

TRATAMENTO DE UM MODELO PARA LÍQUIDOS POLARES

Tese de Mestrado

EDGARD PEDREIRA DE CERQUEIRA NETO

TRATAMENTO DE UM MODELO PARA LÍQUIDOS POLARES

TESE DE MESTRADO

defendida por

EDGARD PEDREIRA DE CERQUEIRA NETO

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: *Prof. Augusto Araújo Lopes Zamith*

em

26 de novembro de 1973

perante a banca integrada pelos senhores professores

Augusto Araújo Lopes Zamith
Prof. Catedrático da E.N.Q. da U.F.R.J.

Jacques Abulafia Danon
Prof. Titular do C.B.P.F.

Ramiro Porto Alegre Muniz
Prof. Adjunto do C.B.P.F.

Giulio Massarani
Prof. Titular da COPPE/UFRJ

Afonso Carlos Seabra da Silva Telles
Prof. Titular da COPPE/UFRJ

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

TRATAMENTO DE UM MODELO PARA LÍQUIDOS POLARES

EDGARD PEDREIRA DE CERQUEIRA NETO

TESTE DE MESTRADO

Sob a orientação do professor

AUGUSTO ZÁMITH

AGRADECIMENTOS

*Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, na
pessoa do meu orientador professor Augusto Zamith pelo horizonte
de ensino e pesquisa que me proporcionou.*

*Ao Exército Brasileiro na pessoa do Exm^o Sr Gene
ral de Divisão José Alves Martins pelo apoio recebido, sem o
qual este trabalho teria se tornado improvável.*

R E S U M O

Um modelo para líquidos polares é proposto com objetivo de calcular suas propriedades termodinâmicas. Preliminarmente de maneira resumida o estado atual do tratamento pela Mecânica Estatística é descrito. O trabalho desenvolveu-se com base na interação dipolo-dipolo para um par de moléculas polares. Utilizou-se a função de partição relativa a essa interação, a fim de possibilitar a utilização dos métodos da Mecânica Estatística. Esses métodos levam então às propriedades termodinâmicas ao líquido polar para o modelo estabelecido.

O cotejo dos resultados determinados com os resultados experimentais não é em geral satisfatório, o que, aliás, era de se esperar dada a dificuldade decorrente do tratamento pela Mecânica Estatística dos líquidos polares. Entretanto, como resultado da teoria elaborada apareceu um parâmetro λ cujo valor convenientemente escolhido permite um razoável acordo com os dados experimentais.

C O N T E O D O

AGRADECIMENTOS

RESUMO

1. INTRODUÇÃO

- 1.1 - Evolução sumária das teorias sobre o estado líquido ;
- 1.2 - Classificação dos líquidos para estudo ;
- 1.3 - Funções de distribuição de probabilidade ;
- 1.4 - Propriedades termodinâmicas do sistema.

2. ESTABELECIMENTO DO MODELO

3. TRATAMENTO DO MODELO

- 3.1 - Introdução ;
- 3.2 - A função potencial elétrico de um dipolo não ideal ;
- 3.3 - Campo elétrico devido a distribuição de cargas do dipolo não ideal tomado como dipolo base ;
- 3.4 - Energia potencial de interação dipolo-dipolo instantânea ;
- 3.5 - Valor médio consideradas todas as orientações γ entre os dipolos ;
- 3.6 - Valor médio consideradas as aproximações θ e ϕ ;
- 3.7 - Estabelecimento da função de partição canônica individual relativa a contribuição do potencial de interação ;
- 3.8 - Estabelecimento da função canônica para os n sub-sistemas ;

3.9 - Estabelecimento das propriedades termodinâmicas relativas a função de partição canônica $Q(N, V, T)$:

3.9.1 - Cálculo da energia interna ;

3.9.2 - Cálculo da pressão ;

3.9.3 - Cálculo da entalpia ;

3.9.4 - Cálculo da entropia ;

3.9.5 - Cálculo da energia livre de Gibbs ;

3.9.6 - Cálculo da energia livre de Helmholtz.

