explicar as propriedades do gelo não são as mesmas a que recorreremos quando procuramos compreender os desvios à idealidade do vapor de água. No entanto, a substância é a mesma, e o conhecimento das característi-

cas individuais da molécula, bem como da energia de interacção entre moléculas, deve conter os vários estados em que macroscopicamente a substância se pode apresentar. Como diz Ulrich, o protagonista de *Der Mann ohne Eigenschaften* (O Homem sem Qualidades) de Robert Musil, «este arquétipo de todos os líquidos (a água não era, de modo algum, do ponto de vista físico, um líquido mas, consoante as circunstâncias, um corpo sólido, um líquido ou um gás. Em último lugar tudo se dissolvia num sistema de fórmulas que estavam de algum modo todas relacionadas umas com as outras.»<sup>4</sup>

A previsão das propriedades duma substância começa com o estabelecimento dum modelo para a molécula, continua com o postular dum determinado potencial intermolecular e culmina com a aplicação dos métodos da mecânica estatística ao conjunto macroscópico de moléculas, de acordo com o diagrama seguinte



Considerando, por exemplo, o metano  $\text{CH}_4$ , à partida temos de escolher um modelo para a molécula, isto é, se a tomamos como esférica dada a elevada simetria que a caracteriza, ou como constituída por um átomo de carbono e quatro de hidrogénio distribuídos segundo um tetraedro; temos de decidir ainda se as distâncias entre átomos são fixas ou se levamos em conta a vibração. Esta escolha vai, de certo modo, influenciar a selecção dum potencial intermolecular adequado. Na primeira hipótese, da molécula esférica, o potencial é do tipo esféricamente simétrico, isto é, apenas depende da distância que separa as moléculas,  $u(r)$ ; na segunda, é lógico tomar-se uma interacção átomo-a-átomo, isto é, a interacção entre duas moléculas de metano é o resultado da interacção entre o átomo de carbono duma e os átomos de hidrogénio da outra (C — H), entre os carbonos de cada uma (C — C), os hidrogénios das duas (H — H), etc. Podemos ainda tomar a molécula como pontual ou com dimensões, rígida ou macia, com cerne (núcleo) ou sem cerne. A força de interacção (intermolecular) é dada por

$$F(r) = - \frac{d u(r)}{dr} \quad (1)$$

Quanto às técnicas da mecânica estatística, são métodos aproximados de cálculo de integrais (nomeadamente do chamado integral configuracional que envolve o conhecimento do potencial intermolecular) ou de resolução de equações integrais. Não há soluções exactas para os problemas da termodinâmica estatística de líquidos reais. Em princípio aqueles métodos fornecem quer a estrutura (o modo como as moléculas se empacotam umas em torno das outras), quer as propriedades termodinâmicas de equilíbrio (ener-

gia, densidade, pressão, compressibilidade, capacidade calorífica, etc.) ou de transporte (viscosidade, condutibilidade térmica, coeficientes de difusão) que, evidentemente, dependem dessa estrutura. Ora, se é certo que se têm produzido progressos notáveis na idealização e refinamento das técnicas da mecânica estatística, principalmente graças à utilização de computadores rápidos, não é menos certo que não se passou ainda dos primórdios do conhecimento do potencial intermolecular. Dominado que foi o problema das forças intermoleculares das moléculas esféricas ou quase-esféricas, hoje as atenções concentram-se nas moléculas diatómicas como o azoto, o cloro, o monóxido de carbono. No entanto, para nenhuma destas espécies se conhece o potencial intermolecular com o pormenor com que é conhecido, por exemplo, para o argón (ou para o cripton, ou para o xénon). Estas são, aliás, as únicas substâncias cujas propriedades podem ser previstas com base num único potencial intermolecular, aplicável ao gás, ao líquido e ao sólido.

Os progressos conseguidos no estado líquido são essencialmente matemáticos, de métodos de cálculo, mas assentam em modelos grosseiros e versões ultra-simplificadas da energia potencial de interacção molecular.

Como disse o professor Andersen, «a relação entre a física dos líquidos e a matemática das nossas teorias está ainda muito pouco compreendida.»<sup>5</sup>

Qualquer que seja o potencial, ele deve conter uma parte repulsiva de curto alcance ou cerne (a repulsão electrónica é responsável pela impenetrabilidade da matéria) e uma parte de longo alcance, tendendo para zero com a distância, a que se chama cauda. A estrutura e as propriedades dos líquidos dependem das características destes dois componentes do potencial. Exemplo de potencial de longo alcance, com valores apreciáveis para distâncias grandes, é o coulombiano, gerado pelas cargas eléctricas

$$u(r) \propto \frac{1}{r} \quad \text{grande alcance} \quad (2)$$

O potencial gerado por um dipolo, que varia com  $r^{-3}$ , é de alcance médio, enquanto que os potenciais que dependem de potências de ordem superior são de curto alcance

$$u(r) \propto \frac{1}{r^6} \quad \text{curto alcance} \quad (3)$$

A ligação por ponte de hidrogénio é outro exemplo de interacção de curto alcance.

Um aspecto típico de potencial intermolecular é o indicado na figura 1. Tal potencial é caracterizado por, pelo menos, dois parâmetros — por exemplo, uma energia (a profundidade do fosso, —  $\epsilon$ ) e uma extensão (a distância finita de separação para a qual a energia de interacção é nula  $\sigma$ , que é uma medida da dimensão molecular). Um exemplo muito utilizado nos cálculos é o do potencial de Lennard-Jones, dado por

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4)$$

Embora os pormenores do potencial real não possam ser definidos por uma curva biparamétrica, o conhecimento de  $\epsilon$  e  $\sigma$  dá-nos qualitativamente a essência do tipo de interacção.

