



Universidade Federal do ABC

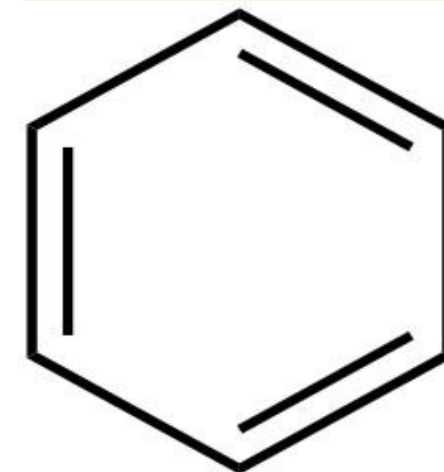
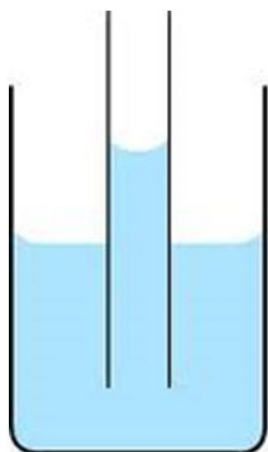
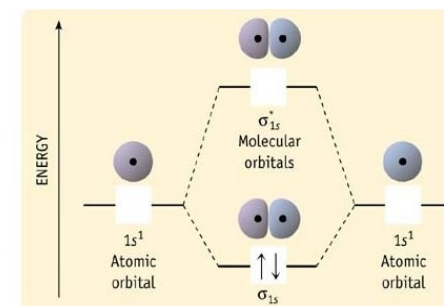
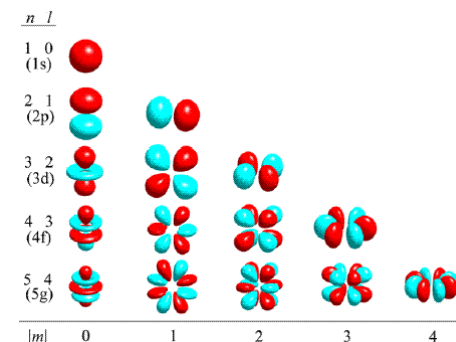
# Interações Atômicas e Moleculares

## 8. Líquidos Moleculares

Prof. Pieter Westera

[pieter.westera@ufabc.edu.br](mailto:pieter.westera@ufabc.edu.br)

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html>



# Os Estados Físicos da Matéria

## Definições Wikipédia

**Estado sólido** considera-se que a matéria do corpo **mantém** a **forma** macroscópica e as **posições relativas** das suas **partículas**, as **moléculas** se encontram **próximas** umas das outras com **forte atração** entre elas, nestas condições, possui **forma** e **volume próprio**, independentemente do corpo onde se encontra e ainda o **movimento** é **praticamente nada**. É particularmente estudado nas áreas da estática e da dinâmica.

No **Estado líquido**, o corpo **mantém** a sua **quantidade** de matéria e aproximadamente o seu **volume**. A **forma** e **posição relativa** das suas **partículas** é **variável** se adaptando conforme o corpo. As **moléculas** estão **relativamente próximas**, e a **força de atração** é **mediana**, assim como os **movimentos**. É particularmente estudado nas áreas da hidrostática e da hidrodinâmica.

# Os Estados Físicos da Matéria

**Estado gasoso**, o corpo **mantém** apenas a **quantidade** de matéria, podendo **variar** amplamente a **forma** e o **volume**, as partículas possuem **força** de **atração nula** e **movimentos bruscos** (agitação térmica). É particularmente estudado nas áreas da aerostática e da aerodinâmica.

## Outros Estados, parcialmente hipotéticos

Plasma (gás ionizado, maioria da matéria do Universo se encontra neste estado), Condensado de Bose-Einstein, Superfluido, Fluidos supercríticos, Colóide, Matéria degenerada, Neutrônio, Plasma de quarks-glúons, Matéria estranha ou matéria de quark, Excitonium.

# Líquidos Moleculares

## Tensão Superficial

Já que, em **líquidos**, as **forças intermoleculares** (forças van der Waals, pontes de hidrogênio, ...) são **atrativas**, os líquidos se arranjam tal, que as moléculas têm o **maior número** de **vizinhos** possíveis, isto é, tal, que o número de moléculas, que não têm vizinhos “por todos os lados” (as da superfície) é o menor possível.