3.10 - Valor global das propriedades termodinâmicas :

3.10.1- Energia interna total ;

3.10.2- Entalpia total.

3.11 - Expressões finais representativas do modelo proposto.

3.12 - Comparação com resultados experimentais.

4. CONCLUSÕES

ANEXOS

I. DIPOLOS ELÉTRICOS.

A. Noções fundamentais ;

B. Cálculo da polarizabilidade eletrônica.

II. POTENCIAIS DE DIPOLOS ELÉTRICOS SOB A FORMA DE POLINÔMIOS DE LÈGÈNDRE

- III. ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO INSTANTÂNEA
- IV. VALOR MÉDIO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONSIDERADAS TODAS AS ORIENTAÇÕES γ ENTRE OS DIPOLOS
- V. VALOR MÉDIO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONSIDERADOS OS ÂNGULOS DE APRÓXIMAÇÃO θ e ϕ .

SÍMBOLOS IMPORTANTES

BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUÇÃO

1.1 - EVOLUÇÃO SUMÁRIA DAS TEORIAS SOBRE ESTADO LÍQUIDO¹

O desenvolvimento de uma teoria sobre o estado líquido da matéria constitui-se num dos importantes problemas da física de nossos tempos. Apesar do grande atraso que sofreu, em relação as teorias que estudam os demais estados de agregação, alguns progressos vem sendo realizados em líquidos cujas moléculas possuem simetria esférica, i. e., líquidos simples.

Segundo Fisher¹⁴ as características do estado líquido: a forte interação das partículas e a grande desordem que caracteriza seu estudo, causam graves transtornos para a solução exata dos problemas. Para os líquidos nenhum modelo existe que possa com segurança ser considerado aproximação de ordem zero na construção de uma teoria. Já nos gases e sólidos temos o recurso de contar com os casos limites de um gas ideal e de um cristal ideal. Para esses casos, respectivamente, temos uma diluição infinita e completa desordem (gases), e estando de completa ordenação de partículas em altas densidades (cristais).

As primeiras tentativas de estudar o estado líquido, quantitativamente, tratam-no como sendo contínuo. Neste caso estão incluídas a hidrodinâmica e elasticidade, onde os no

mes de Newton, Euler, Bernoulli, e outros se destacam. Laplace tomando como hipótese que a atração entre duas moléculas é desprezível além de um certo intervalo, obteve valores para o calor latente de vaporização, e para a tensão superficial como integrais que envolviam uma função interação entre as moléculas. Esse tratamento dos líquidos segundo uma interação entre suas moléculas foi, sem dúvida, a primeira tentativa bem sucedida para melhorar o tratamento contínuo até então estabelecido. Ficava então caracterizada a região de influência de uma molécula.

Em 1850 Berthelot estabeleceu, experimentalmente, que nos líquidos as tensões são finitas. Estava alcançado o conceito de que as moléculas eram aproximadamente impenetráveis, e que em consequência um par não era capaz de se aproximar além de uma certa distância mínima, denominada diâmetro efetivo, e que para os demais afastamentos havia uma força de atração entre as moléculas constituintes do par. Atingiu assim a teoria dos líquidos o estágio de problema fundamental qual seja o de relacionar as propriedades da matéria num todo, com funções que descrevem as interações de moléculas individuais entre si.

Face as teorias científicas gerais que se sucediam a teoria cinética dos gases e a mecânica estatística atingiram um alto grau de importância. A primeira emitindo conceitos como o

de que uma molécula típica de um gas gasta a maior parte de seu tempo, em deslocamentos livres entre colisões, em oposição a um sólido cristalino onde uma molécula típica, raramente, se desloca de um ponto da rede para outro. Para as moléculas dos gases a interação principal é através de colisões de dois corpos, ao passo que para as moléculas dos sólidos cristalinos a interação se faz com um grande número de vizinhos. A segunda, mecânica estatística, utilizando a estrutura periódica para a rede cristalina, simplificou o problema matemático de descrever sólidos, e projetou nomes como os de Debye e Born.