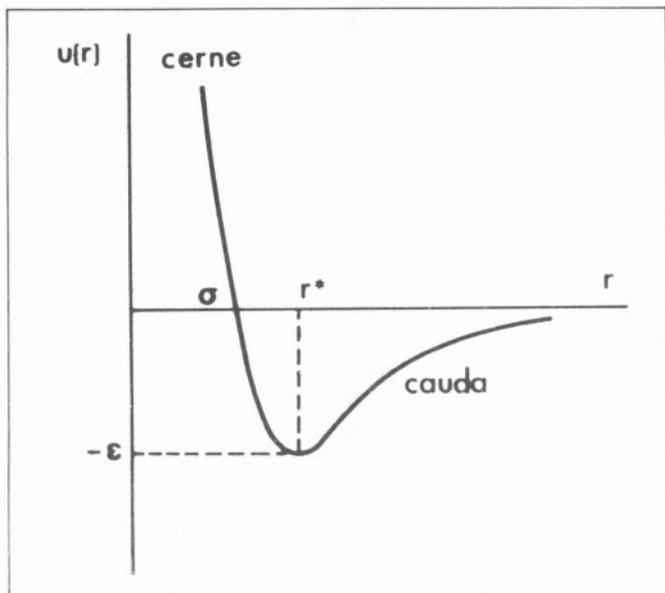


Fig. 1 — Potencial intermolecular

Para efeitos de classificação  $\epsilon$  é comparado com  $kT$  e  $\sigma^3$  com  $1/\rho$ , onde  $\rho$  é a densidade numérica (número de moléculas na unidade de volume)

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (5)$$

$\rho\sigma^3 < 0.5$  caracteriza fluidos de densidade baixa, e  $\epsilon/kT < 1.5$  fluidos de interação fraca. Temos assim os seguintes tipos de fluidos na classificação de Andersen<sup>5</sup>.



Fig. 2 — Diagrama de fases (p,T) para substâncias simples. Tr, ponto ponto triplo; Cr, ponto crítico

### 3 — Fluidos Simples e a Ideia de van der Waals

Tal como referimos atrás, os progressos conseguidos no estado líquido resumem-se ao estudo de líquidos simples, e mesmo assim utilizando formas grosseiras de potencial. Por moléculas simples entendem-se aquelas que interagem segundo um potencial que é esféricamente simétrico e que não carecem de correcções quânticas. Trata-se, necessariamente, de moléculas pequenas em que os efeitos de estrutura são desprezáveis ou são arredondados. Os efeitos quânticos tornam-se importantes para moléculas pequenas e leves e de fraca interação, e são medidos pelo parâmetro  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma\sqrt{m\epsilon}} \quad (6)$$

Admite-se ainda, em geral, aditividade dos potenciais intermoleculares, isto é, a energia potencial de interação total  $\Phi$  é a soma das energias correspondentes a todos os pares possíveis

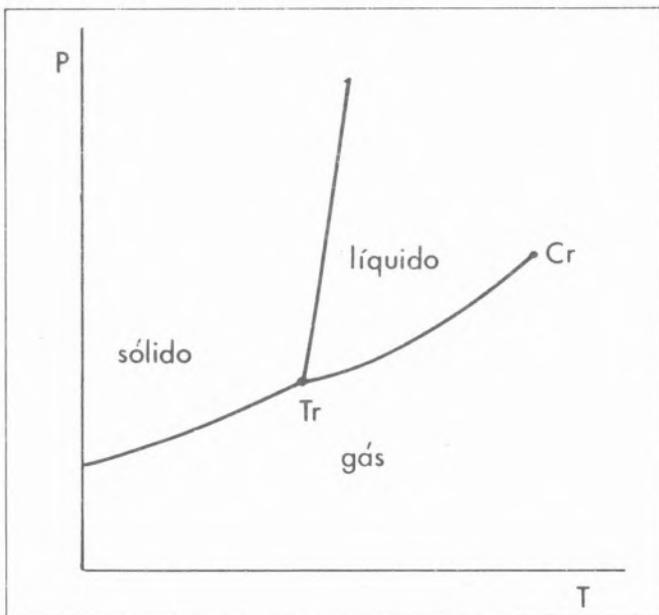
$$\Phi = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (7)$$

Na tabela 1 apresenta-se a lista de moléculas simples (hélio, néon, hidrogénio não estão incluídos devido às complicações quânticas).

Tabela 1. Moléculas Simples

esféricas	Ar, Kr, Xe
quase-esféricas	CH <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub>
diatómicas	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub>
polares	CO, NO, HCl, HBr
poliatômicas	CO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub>
hidrocarbonetos	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

Na classificação de Andersen tais substâncias caracterizam-se por apresentar densidade elevada, interação de curto ou médio alcance com cauda fraca e originam, em geral, diagramas de equilíbrio simples, do tipo representado nas figuras 2 e 3.



O que permitiu o extraordinário avanço da física dos líquidos simples nesta década de setenta foi o renascimento da ideia, que vem de van der Waals, de que é a parte 'dura' do potencial repulsivo que determina a estrutura do líquido. Em linguagem corrente, a parte 'dura' do potencial (isto é, aquela que varia muito rapidamente com a distância) anda associada aquilo a que se chama a forma da molécula (o tamanho desta é uma consequência das forças repulsivas), de modo que a ideia de van der Waals também pode ser enunciada da seguinte maneira (Chandler): a forma das moléculas determina as correlações intermoleculares.<sup>6</sup>

Deve notar-se, no entanto, que este conceito apenas se aplica a líquidos de densidades elevadas, isto é, em que  $\rho \geq 2\rho_c$  (onde  $\rho_c$  é a densidade numérica crítica; para termo de comparação observe-se que a densidade do líquido no ponto triplo é  $\sim 3\rho_c$ ) e em que a parte do potencial que varia acentuadamente com a distância é a repulsiva (vd. figura 1).