=> A **superfície** é **minimizada**

A forma que minimiza a razão área de superfície : volume é a forma **esférica**.

=> líquidos tendem a formas redondas.

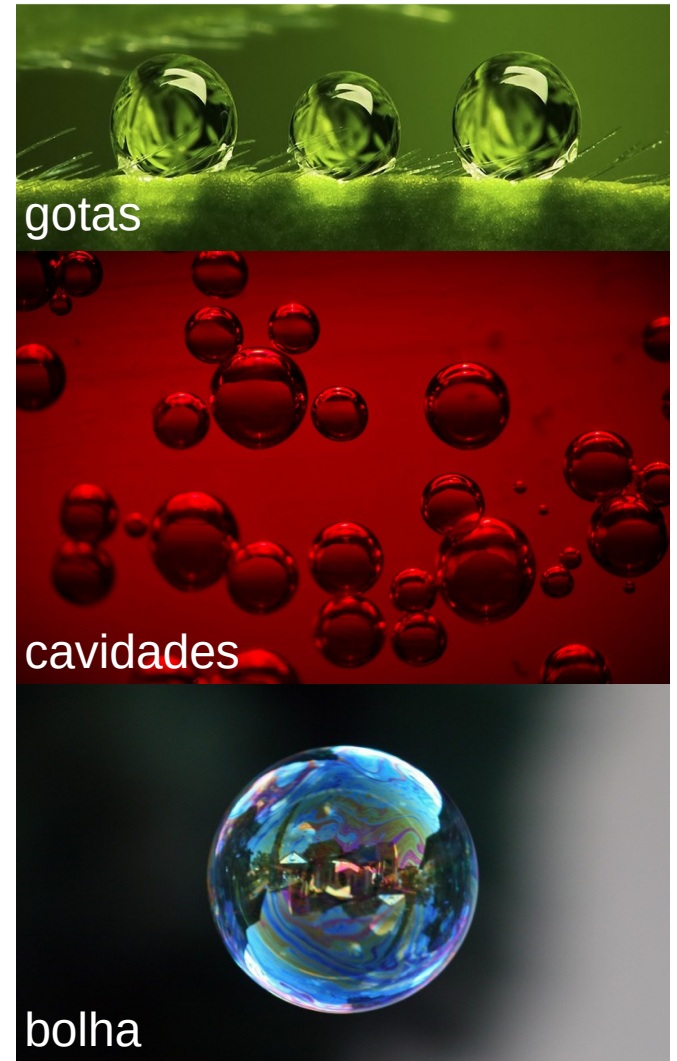
# Líquidos Moleculares

## Tensão Superficial

Exemplos:

- **gotas**: líquidos dentro de um gás ou no vácuo
- **cavidades**: gás em líquidos
- **bolhas**: filmes finos de um líquido com um gás (ar) dentro e fora

! As “bolhas” no refrigerante são, na verdade, cavidades e não bolhas.



# Líquidos Moleculares

## Tensão Superficial

=> É necessário realizar **trabalho** para **aumentar** a **superfície** de um líquido:

$$dA = \gamma \cdot d\sigma,$$

onde  $dA$  é o trabalho investido,  $d\sigma$  é a variação da área da superfície e  $\gamma$  é uma constante, que **depende** das **duas substâncias** dos dois lados da superfície (por exemplo água e ar) chamada **tensão superficial**.

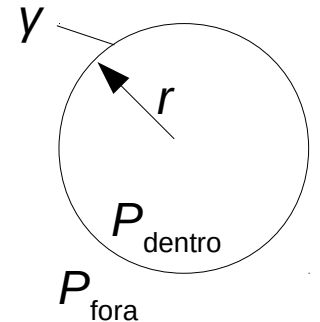
Unidade:  $[\gamma] = [A/\sigma] = \text{J/m}^2 = \text{N/m} = \text{kg/s}^2$

A tensão superficial também depende da temperatura: Ela **diminui**, quando a **temperatura aumenta**.