Os líquidos ocupavam uma posição intermediária entre gases e cristais, encarada não somente do ponto de vista estrutural e de interação intermolecular, quanto também do ponto de vista de movimento térmico de duas moléculas. Num líquido nenhuma estrutura cristalina existia, e uma molécula podia mudar sua posição relativa com grande velocidade, sempre interagindo com um grande número de outras. Assim a teoria cinética dos gases e suas simplificações falhavam na tentativa de descrição dos líquidos. A mecânica estatística, por outro lado possibilitava que fossem desenvolvidas teorias satisfatórias.

Depois que os métodos experimentais dos raios-X foram empregados no descobrimento da estrutura dos sólidos cristalinos nada mais lógico era do que tentar empregá-los no estudo dos líquidos. A aplicação das técnicas de "Scattering" de raios

4

O estudo das estruturas líquidas remonta aos trabalhos de Debye² e Ehrenfest³ que mostraram não ser a periodicidade da rede cristalina necessária para a produção de efeitos de difração. Em continuidade Debye⁴ introduziu o conceito de uma função probabilidade para a distribuição de distâncias intermoleculares. Zernike e Prins⁵ mostraram como a função probabilidade de Debye se relacionava a física de "Scattering" através da possibilidade de determinação da função a partir de redes de difração pela aplicação do teorema integral de Fourier. Atualmente as medidas da difração de raios-X tem sido executadas num grande número de líquidos e metais líquidos. Sumários destes resultados podem ser encontrados no trabalho de Furukawa⁶ e Kruh⁷, enquanto que sumário das técnicas de tratamento de dados no livro de Randall⁸.

De este modo tornava-se claro através de técnicas de raios-X que alguns traços de estrutura cristalina de um sólido existiam nos líquidos, e que a forma natural de descrever a estrutura de um líquido simples era por meio da função de distribuição de probabilidade, esquematizada na Figura 1.1.

A partir de Van der Waals em 1873 até aproximadamente 1930, pouco progresso foi feito, até que o trabalho pioneiro de Kirkwood⁹ surgiu. Tratou de mecânica estatística de misturas de fluidos. Neste trabalho expressões para os potenciais quânticos

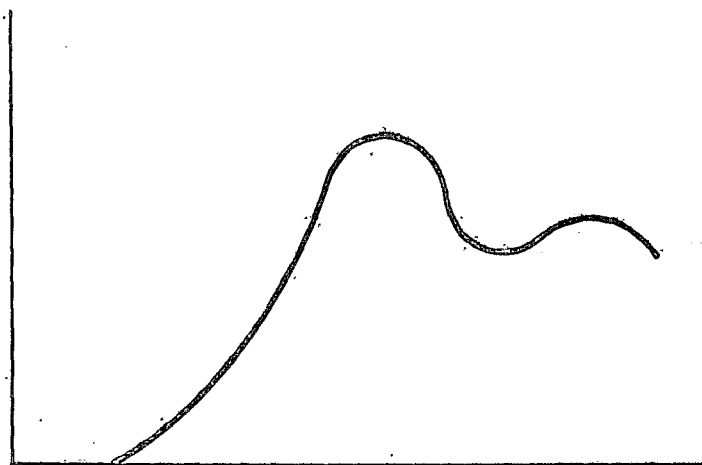


Fig. 1.1 – Variação com a distância de $g(r)$,
função de distribuição radial

dos componentes de misturas gasosas e soluções líquidas foram obtidas em função de integrais relativamente simples nos espaços configurativos de pares de moléculas. Investigou funções de distribuição de pares,¹¹ que apareciam nessas integrais, em sua dependência quanto a composição e densidade do fluido. Discutiu a equação de estado de uma mistura de gases reais,¹¹ e calculou a função de distribuição de pares moleculares aproximada,¹¹ típica de fluidos densos.