$$(r^* - \sigma)/r^* \leq 0.1 \quad (8)$$

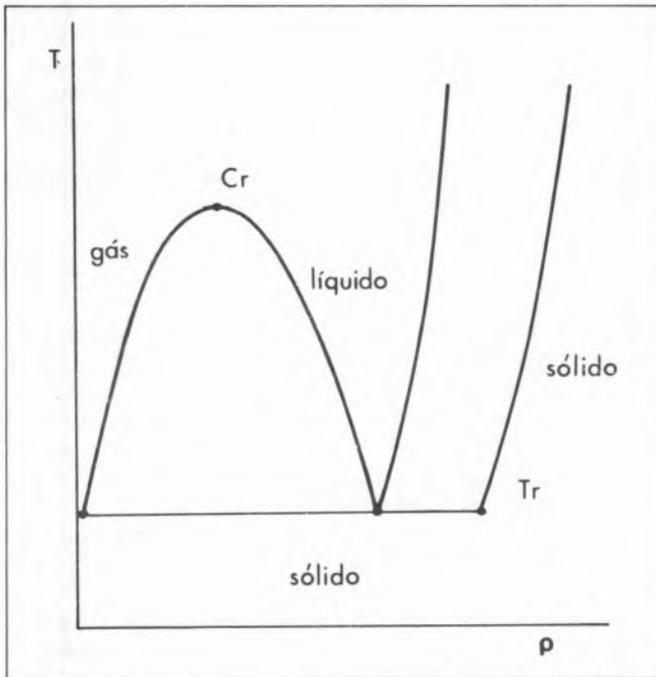


Fig. 3 — Diagrama de fases ( $T,p$ ) para substâncias simples

Estas restrições fazem com que a ideia de van der Waals não se aplique nem a gases (mesmo densos) nem a líquidos associados como a água, mas ela tem, mesmo assim, uma certa generalidade, cobrindo líquidos tão diferentes como o argon, o azoto, o tetracloreto de carbono, benzeno e mesmo líquidos fortemente polares não associados como o acetonitrilo  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

A explicação da ideia de van der Waals em termos correntes é simples; com efeito, nos estados densos as moléculas estão bastante próximas umas das outras, com distâncias de separação médias da ordem de  $r^*$  ( $\rho^{-1/3} \leq r^*$ ) e qualquer pequena deslocação das moléculas causa

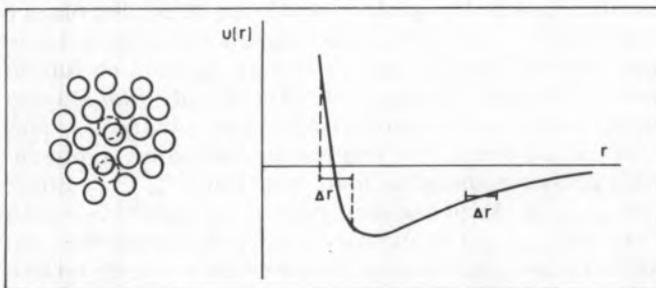


Fig. 4 — Variação da energia potencial repulsiva e atractiva com a mudança da distância de separação  $\Delta r$

grandes variações na energia potencial repulsiva, como se pode perceber pela figura 4. Pelo contrário, a parte atractiva do potencial intermolecular varia pouco com a distância, resultando daqui que as forças atractivas, nomeadamente as de natureza electrostática (interacções dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo) desempenham um papel menor na estrutura do líquido. O seu efeito primordial é criarem um campo médio ou potencial de fundo uniforme que mantém estável o estado de elevada densidade que é o líquido a pressões elevadas (tal como os núcleos são estáveis graças às forças nucleares, apesar da repulsão electrostática dos prótons). Mas uma vez atingida a elevada densidade por obra da 'cola invisível' que são as forças atractivas, a maneira como as moléculas se distribuem umas em torno

das outras, o seu empacotamento, é determinada pelas forças repulsivas (forma e tamanho). É esta a base da teoria de Weeks, Chandler e Andersen<sup>7</sup> (abreviadamente WCA) desenvolvida a partir de 1980. Segundo estas ideias a estrutura do argon líquido é semelhante à das bolas de pingue pongue numa caixa, tal como a do anidrido carbónico líquido se assemelha à dos pregos numa lata e a do benzeno à dos 'corn-flakes' numa tijela (admitindo que os 'corn-flakes' têm forma hexagonal plana). Isto acontece porque todas estas moléculas podem ser razoavelmente representadas por corpos rígidos de dimensão . no entanto, para o bromo parece já não ser assim: Hsu, Chandler e Lowden mostraram que a relativamente grande separação de cargas na molécula, responsável pelo elevado momento quadrupolar, produz interacções repulsivas específicas de curto alcance que impedem as moléculas de se aproximarem tanto quanto seria de esperar dada a sua constituição.<sup>8</sup> Outra excepção são os líquidos associados com o cloreto de hidrogénio HCl, em que a estrutura é determinada por forças atractivas de curto alcance (pontes de hidrogénio). Igualmente os sais fundidos, em que existem fortes forças atractivas entre os iões que variam rapidamente com a distância, não podem ser tratados pelo modelo de van der Waals.

Quando se fala de corpos rígidos há, evidentemente, uma aproximação: as moléculas são mais ou menos duras mas não são infinitamente rígidas, e na prática o que se faz é substituir  $\sigma$  pelo diâmetro da esfera rígida equivalente  $d$ , com  $d \sim 1.02 \sigma$ , como se indica na figura 5.

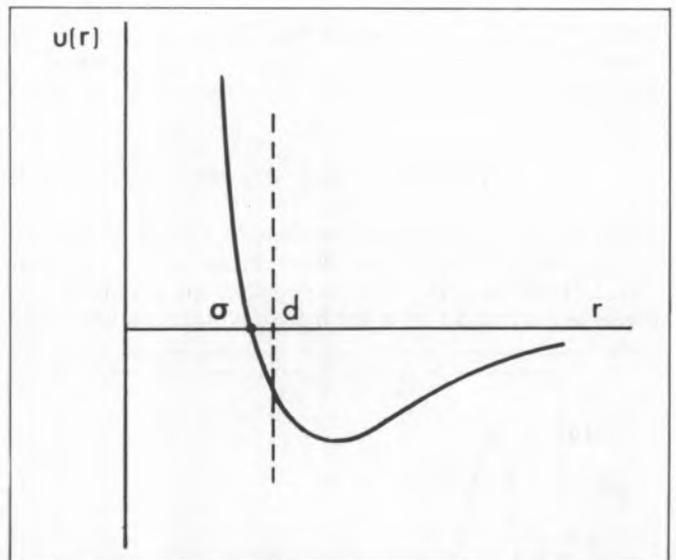


Fig. 5 — Potencial real e diâmetro da esfera rígida equivalente,  $d$ .