# Líquidos Moleculares

## Tensão Superficial

**Superfícies curvadas** surgem, quando há uma **diferença de pressão** entre os meios **dentro** e **fora** da superfície, no sentido:  $P_{\text{dentro}} > P_{\text{fora}}$



Igualando as forças “empurrando de dentro para fora” e “empurrando de fora para dentro”:

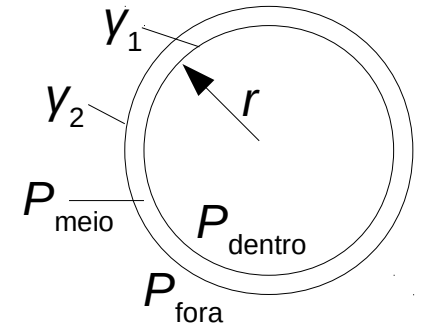
$$\begin{aligned} 4\pi r^2 P_{\text{dentro}} &= 4\pi r^2 P_{\text{fora}} + \overset{\text{já que } dA = F_\gamma dr}{dA/dr} = 4\pi r^2 P_{\text{fora}} + \gamma \cdot d\sigma/dr \\ &= 4\pi r^2 P_{\text{fora}} + \gamma \cdot d(4\pi r^2)/dr = 4\pi r^2 P_{\text{fora}} + \gamma \cdot 8\pi r \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_{\text{dentro}} = P_{\text{fora}} + 2\gamma/r \Rightarrow \text{Equação de Laplace}$$

# Líquidos Moleculares

## Tensão Superficial

! No caso de uma **bolha** temos **duas superfícies**, uma entre o gás no interior e o líquido ( $\gamma_1$ ) e uma entre o líquido e o gás no exterior ( $\gamma_2$ ).



$$\begin{aligned} \Rightarrow P_{dentro} &= P_{meio} + 2\gamma_1/r = P_{fora} + 2\gamma_2/r + 2\gamma_1/r \\ &= P_{fora} + 2(\gamma_1 + \gamma_2)/r \end{aligned}$$

Se temos o **mesmo gás** no interior e no exterior:  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$

$$\Rightarrow P_{dentro} = P_{fora} + 4\gamma/r$$



# Líquidos Moleculares

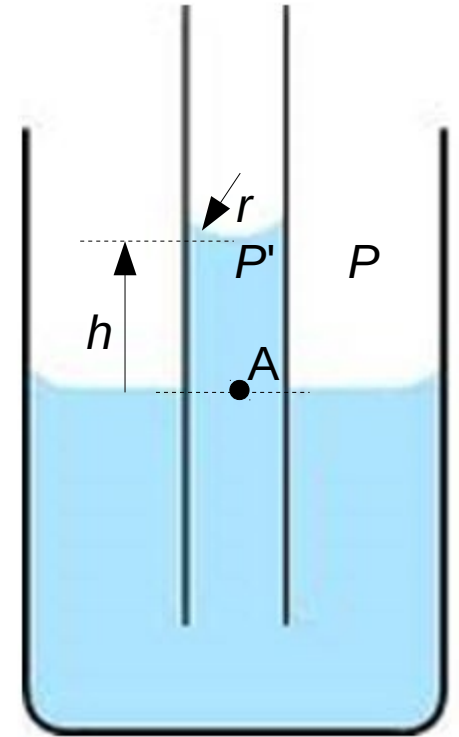
## Força Capilar

Quando se coloca um **capilar** (um tubo fino) **dentro** de um **líquido**, devido à **tensão superficial**, o líquido “**sobe as paredes**” até alcançar o **equilíbrio** entre a **pressão para baixo** e a **pressão para cima**, por exemplo no ponto A:

sendo  $P$  a pressão no ar, e  $\rho$  a densidade do líquido:

Pressão de baixo pra cima em A:  $P$   
pelo fato, que A fica na mesma altura que a superfície da água do lado de fora do capilar.

Pressão de cima pra baixo em A:  $P' + \rho gh = P - 2\gamma/r + \rho gh$



# Líquidos Moleculares

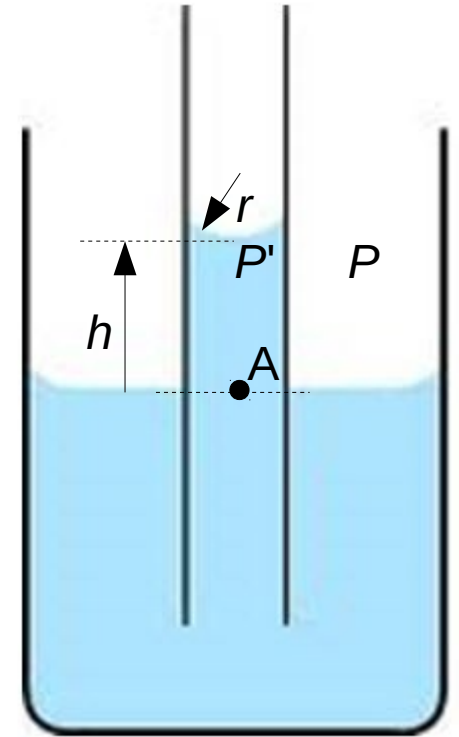
## Força Capilar

Igualando as pressões pra cima e pra baixo em A:

$$P = P - 2\gamma/r + \rho gh$$

$$\Rightarrow 2\gamma/r = \rho gh$$

$\Rightarrow$  maneira de medir  $\gamma$



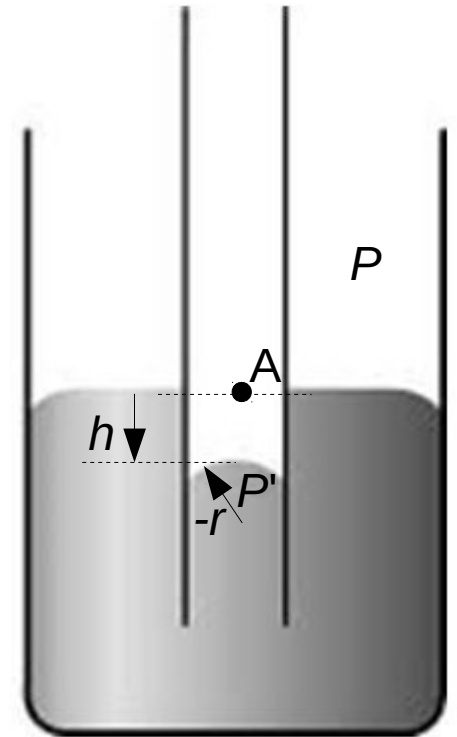
# Líquidos Moleculares

## Força Capilar

$$2\gamma/r = \rho gh$$

Esta fórmula funciona também para líquidos que “fogem” das paredes, por exemplo mercúrio.

Neste caso,  $h$  e  $r$  são negativos.



# Líquidos Moleculares

Tensão Superficial: alguns valores

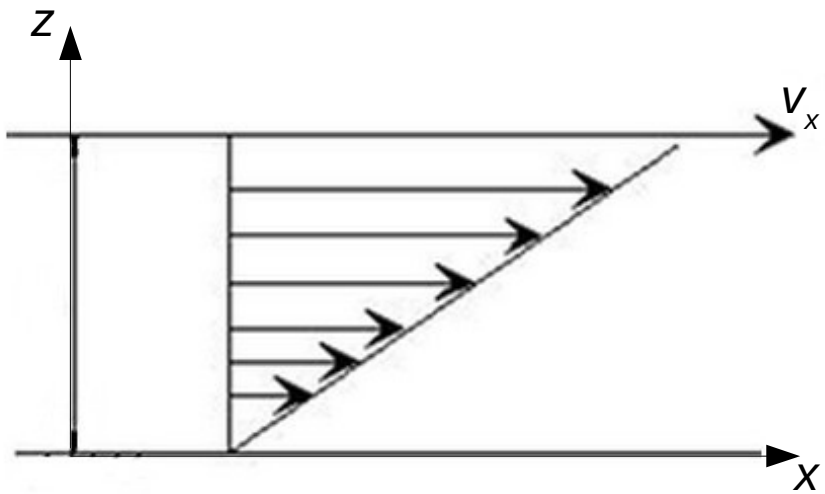
**Table 16.1**

*Surface tensions of liquids at 293 K*

	$\gamma/(\text{mN m}^{-1})$
Benzene	28.88
Carbon tetrachloride	27.0
Ethanol	22.8
Hexane	18.4
Mercury	472
Methanol	22.6
Water	72.75
	72.0 at 25°C
	58.0 at 100°C

# Líquidos Moleculares

## Viscosidade



**Correntes** em **fluidos** são quantificadas em termos do seu **momento linear**:  $m\mathbf{v}$

Quando uma **corrente** com velocidade  $\mathbf{v}$  flui por um fluido com **velocidade diferente**,