Assim a física do estado líquido, pouco a pouco, reunindo trabalhos teóricos, como o de Kirkwood,¹ e experimentais na técnica de raios-X e "Scattering" de neutrons,¹ tinha suas primeiras bases para desenvolvimento.

A grande arrancada para a física do estado líquido foi dada em 1957 quando Alder e Wainwright¹⁰ resolveram, efetivamente, as equações do movimento de um modelo que se chamou "gas de esferas rígidas", e Wood e Jacobson¹¹ estudaram através dos processos Monte Carlo configurações de esferas rígidas.

Após 1957, segundo Temperley, as comparações entre esses estudos do gas de esfera rígida e estudos aproximados anteriores do mesmo modelo, por Kirkwood e seus colaboradores; e por Born e Green, foram bastante esclarecedores. Kirkwood e Monroe predisseram que uma configuração ordenada apareceria se um con-

junto de esferas rígidas fosse comprimido a cerca de 1,5 vezes do seu volume bem ajustado, e esta predição teve sua confirmação através de cálculos de computador. Controvérsias surgem se a validade das aproximações realizadas por Kirkwood-Born-Green¹¹, é para baixas densidades somente, ou em altas densidades também.

Anos mais tarde, cálculos de máquina foram empregados a outros modelos, como o da interação de Lennard-Jones. O estudo de transição de fase para o modelo de esfera rígida foi amplamente discutido e desenvolvido. A experiência no estudo de transições de fase mostram que uma aproximação inadequada conduz a predições incorretas, qualitativamente, das propriedades de um modelo na região de transição, e em alguns casos, predizem uma transição que não existe. Atualmente aceita-se que a transição de esfera rígida tenha um caráter geométrico.

Em 1958 Percus e Yevick introduziram uma equação que deu novo enfoque ao problema da equação integral, desenvolvido por Kirkwood. Ao invés de tentar uma expansão em série partindo do gas perfeito afirmaram que próximo a curva de solidificação, o espectro de Debye de um líquido não pode diferir muito do de um sólido. Em consequência propõe forma de calcular estas diferenças como função de densidade.

Assim as equações de Kirkwood-Born-Green juntamente

com a de Percus-Yevick fazem com que na prática possamos executar testes sobre a praticabilidade das funções de interações reais. As anteriores deduzidas antes de 1957 não nos possibilitavam essa valiosa conclusão.

Nos últimos anos a física do estado líquido tem evoluído das equações integrais, que estavam disponíveis para resultados sobre ordem de grandeza, no sentido de outras equações integrais que dão resultados dignos de confiança, cujos erros podem ser estimados.

Em muitos casos a função de distribuição de probabilidade que descreve a variável aleatória interação entre partículas pode relacionar-se a essa variável com uma incerteza menor que a do nosso conhecimento da função,¹¹ ou mesmo do potencial de interação. Os trabalhos mais importantes tem se desenvolvido no campo dos líquidos simples, ou seja líquidos cujas moléculas apresentam simetria esférica. Segundo Temperley,¹¹ antes que as teorias de equilíbrio sobre líquidos simples atinjam um grau satisfatório, não devemos esperar muito de teorias desenvolvidas para outros modelos de líquidos como os de líquidos de moléculas polares,¹² de misturas de líquidos e soluções e gases, entre outros. Porém, alguns trabalhos relevantes tem aparecido sobre líquidos polares entre eles o de Wertheim^{1,2}, onde se resolve o modelo esférico médio para fluídos de esferas rígidas com momen

tos dipolos elétricos permanentes.

Concluindo podemos dizer que a grande dificuldade que existe para o desenvolvimento satisfatório da física do estado líquido não é o problema físico em si, mas o problema matemático. Este problema tem até hoje dificultado o confronto de resultados teóricos e práticos que possam garantir a veracidade de uma teoria. Contudo com o advento tecnológico-científico de novas possibilidades materiais de cálculo, em breve a física dos líquidos recuperará o tempo perdido em relação aos demais estados de agregação da matéria.