A extraordinária importância do modelo das esferas rígidas (que vem de van der Waals) no desenvolvimento da física dos líquidos revelou-se, em toda a sua beleza, com a descoberta de que um fluido de esferas rígidas (e também um fluido de discos rígidos, mas não um fluido de segmentos rígidos) pode solidificar, o que mostra que o fenómeno da fusão-solidificação é uma consequência da parte repulsiva do potencial. Este resultado foi obtido por técnicas computacionais modernas, nomeadamente os métodos de Monte-Carlo e de Dinâmica Molecular<sup>9,10</sup>, e na figura 6 mostra-se o gráfico obtido por Hoover e Ree para esferas rígidas<sup>11</sup>, com o patamar característico da mudança de estado (pressão constante).

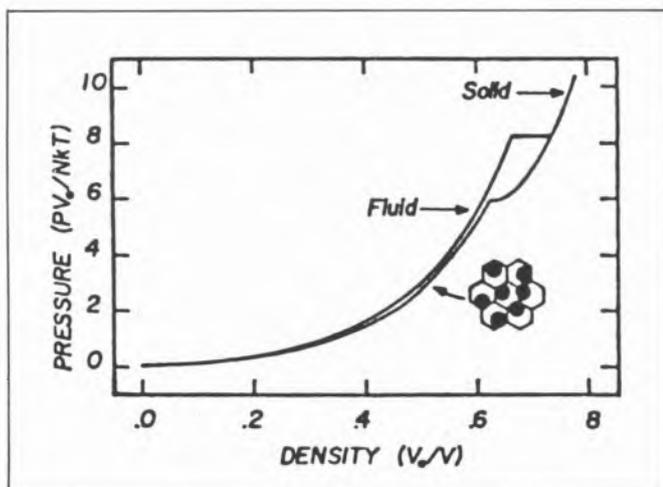


Fig. 6 — Equação de estado para sistema de esferas rígidas, obtida por cálculos de Monte-Carlo (Ref. 11)

Esta figura é reproduzida, com autorização, de *Journal of Chemical Physics*, Volume 48, pág. 3614. © 1968 by American Institute of Physics

#### 4. Estrutura e Propriedades Termodinâmicas

A estrutura dum estado condensado é um conceito intuitivo, mas é também passível duma descrição quantitativa. Se se tratar dum estado isotrópico, a probabilidade  $\Pi(1)$  de se encontrar uma molécula no elemento de volume  $d\tau$  em torno do ponto  $(x, y, z)$  é proporcional a  $d\tau$  e dada por

$$\Pi(1) = \frac{N}{V} d\tau = \rho d\tau \quad (9)$$

onde  $\rho$  é a densidade numérica. De modo análogo a probabilidade  $\Pi(1,2)$  de se encontrarem moléculas simultaneamente em dois pontos à distância  $r$  um do outro é dada por

$$\Pi(1,2) = \rho^2 g(r) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10)$$

onde  $g(r)$  é a *função de distribuição radial*. Podem-se ainda definir funções de distribuição de 3.<sup>a</sup> ordem

$\Pi(1,2,3)$  envolvendo três moléculas, etc., mas o seu interesse é reduzido uma vez que se admite a aditividade

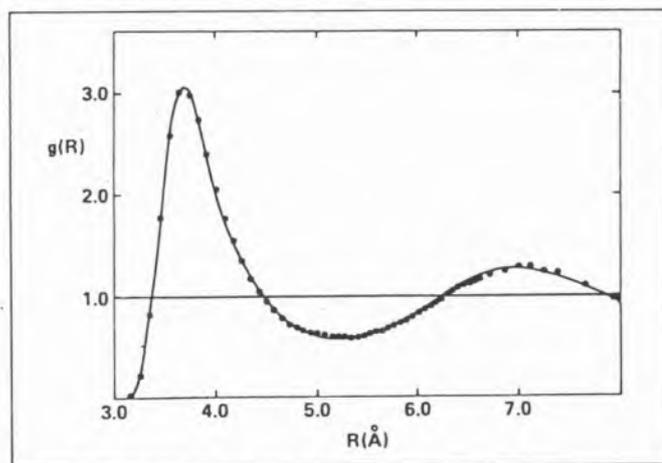


Fig. 7 — Função de distribuição radial  $g(r)$  do argon líquido a 85 K. Curva experimental, obtida por difracção de neutrões, e pontos calculados pelo método de Monte-Carlo (Ref. 10)

Esta figura é reproduzida, com autorização, de *Reviews of Modern Physics*, Volume 48, pág. 590 © 1976 by American Physical Society

dos potenciais intermoleculares ( $\epsilon$ ),  $g(r)$ , que para líquidos simples tem o aspecto representado na figura 7,

constitui uma descrição matemática da estrutura do fluido, isto é, é uma medida quantitativa dessa estrutura. A existência de picos pronunciados para distâncias curtas dá conta da ordem de curto alcance que caracteriza o líquido, ordem que se perde para longas distâncias, quando  $g(r)$  tende para o valor unidade. A função de distribuição radial mede também a densidade local em relação à densidade média, isto é

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (11)$$

$g(r)$  não depende apenas da distância  $r$ ; é também uma função da temperatura e, mais acentuadamente, da densidade. Está ainda intimamente ligada à forma do potencial intermolecular —  $g(r)$  anula-se para a distância mínima de aproximação, e a maneira como cresce com  $r$  depende da dureza do cerne;  $g(r)$  depende ainda da intensidade e alcance da cauda do potencial.