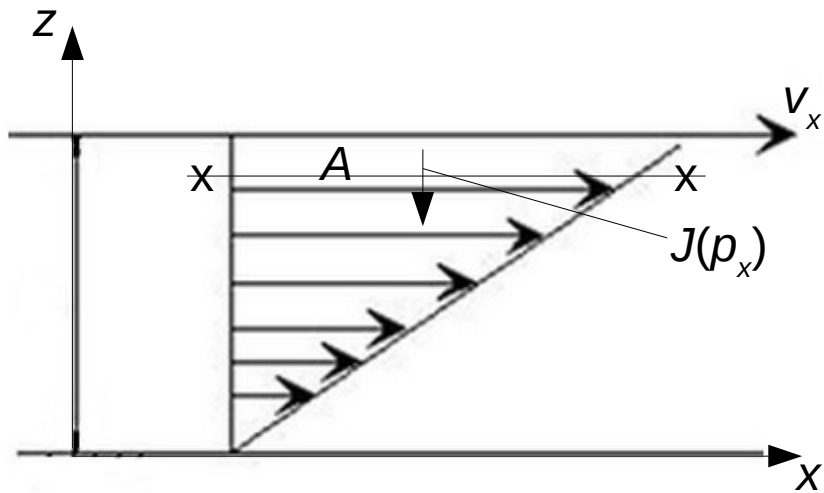
ocorre **transferência** de **momento linear**.

Exemplo: uma corrente laminar flui no plano  $xy$  com velocidade  $v_x$  por um fluido inicialmente parado.

=> As camadas em cima e em baixo começam a fluir também.

# Líquidos Moleculares

## Viscosidade



=> Acontece um **fluxo** de **momento**  $p_x$  na direção  $z$  através de planos  $\parallel$  plano  $xy$ :

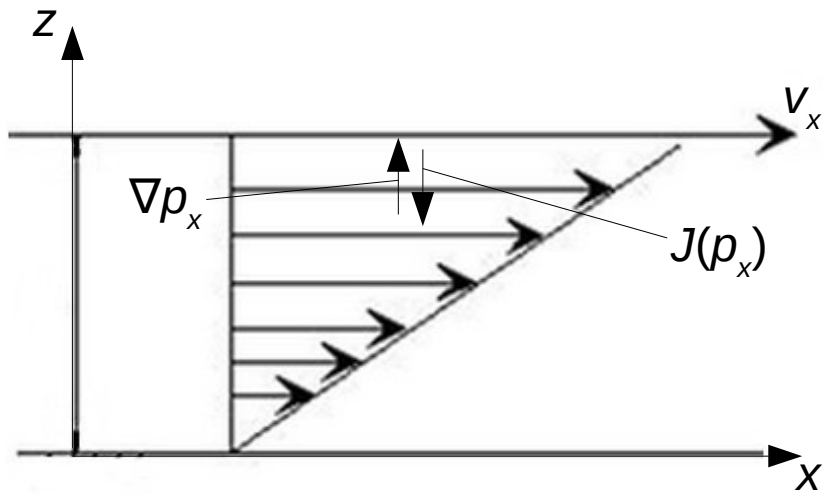
$$J(p_x) = dp_x / dA \cdot dt$$

= transferência de momento  $p_x$  por unidade de tempo e

unidade de área perpendicular à direção da transferência (então à direção  $z$ ).

# Líquidos Moleculares

## Viscosidade



Este fluxo é **proporcional** e na direção oposta ao **gradiente** do **momento**  $p_x$ :

$$J(p_x) = -\text{const.} \cdot dp_x/dz \\ = -\eta \cdot dv_x/dz,$$

onde  $\eta$  é chamado (coeficiente de) **viscosidade**, e é uma **propriedade** do **fluido**.

unidade:  $[\eta] = [Jz/v] = [pz/vAt] = \text{kgmms/smm}^2\text{s} = \text{kg/ms}$

unidade frequentemente usada: 1 P (Poise) = 0.1 kg/ms

# Líquidos Moleculares

## Viscosidade

A viscosidade pode ser entendida como a “capacidade do fluido para a transferência transversal de momento”, ou “a resistência ao cisalhamento” ou “grosseira”.

Pela teoria cinética das partículas pode-se estimar a viscosidade para gases perfeitos, e encontra-se, que  $\eta$  não depende da pressão e é proporcional a  $\sqrt{T}$ .

Para gases, ela é da ordem de  $10^{-5}$  kg/ms.



# Líquidos Moleculares

## Viscosidade

Em líquidos,  $\eta$  prop.  $e^{E_a/RT}$ ,

onde  $E_a$  é a “energia de ativação de viscosidade” da substância (em J/mol), e é comparável à energia média das interações intermoleculares no líquido, e  $R$  é a constante dos gases ideais,  $R = 8.314462$  J/Kmol. Às vezes se usa a energia de ativação por partícula (e não por mol). Neste caso deve-se substituir  $R$  pela constante de Boltzmann,  $k_B$ .