1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS LÍQUIDOS PARA ESTUDO

Os problemas que surgem na teoria do estado líquido para descrever e explicar a estrutura e propriedades físicas de líquidos reais são, matematicamente, bastante complexos, e até hoje não tiveram solução satisfatória. O objetivo principal de uma teoria deve ser descrever e explicar as propriedades dos líquidos em toda a faixa de sua existência, quer seja próximo da transição para o estado gasoso, quer seja para o estado sólido. A estrutura e propriedades físicas dos líquidos reais dependem em grande parte da individualidade química das partículas compo

nentes, e do caráter e intensidade das forças que atuam entre essas partículas. Assim, em vários tipos de líquidos, estrutura e propriedades físicas são diferentes. Qualquer teoria que tenha a pretensão de ser completa deve levar isto em consideração, e assim o conteúdo detalhado da teoria deve em muitos aspectos ser diferente para diferentes tipos de líquidos.

Quando os estudos sobre o estado sólido começaram a ser publicados o objeto principal desses estudos era o estudo de cristais sob um aspecto geral. Hoje em dia não se pode mais deixar de considerar uma classificação dos cristais quanto ao tipo de ligação das partículas constituintes. Portanto, só no domínio de cada um desses grupos de sólidos é possível dar uma descrição detalhada, e explicação molecular das propriedades físicas dos corpos cristalinos reais. Com os líquidos, de um modo análogo, o mesmo deve acontecer. Devem ter subdivisões quanto aos tipos de ligação de seus átomos. Porém, por enquanto estas subdivisões não se tornaram completamente definidas, e podemos dizer que estamos saindo da fase de estudar os líquidos de uma forma geral para estudá-los como dois grupos distintos: líquidos simples e complexos.

Esta divisão dos líquidos para estudo se prende ao fato de que, atualmente podemos individualizar uma classe de líquidos que possui bastante dados experimentais comprovadores de

estudos teóricos. Esses são os que acima especificamos como líquidos simples.

Os líquidos simples são aqueles onde as partículas constituintes possuem simetria esférica com interações do tipo Van der Waals insaturadas e não direcionais. Nesta classe estão os gases nobres, e algumas moléculas poliatômicas, como o tetracloreto de carbono e benzeno.

Os demais líquidos que não se enquadram nesta classe são ditos complexos, até que se avolumem os dados experimentais que permitam individualizá-los, como classe distinta. Os metais líquidos tem assumido grande importância, e do ponto de vista estrutural são considerados como líquidos simples. Isto se deve, porque a ligação metálica causada pelos elétrons livres, do mesmo modo que a ligação de Van der Waals, é insaturada e não direcional, com ions metálicos esfericamente simétricos, portadores de estrutura eletrônica análoga e dos gases nobres.

Como líquidos complexos, então, podemos classificar aqueles onde suas partículas não possuem simetria esférica, com interações saturadas e direcionais. Assim temos os líquidos polares e as misturas líquidas. Destes líquidos o mais conhecido é a água por sua importância vital para o ser humano. Na água

as ligações de hidrogênio entre as moléculas desempenha um papel relevante na força de coesão de suas moléculas.

1.3 - FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE

Consideremos um sistema com um grande número de "N" partículas idênticas, quer sejam átomos ou moléculas, que estão interagindo entre si num volume "V", em equilíbrio a temperatura "T". O movimento efetivo das partículas individuais, e portanto todas as propriedades estatísticas do sistema global devem ser determinadas pelas leis da mecânica quântica. Todavia, segundo Fisher¹⁴ se excluirmos o caso da baixa temperatura, muitas propriedades podem ser descritas de uma forma clássica. Isto se consegue pela introdução de uma precisão maior nas constantes que ocorrem na teoria.