A função de distribuição radial representada na figura 7 é um exemplo típico de  $g(r)$  para um meio isotrópico, como é o caso de líquidos feitos de moléculas esféricas. No entanto,  $g(r)$  é também função da anisotropia do potencial, e um exemplo simples ajudará a esclarecer este ponto. Consideremos o caso do tetracloreto de carbono,  $\text{CCl}_4$ . À temperatura ambiente e à pressão atmosférica a sua densidade é 1.595, a que corresponde um volume molar de  $96.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Isto significa que o volume ocupado por molécula é cerca de  $160 \text{ \AA}^3$ , o que dá cerca de  $5.4 \text{ \AA}$  para a 'espessura' duma molécula no estado líquido. No entanto, recorrendo aos valores dos raios covalentes dos átomos de carbono e cloro chega-se à conclusão que a corpolência duma molécula de  $\text{CCl}_4$  deve ser da ordem de  $7 \text{ \AA}$ , de modo que o resultado anterior significa que no estado líquido há interpenetração das moléculas. Por outras palavras, o modelo das esferas rígidas não é aplicável ao tetracloreto de carbono (como não será aplicável ao metano), sendo necessário um esquema mais sofisticado que dê efectivamente conta da forma desta molécula. A escolha óbvia é o tetraedro, e isto introduz imediatamente anisotropia no potencial intermolecular, e portanto também na função de distribuição. A função de distribuição *total* é agora uma função não só duma distância de separação  $r$ , mas também da orientação relativa das moléculas, representada pelos conjuntos de ângulos de Euler,  $\omega_1, \omega_2$ , isto é,  $g(r, \omega_1, \omega_2)$ . Analogamente para o potencial intermolecular  $u(r, \omega_1, \omega_2)$ . O método clássico de tratamento consiste em desenvolver estas funções numa série de polinómios ortogonais. Por exemplo, para moléculas diatómicas a orientação relativa é determinada por três ângulos  $\theta_i, \theta_j$  e  $\phi_{ij} = \phi_j - \phi_i$ , de modo que

$$g(r, \theta_i, \theta_j, \phi_{ij}) = 4\pi \sum_{\ell \ell' m} g_{\ell \ell' m}(r) Y_{\ell m}(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell' m}(\theta_j, \phi_j)$$

onde os  $Y$  são as harmónicas esféricas; todavia esta série tem o inconveniente de ser lentamente convergente para distâncias curtas, precisamente a zona em que a influência da orientação (anisotropia) deve ser mais forte. Outras dificuldades prendem-se com a noção de separação entre a parte repulsiva (cerne) e a parte atractiva (cauda) do potencial, e a assimilação da parte repulsiva com a forma efectiva da molécula, já que para moléculas poliatómicas o potencial global é uma função multidimensional da distância de separação e dos ângulos de Euler.

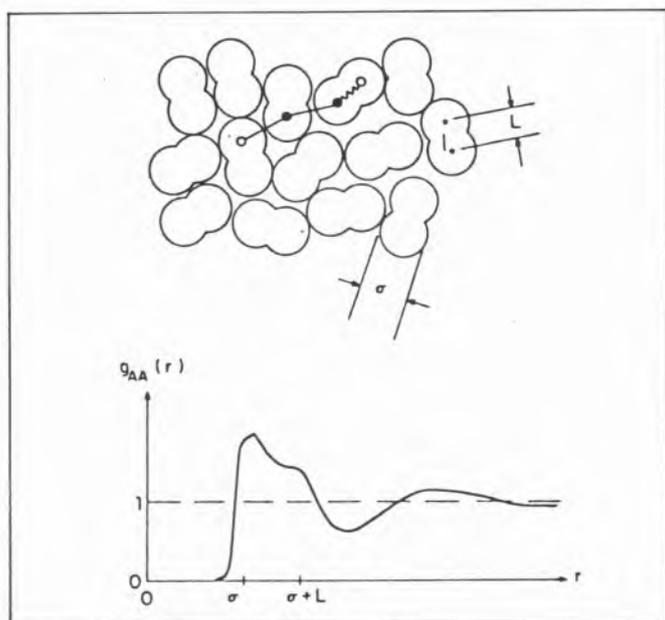


Fig. 8 — Função de distribuição radial átomo-a-átomo para um líquido de moléculas diatômicas  $A_2$  (Ref. 6)

Esta figura é reproduzida, com autorização, do *Annual Review of Physical Chemistry*, Volume 29. © 1978 by Annual Reviews Inc.

Uma alternativa consiste em construir funções de distribuição átomo-a-átomo ou funções de distribuição de sítios ("site distribution functions"), cujo significado se torna evidente com a ajuda da figura 8, que exemplifica o caso das moléculas diatômicas, compostas de esferas fundidas (diâmetro  $\sigma$  e elongação  $L$ ). Num estado denso como é o líquido, é provável que um átomo numa molécula esteja correlacionado com um átomo doutro, e a função de distribuição átomo-a-átomo  $g_{\alpha\alpha}(r)$  dá precisamente conta dessa correlação. O máximo de  $g_{\alpha\alpha}(r)$  para  $r \sim \sigma$  representa a distância de aproximação mais provável para átomos de moléculas diferentes (pico intermolecular), enquanto o cotovelo para  $r \sim \sigma + L$  resulta da presença inevitável do outro átomo da segunda molécula (pico intramolecular).

Chandler e os seus colaboradores usaram precisamente estas noções (coordenadas atômicas, funções de distribuição de sítios) para incorporar a estrutura molecular nos cálculos da mecânica estatística; desenvolveram assim um formalismo exacto, chamado "série em cachos de interacção de sítios" ("interaction site cluster series") onde os cachos derivam das sucessivas correlações de átomos inter e intramoleculares — dois a dois, três a três, etc. Este formalismo é passível de várias aproximações, uma delas a equação integral RISM (iniciais de "reference interaction site model") que permite calcular as funções de distribuição átomo-a-átomo  $g_{\alpha\beta}(r)$ . Um trabalho recente de Chandler, Hsu e Streett mostrou que a teoria RISM é, pelo menos, qualitativamente certa e está de acordo com os resultados obtidos com as simulações de Monte Carlo para moléculas diatômicas (homo e heteronucleares)<sup>12</sup>.

O conhecimento das funções de distribuição  $g_{\alpha\beta}(r)$  permite chegar aos factores de estrutura  $S(k)$ , que se podem obter experimentalmente através de técnicas de difracção (raios XX, neutrões).  $S(k)$ , onde.