As coeficientes de viscosidade de líquidos são da ordem de 100 vezes maiores que as de gases.

# Líquidos Moleculares

## Viscosidade

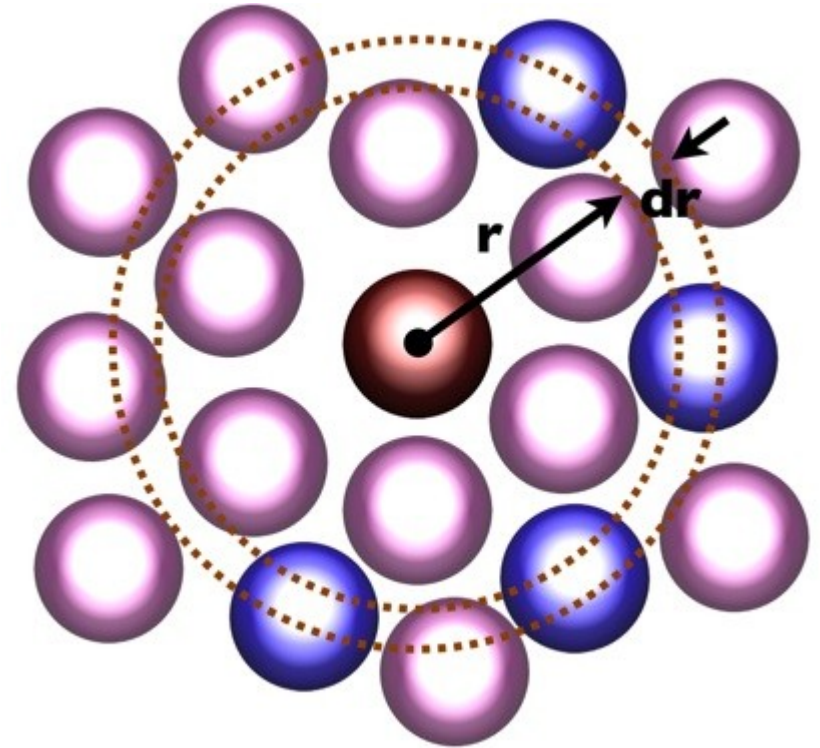
Viscosidade cinemática de alguns líquidos		
LIQUIDO	TEMP. (°C)	VISC. CINEMATICA ( $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s)
Água	10	1,31
Água	20	1,00
Água	40	0,66
Água do mar	5	1,61
Água do mar	15	1,22
Água do mar	25	0,97
Alcool Metílico	20	0,727
Asfalto	120	1600
Azeite	38	43
Benzol	20	0,744
Gasolina	20	0,6
Glicerina	20	1180
Glicerina	40	223
Leite	20	1,13
Óleo de algodão	38	38
Óleo de baleia	38	38
Óleo de linhaça	38	30
Óleo de soja	38	35
Óleo SAE-30	30	130
Óleo SAE-30	40	80
Óleo SAE-90	40	250

# Líquidos Moleculares

## A Função Distribuição Radial

Também pode ser chamada função de correlação de pares.

Descreve, como a **densidade** da **matéria circundante** a uma partícula distinta varia em função da **distância** até esta partícula.