Como estamos tratando de um modelo probabilístico onde as condições de experimentação determinam, somente, o comportamento probabilístico do resultado observável, podemos dizer que as considerações físicas empregadas servem para especificar uma distribuição de probabilidade. Portanto vamos resumir, para o conjunto canônico escolhido para estudo, as considerações relevantes sobre estas funções de distribuição de probabilidade. Inicialmente faremos considerações sobre funções de distribuição

de probabilidade para líquidos simples, função única de variável linear, e a seguir generalizaremos para líquidos complexos, função de variável linear e angular.

As funções de distribuição definidas abaixo expressam a probabilidade de observar diferentes configurações de conjuntos de "n" moléculas tiradas do número total "N". Estas funções são úteis em mecânica estatística, porque todas as funções termodinâmicas do sistema podem ser expressas em termos de funções de distribuição relativamente simples para o caso de interações entre duas partículas.

Suponhamos, como pode ser feito para líquidos simples que na configuração do sistema $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n$ a energia potencial do sistema seja dada pela soma de pares de energias de interação, dada por

$$U(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \sum_{1 < i < j < N} U(x_{i,j}) \quad (1.1)$$

A probabilidade que a partícula "1" esteja em $d\vec{x}_1$, em \vec{x}_1 , "2" em $d\vec{x}_2$ em \vec{x}_2 , ..., e N em $d\vec{x}_n$ em \vec{x}_n será

$$P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n = \frac{\exp(-\beta U) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n}{Z} \quad (1.2)$$

onde

$$Z = \int \dots \int_V \exp(-\beta U) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n \quad (1.3)$$

\bar{e} a integral de configuração do sistema de partículas e $\beta = (kT)^{-1}$ o produto da constante de Boltzmann $k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ pela temperatura Kelvin T .

A probabilidade $P^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_1 d\vec{x}_n$ que "1" seja observada em $d\vec{x}_1$, em \vec{x}_1 , "2" em $d\vec{x}_2$, em \vec{x}_2 , ... "n" em $d\vec{x}_n$, em \vec{x}_n , sem contar com a configuração das $N - n$ partículas restantes, \bar{e} a soma de todas as probabilidades (1.2) consistente com a configuração especificada das partículas de "1" a "n". Isto \bar{e}

$$P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{\int \dots \int_V \exp(-\beta U) d\vec{x}_{n+1} \dots d\vec{x}_N}{Z} \quad (1.4)$$

onde

$$\int \dots \int_V P^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n = 1 \quad (1.5)$$

Vamos definir agora a função $\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)$ por

$$\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \binom{N}{n} P^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad (1.6)$$

Assim $\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n$ é a probabilidade que, se a configuração do sistema de "N" partículas for observada, uma partícula, não necessariamente, a partícula "i" seja encontrada no elemento de volume $d\vec{x}_1$, em \vec{x}_1 , uma segunda em $d\vec{x}_2$, em \vec{x}_2 , ..., e outra em $d\vec{x}_n$ em \vec{x}_n . Isto se dá porque existem "N" escolhas para a primeira partícula em $d\vec{x}_1$, N-1 escolhas para a partícula em $d\vec{x}_2$, ..., e N-n+1 para $d\vec{x}_n$, ou um total de

$$\binom{N}{n} = N(N-1) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.7)$$

Notamos que

$$\int \dots \int_V \rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n = \binom{N}{n} \quad (1.8)$$

As funções P e ρ são mais conhecidas como funções de distribuição específicas e genéricas, respectivamente.