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (13)$$

mede a intensidade de radiação difundida segundo um certo ângulo em relação à intensidade incidente, e, de facto,  $g(r)$  e  $S(k)$  são transformadas de Fourier uma da outra. Na figura 9 comparam-se os valores experimentais

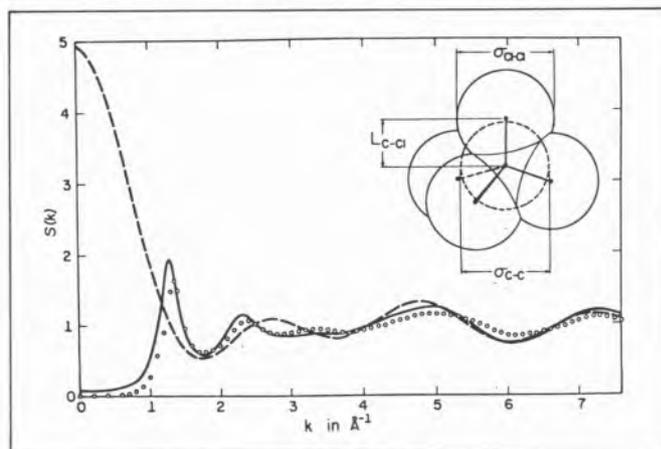


Fig. 9 — Factor de estrutura  $S(k)$  do tetracloreto de carbono líquido.  $\circ$ , resultados experimentais; —, solução RISM; ---, gás perfeito. (Ref. 13). Esta figura é reproduzida, com autorização, do *Journal of Chemical Physics*, Volume 61, pág. 5231. © 1974 by American Institute of Physics

obtidos para  $S(k)$  no caso do tetracloreto de carbono com a curva teórica obtida pelo RISM: a concordância é encorajadora<sup>13</sup>. Resultados análogos têm sido obtidos para o sulfureto de carbono  $CS_2$ , benzeno  $C_6H_6$ , azoto, oxigénio, bromo e acetoneitrilo  $CH_3CN$ .

O conhecimento da funções de distribuição  $g(r)$ , quer por via teórica quer por via experimental, permite chegar às propriedades termodinâmicas, mas agora não podemos restringir-nos a modelos de corpos rígidos; temos de entrar em linha de conta com as forças atractivas que estão na origem da elevada densidade dos líquidos. As forças repulsivas permitem interpretar  $g(r)$  mas são insuficientes para explicar quantitativamente as propriedades termodinâmicas macroscópicas. O conhecimento combinado de  $u(r)$  e  $g(r)$  contém já toda a informação necessária para o cálculo das várias propriedades, nomeadamente a energia total (interna); para um líquido de moléculas esféricas é

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi N\rho \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \quad (14)$$

O primeiro termo corresponde à contribuição da energia cinética e o segundo à da energia potencial, calculada na base da aditividade dos potenciais intermoleculares. Com efeito,  $\rho g(r)$  é a densidade numérica local, e o integral faz a soma das energias de interacção de todos os pares, quando a coroa esférica  $4\pi r^2 dr$  varre o espaço de integração.

O cálculo directo de integrais como o de (14) é difícil, entre outras razões porque  $u(r)$  se torna infinito para  $r=0$ . O problema pode-se resolver aproximadamente, dividindo o potencial em duas partes — uma que contém a componente dura (repulsiva) do potencial e que constitui o potencial de referência, e a outra que contém a parte atractiva que é então tratada como uma perturbação da primeira. O sucesso destes métodos, chamados de *perturbação*, está na maneira como se faz tal separação: por um lado interessa que o potencial de referência dê origem a expressões facilmente calculáveis (por exemplo, o potencial de esferas rígidas); por outro interessa que o

desenvolvimento em série de perturbação seja rapidamente convergente, o que só acontece se as estruturas do fluido real e do fluido de referência forem semelhantes.

$$u(r) = u_0(r) + \gamma u_1(r) \quad (15)$$

$u_0(r)$  é, pois o potencial intermolecular do líquido de referência e  $u_1(r)$  a perturbação. O parâmetro  $\gamma$  caracteriza a intensidade da perturbação. As funções termodinâmicas são então desenvolvidas em série de potências de  $\gamma$ , em torno de  $\gamma = 0$ , fazendo no final  $\gamma = 1$ . A energia de Helmholtz vem

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A_0}{NkT} + 2\pi \rho \int g_0(r) u_1(r) r^2 dr \quad (16)$$

onde  $A_0$  é a energia de Helmholtz do líquido de referência.

Tomando um líquido de esferas rígidas (de diâmetro variável com a temperatura) como referência, Barker e Henderson puderam calcular as propriedades termodinâmicas dum líquido com potencial realista, usando três termos do desenvolvimento em série<sup>14</sup> —  $A_0$ ,  $A_1$  e  $A_2$ . No entanto, uma escolha mais feliz de  $u_0(r)$  pode levar a uma convergência mais rápida: é o que acontece na teoria das perturbações WCA em que o potencial de referência contém *toda* a porção que varia rapidamente com  $r$ , como se indica na figura 10. Com este tipo de potencial

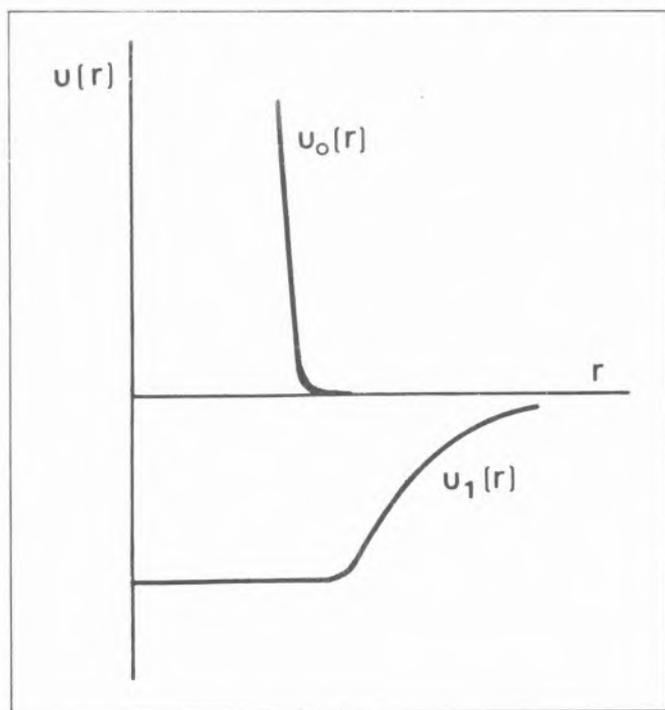


Fig. 10 — Potencial de referência  $u_0(r)$  e potencial perturbador  $u_1(r)$  na teoria WCA

de referência  $A$  pode ser calculado mais facilmente, pois a série converge com dois termos apenas.