# Líquidos Moleculares

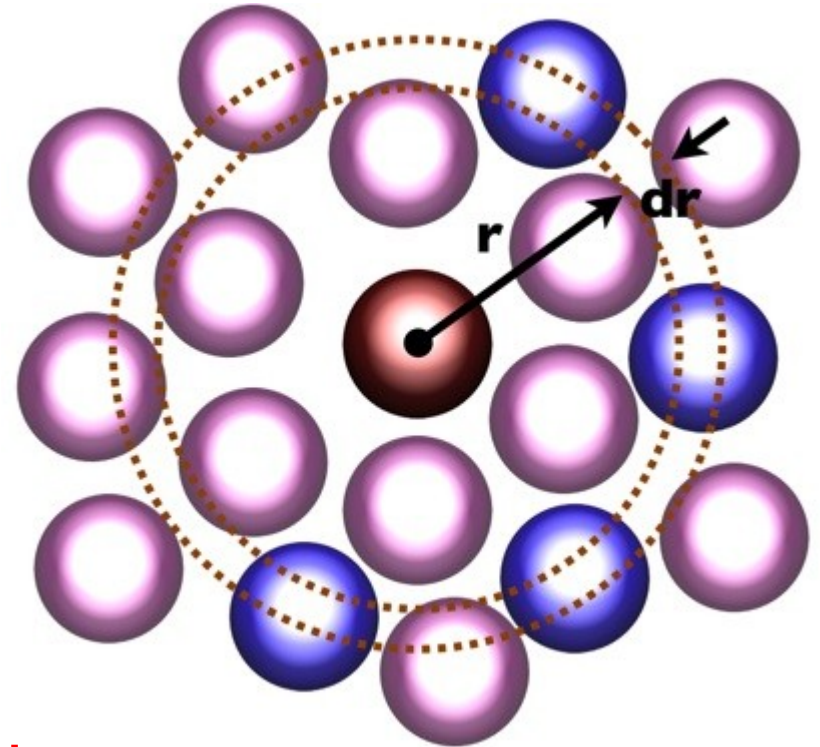
## A Função Distribuição Radial

É calculada da seguinte maneira:

Supondo que a matéria tem densidade de partículas  $\rho = N/V$ .

**Contamos** a partir de uma das partículas o **número** de **outras partículas** numa casca entre as distâncias  $r$  e  $r+dr$  e **dividimos** este número pelo **número esperado** na casca para uma **distribuição aleatória** de partículas com densidade de partículas  $\rho$ ,  $4\pi r^2\rho dr$ .

Esta função mediamos sobre todas as partículas e o tempo.

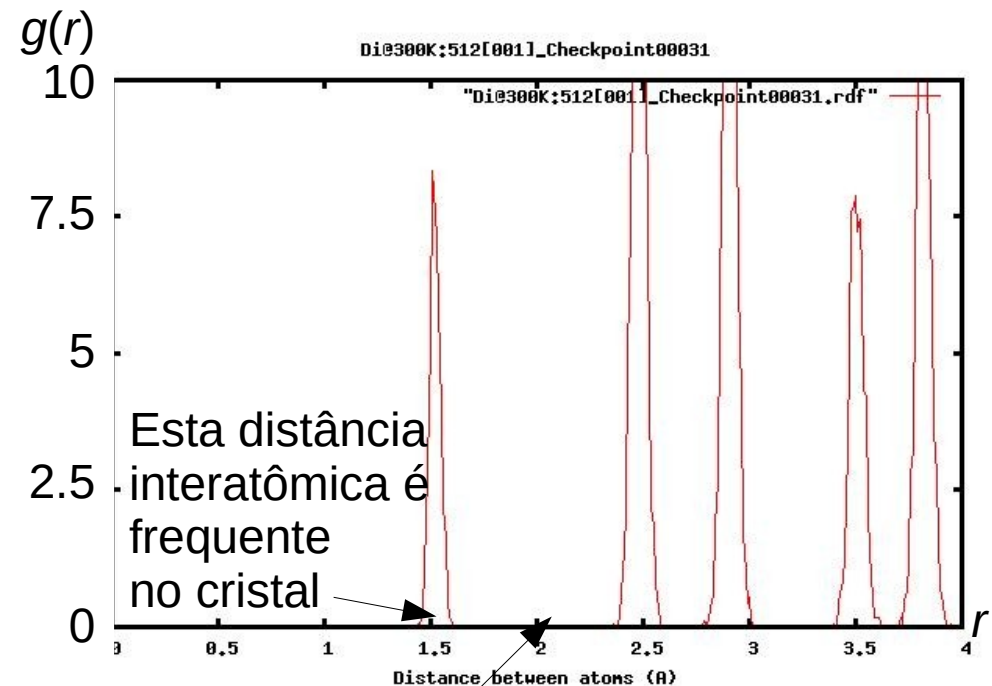


# Líquidos Moleculares

## A Função Distribuição Radial

A função distribuição radial  $g(r)$  quantifica, então, o **número de pares de partículas** encontrados na **distância  $r$**  uma da outra **em relação** ao **número** que teria para uma **distribuição aleatória** com a mesma densidade.

=> Para uma **estrutura cristalina** de partículas,  $g(r)$  tem **picos estreitos**, já que nesta estrutura, há **muitos pares de partículas** com a **mesma distância**.