Um desdobramento das funções de distribuição de probabilidade genéricas $\rho^{(n)}$ para $n = 1$ e 2 nos mostraria que :

- a) $\rho^{(1)}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1$, é a probabilidade que uma das partículas do sistema esteja em $d\vec{x}_1$, em \vec{x}_1 , quando a configuração do sistema é observada. A integral desta função nos dará

$$\frac{1}{V} \int_V \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.9)$$

pois que num fluido $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ é independente de \vec{r}_1 , já que todos os pontos, são equivalentes. Deste modo, exceto para uma região próxima das paredes do recipiente, onde $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ não é independente de \vec{r}_1 , em todos os demais $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ é exatamente a densidade de partículas microscópica

- b) $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2$ é a probabilidade de que uma partícula do sistema seja encontrada em $d\vec{r}_1$ em \vec{r}_1 e outra em $d\vec{r}_2$ em \vec{r}_2 , se a configuração do sistema é observada. Num fluido $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ depende exclusivamente de $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, e assim

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}) \quad (1.10)$$

$$\iint \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int_V \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = N(N-1) \quad (1.11)$$

Observemos que se a probabilidade da partícula "1" estar em $d\vec{r}_1$ em \vec{r}_1 é independente da probabilidade da partícula "2" estar em $d\vec{r}_2$ em \vec{r}_2 , ..., independente da probabilidade da partícula "n" estar em $d\vec{r}_n$ então

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = P^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \dots P^{(1)}(\vec{r}_n) d\vec{r}_n \quad (1.12)$$

De forma análoga

$$\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n = \rho^{(1)}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \dots \rho^{(1)}(\vec{x}_n) d\vec{x}_n \quad (1.13)$$

Porém se as "N" probabilidades acima não são independentes, devemos introduzir uma função correlação que representará o fator pelo qual $\rho^{(n)}$ ou $\rho^{(n)}$ se desvia do valor independente dado. Assim para $\rho^{(n)}$ associamos uma função $c^{(n)}$, e para $\rho^{(n)}$ uma função $g^{(n)}$. Desta forma (1.12) e (1.13) seriam reescritas como

$$\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \rho^{(1)}(\vec{x}_1) \dots \rho^{(1)}(\vec{x}_n) c^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad (1.14)$$

$$\rho^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \rho^{(1)}(\vec{x}_1) \dots \rho^{(1)}(\vec{x}_n) g^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad (1.15)$$

As duas funções correlações estão relacionadas por

$$g^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{N!}{N^n (N-n)!} c^{(n)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad (1.16)$$

$$= c^{(n)} \left[1 - \frac{n(n-1)}{2N} + \dots \right] \quad (1.17)$$

$$= c^{(n)} \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \quad (1.18)$$

Para um fluido a função $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ tem as seguintes propriedades:

(1) A definição (1.15) se simplifica para

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(n)} g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.19)$$

(2)

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(n)} \frac{1}{N} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z} \quad (1.20)$$

(3) A equação de normalização para $g^{(n)}$ é

$$\frac{1}{V^n} \int \dots \int g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{1}{N^n} \binom{N}{n} \quad (1.21)$$

$$= 1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (1.22)$$

(4) A função correlação de pares $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tem as seguintes propriedades:

$$(4.1) \quad g^{(2)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2) = g^{(2)}(\vec{r}_{12}) ; \quad (1.23)$$

$$(4.2) \quad \frac{1}{V} \int_V g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = 1 - \frac{1}{N} \quad (1.24)$$

(4.3) é a função de distribuição radial $g(\vec{r}_{12})$ obtida experimentalmente de "scattering" de raios - X.

Até agora consideramos apenas o caso onde a variável aleatória cuja distribuição de probabilidade estudávamos era " \vec{r} ", caso típico dos líquidos simples onde temos simetria esférica. Para os líquidos polares como não há simetria esférica temos de levar em conta também um conjunto de coordenadas w_i que determinam a orientação da partícula, segundo um referencial estabelecido. Designaremos o elemento de volume no espaço das variáveis angulares por " dw ", e Ω será o volume total deste espaço para uma partícula.