É este problema da separação do potencial intermolecular em duas partes — uma de referência, variando rapidamente com as coordenadas, outra de perturbação, variando lentamente com  $r$ , que tem impedido o progresso da mecânica estatística dos líquidos de moléculas diatómicas.

## 5 — O Modelo Electrostático

Nos números anteriores vimos como a forma da molécula medida através do respectivo potencial repulsivo, pode explicar muitas das propriedades dos líquidos, nomeadamente aquelas mais relacionadas com a estrutura. Um outro tipo de teorias procura interpretar o comportamento dos líquidos e suas misturas na base de forças atractivas, essencialmente de natureza electrostática. Com efeito, exceptuando o caso dos átomos dos gases raros, as moléculas têm dipolos e/ou múltiplos (quadrupolo, octopolo, etc.) e é a interacção entre estas entidades de natureza eléctrica que está na origem do modelo electrostático. Quanto maior for a simetria da molécula, mais elevado é o primeiro multipolo não nulo. Assim, o cloreto de hidrogénio, HCl, é dipolar, o azoto,  $N_2$ , é quadrupolar, o metano,  $CH_4$ , é octopolar e o hexafluoreto de enxofre,  $SF_6$ , é hexadecapolar.

Na sua versão mais simples, o modelo electrostático, desenvolvido por Gubbins e seus colaboradores<sup>15</sup>, considera as moléculas como pontuais e sobrepõem-lhes uma série de múltiplos, o que confere anisotropia imediata ao potencial. De facto, os dipolos são vectores e os quadrupolos, etc. são tensores, de modo que a energia de interacção respectiva vai depender das orientações relativas no espaço. Dizemos que as moléculas são 'pontuais' porque o potencial de referência escolhido é esfericamente simétrico, em geral do tipo Lennard-Jones.

$$u(r, \omega_1, \omega_2) = u_0(r) + u^a(r, \omega_1, \omega_2) \quad (17)$$

A parte anisotrópica  $u^a(r, \omega_1, \omega_2)$  contém não só as forças de natureza electrostático-multipolar, como também as forças de indução, de dispersão e de sobreposição (repulsivas), isto é

$$u^a(r, \omega_1, \omega_2) = u^{mult} + u^{ind} + u^{disp} + u^{ov} \quad (18)$$

Em grande parte dos casos é o primeiro termo,  $u^{mult}$ , que contribui significativamente para  $u^a$ , podendo alguns dos outros termos ser desprezados. Em princípio, em  $u^{mult}$  devem ser incluídas as várias interacções possíveis: dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, etc. Se designarmos o dipolo por  $\mu$ , o quadrupolo por  $Q$  e o octopolo por  $\Omega$ , temos as seguintes contribuições de significado evidente

$$u^{mult} = u^{\mu\mu} + u^{\mu Q} + u^{Q\mu} + u^{QQ} + \dots \quad (19)$$

O valor relativo destas parcelas depende de caso para caso (intensidade dos momentos, etc.) mas, a menos que se trate dos gases raros ou de moléculas tetraédricas, a importância do quadrupolo é inegável. Quanto às forças de indução, fundamentalmente atractivas, elas resultam do facto do dipolo dum molécula induzir um dipolo na segunda, que por seu turno vai interactuar com o dipolo da primeira, etc.; fazem intervir a polarizabilidade  $\alpha$ , e temos

$$u^{ind} = u^{\mu\alpha\mu} + u^{\mu\alpha Q} + u^{Q\alpha Q} + \dots \quad (20)$$

A energia de Helmholtz  $A$  é calculada a partir dum desenvolvimento em série de potências do potencial perturbador  $u^a$ , e a partir dela podem-se calcular as outras propriedades do sistema.

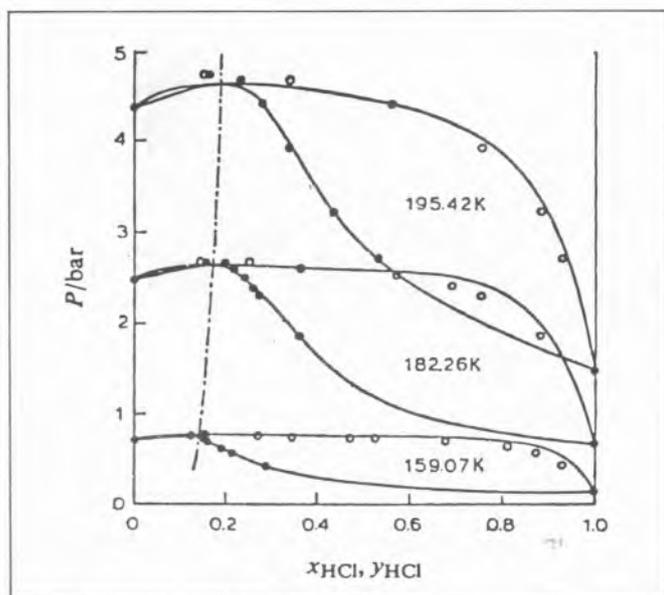


Fig. 11 — Equilíbrio líquido-vapor para soluções líquidas HCl + Xe; o, pontos experimentais; —, curvas teóricas, calculadas através do modelo electrostático (Ref. 16)

Esta figura é reproduzida, com autorização, do *Journal of Chemical Society Faraday Transactions Part 1*, Volume 74, pág. 904. © 1978 by The Chemical Society