Esta distância interatômica não ocorre no cristal

# Líquidos Moleculares

## A Função Distribuição Radial

Para **gases** e **líquidos** esperamos que, para distâncias curtas, há uma **correlação** entre  $g(r)$  e a **energia potencial intermolecular**, tal que  $g(r)$  é **grande** ( $> 1$ ) para distâncias intermoleculares frequentes: aquelas, para aquelas  $V(r)$  é **negativo**, e **pequena** ( $< 1$ ) para  $V(r) > 0$ .

esta correlação deve ser mais fraca para altas temperaturas, já que os movimentos aleatórias das moléculas aumentam.

$$\text{Vale } g(r) = e^{-V(r)/kT}$$

Para **distâncias longas** esperamos que  $g(r)$  tenda a **1**, já que **não** deve haver **correlações** a **longa distância** em **gases** e **líquidos**.

# Líquidos Moleculares

## A Função Distribuição Radial

Exemplos:

Para um líquido hipotético **sem interação intermolecular**,  $V(r) = 0$ , a **distribuição** de partículas é **totalmente aleatória**, incl. distâncias interatômicas arbitrariamente pequenas devem ocorrer.

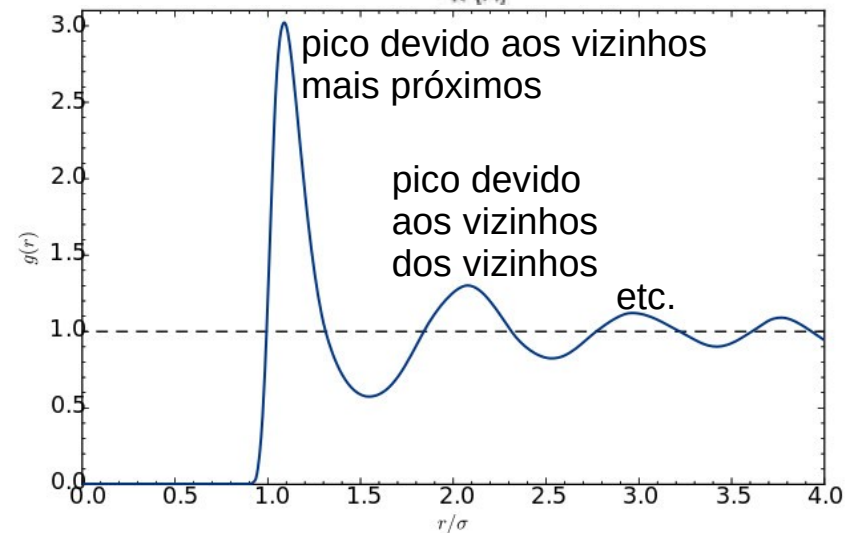
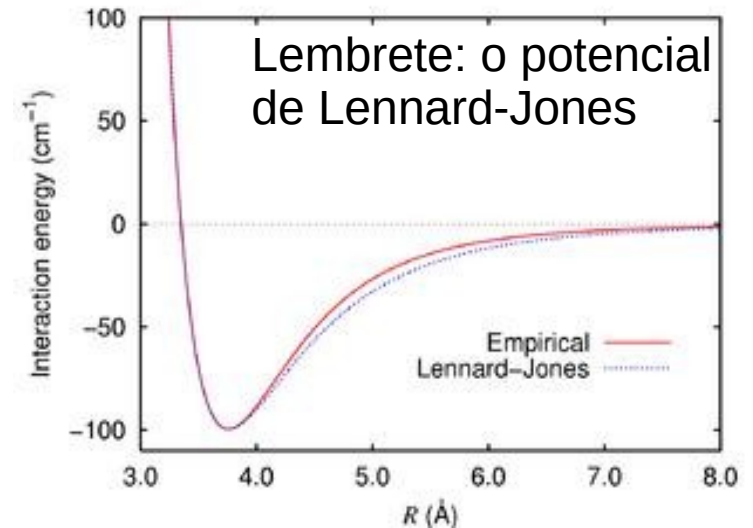
$\Rightarrow g(r) = 1$  para todos os valores de  $r$ ,

em concordância com  $g(r) = e^{-V(r)/kT}$ .

# Líquidos Moleculares

## A Função Distribuição Radial

Para um **líquido** mais **realista**, onde o potencial das interações é parecido com um **potencial Lennard-Jones**, esperamos que  $g(r)$  é **nulo** para **distâncias menores** que o **diâmetro** das **moléculas** (elas não podem se sobrepor), tenha um **máximo** para a distância correspondendo ao **mínimo** de  $V_{LJ}(r)$ , e tenda a **1** para grandes  $r$ .



A função distribuição radial para o potencial de Lennard-Jones





Universidade Federal do ABC

# Interações Atômicas e Moleculares

## FIM PRA HOJE