Na figura 11 mostra-se a aplicação desta teoria ao caso do equilíbrio líquido-vapor das misturas de xenon com cloroeto de hidrogénio: os pontos são os resultados experimentais e as curvas foram traçadas teoricamente, independentemente daqueles<sup>16</sup>. O azeótropo é reproduzido, bem como o comportamento do sistema numa gama de baixas temperaturas, superior a 35 K, e isto apesar das complicações (ignoradas) devidas à existência das ligações por ponte de hidrogénio. E no entanto, algumas interrogações se levantam pois, como se sabe da electrostática, o desenvolvimento em série de multipolos não é válido para distâncias curtas, precisamente aquelas às quais estamos a aplicar o modelo electrostático. Por outro lado, qual o significado de grandezas como o momento dipolar, o momento quadrupolar, etc., no estado líquido, onde não há uma teoria satisfatória de dieléctricos para interpretar as propriedades de líquidos polares? O momento dipolar torna-se assim pouco mais do que um parâmetro ajustável.

Num artigo de revisão de 1977, Gubbins e Streett afirmavam que «as forças multipolares têm um grande efeito tanto na estrutura como nas propriedades de equilíbrio dos fluidos»<sup>17</sup>, e um ano mais tarde Chandler argumentava, em artigo similar, as suas «sérias dúvidas sobre qualquer teoria que recorra largamente a simples interações electrostáticas para interpretar a estrutura dum líquido»<sup>6</sup>, acrescentando em seguida que «infelizmente uma grande porção de teorias do estado líquido baseia-se em tais modelos», e referia os leitores para o artigo citado de Streett e Gubbins. Esta é uma das várias controvérsias que agitam hoje a físico-química dos líquidos. Mas as controvérsias são salutares fontes de progresso, e comparada com algumas do passado, a controvérsia forma-interacção multipolar não passa dum tempestade num copo de água... Por causa da lei da conservação da energia Lord Kelvin e Tyndall cortaram relações, e Dühring perdeu a sua cátedra. Hoje espera-se dos químicos mais compostura, já que não se lhes pode pedir génio igual...

## 6 — Final

No domínio da física e química dos líquidos estamos, pois, ainda no princípio. E o princípio é o dos líquidos simples, constituídos por moléculas pequenas. Mas não devemos desanimar, ou pensar que por serem pequenas e simples estas moléculas carecem de interesse prático. É por serem pequenas e simples que as respectivas substâncias se apresentam, em condições normais, no estado gasoso — e o ar que respiramos tem oxigénio e azoto. O simples é, em mais de um sentido, o fundamental, e ainda há pouco o professor Fraústo da Silva nos lembrou, na sua lição plenária, que a química da vida é, afinal, a química dos elementos leves.

Falamos dos gases raros, do argon e do cripton. Muito se tem dito e escrito sobre os abusos do argon da parte dos estudiosos do estado líquido, a tal ponto de estes serem frequentemente acusados de sofrer duma doença nova a que se chamou argonite aguda... Mas a sonda Pioneer que há semanas nos revelou alguns segredos de Vénus, disse-nos que a sua atmosfera é cerca de quarenta vezes mais rica em argon do que a da Terra. Para os habitantes de Vénus a argonite seria, pois, uma doença mesmo séria!

Vi há semanas em Londres um filme fabuloso, pela mitologia que evoca, pela encenação, pela esperança e pelo humor, e também pelo uso fascinante de cristais (estado sólido, o espaço da memória) no planeta mítico onde tudo começa — SUPERMAN. Como sabem o Superhomem vem do planeta Cripton, e a sua missão na Terra é lutar pela Verdade e pela Justiça. Que se levante pois o primeiro que negue o valor do Cripton!

## BIBLIOGRAFIA

- [ 5 ] J.S. ROWLINSON, *Chem. Soc. Revs.*, **7**, 329 (1978).
- [ 2 ] J.C.G. CALADO, M. NUNES da PONTE, V.A.M. SOARES e L.A.K. STAVELEY, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 35 (1978).
- [ 3 ] I.R. McDONALD, in *Statistical Mechanics — A Specialist Periodical Report*, The Chemical Society, London, 1973.
- [ 4 ] ROBERT MUSIL, *Der Mann ohne Eigenschaften*, Rowohlt, Hamburg, 1952.
- [ 5 ] H.C. ANDERSEN, *Ann. Rev. Chem.*, **26**, 145 (1975).
- [ 6 ] D. CHANDLER, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 441 (1978).
- [ 7 ] J.D. WEEKS, D. CHANDLER e H.C. ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- [ 8 ] C.S. HSU, D. CHANDLER e L.J. LOWDEN, *Chem. Phys.*, **14**, 213 (1976).
- [ 9 ] C.A. NIETO de CASTRO, M. NUNES da PONTE e V.A. MEIRA SOARES, *Técnica*, n.º 417, 101 (1972).
- [ 10 ] J.A. BARKER e D. HENDERSON, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976).
- [ 11 ] W.G. HOOVER e F.H. REE, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609 (1968).
- [ 12 ] D. CHANDLER, C.S. HSU e W.B. STREETT, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5231 (1977).
- [ 13 ] L.J. LOWDEN e D. CHANDLER, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5228 (1974).
- [ 14 ] J.A. BARKER e D. HENDERSON, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856 (1967); *id.* 4714.
- [ 15 ] K.E. GUBBINS e C.G. GRAY, *Mol. Phys.*, **23**, 187 (1972); C.H. TWU, K.E. GUBBINS e C.G. GRAY, *Mol. Phys.*, **29**, 713 (1975). I
- [ 16 ] J.C.G. CALADO, C.G. GRAY, K.E. GUBBINS, A.M.F. PALAVRA, V.A.M. SOARES, L.A.K. STAVELEY e C.-H. TWU, *J.C.S. FARADAY I*, **74**, 893 (1978).
- [ 17 ] W.B. STREETT e K.E. GUBBINS, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 373 (1977).

\* Lição plenária proferida no 2.º Encontro Nacional de Química, Porto, 5 Janeiro 1979.