Teremos portanto um problema estatístico de variáveis aleatórias de duas ou mais dimensões. Desta forma as expressões desde [1 - 1] até [1 - 24] devem ser reescritas, a fim de levar em conta mais esta dependência funcional. Assim estendendo a definição de funções correlação para incluir as novas variáveis w_i temos da equação:

$$(1.1) \quad U(\vec{r}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{w}_N) = \sum_{1 < i < j < N} u(\vec{r}_{ij}, \vec{w}_{ij}) + \sum_{1 < i < N} \phi(\vec{r}_i, \vec{w}_i) \quad (1.25)$$

onde u é a energia potencial entre um par de moléculas, e ϕ é a energia potencial de uma partícula num campo externo, se existir.

$$\begin{aligned}
 (1,2) \quad P^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{w}_N) d\vec{r}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{w}_N &= \\
 &= \frac{\exp(-\beta U) d\vec{r}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{w}_N}{Z} \quad (1,26)
 \end{aligned}$$

exprime a probabilidade que a partícula "1" esteja em $d\vec{r}_1$, em \vec{r}_1 com a orientação \vec{w}_1, \dots , a partícula "N" em $d\vec{r}_N$ em \vec{r}_N com a orientação \vec{w}_N , quando se observa a configuração do sistema.

$$(1,3) \quad Z = \int_V \dots \int_W \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{w}_N \quad (1,27)$$

é a integral de configuração do sistema de partículas.

$$\begin{aligned}
 (1,4) \quad P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{w}_N) &= \\
 &= \frac{\int_V \dots \int_W \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_{n+1} d\vec{w}_{n+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{w}_N}{Z} \quad (1,28)
 \end{aligned}$$

exprime a probabilidade que a partícula "1" seja observada em $d\vec{r}_1$ em \vec{r}_1 com a orientação \vec{w}_1, \dots , n seja observada em $d\vec{r}_n$ em \vec{r}_n com a orientação \vec{w}_n , sem considerar as $N - n$ partículas restantes. Pelo mesmo raciocínio as demais expressões são reescritas para

$$(1,5) \quad \int_V \dots \int_W \dots \int P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{w}_n) d\vec{r}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{r}_n d\vec{w}_n = 1$$

$$(1-6) \quad \rho^{(n)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{k}_n, \vec{w}_n) = \binom{N}{n} P^{(n)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{k}_n, \vec{w}_n) \quad (1-30)$$

$$(1-7) \quad \int \dots \int \phi \dots \phi \rho^{(n)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{k}_n, \vec{w}_n) d\vec{k}_n d\vec{w}_n = \binom{N}{n} \quad (1-31)$$

$$(1-8) \quad \frac{1}{V} \int \phi \rho^{(1)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1) d\vec{k}_1 d\vec{w}_1 = \rho^{(1)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1) \gamma = \frac{N}{V} = \rho \quad (1-32)$$

$$(1-9) \quad \rho^{(2)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1; \vec{k}_2, \vec{w}_2) = \rho^{(2)}(\vec{k}_{12}, \vec{w}_{12}) \quad (1-33)$$

$$(1-10) \quad \int_{k_1} \int_{k_2} \phi \phi \rho^{(2)}(\vec{k}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{k}_1 d\vec{w}_1 d\vec{k}_2 d\vec{w}_2 = \\ = V \Omega \int \phi \rho^{(2)}(\vec{k}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{k}_{12} d\vec{w}_{12} = N(N-1) \quad (1-34)$$

$$(1-11) \quad P^{(n)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{k}_n, \vec{w}_n) d\vec{k}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{k}_n d\vec{w}_n = \\ = P^{(1)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1) d\vec{k}_1 d\vec{w}_1 \dots P^{(1)}(\vec{k}_n, \vec{w}_n) d\vec{k}_n d\vec{w}_n \quad (1-35)$$

$$(1-12) \quad \rho^{(n)}(\vec{k}_1, \vec{w}_1, \dots, \vec{k}_n, \vec{w}_n) d\vec{k}_1 d\vec{w}_1 \dots d\vec{k}_n d\vec{w}_n =$$

$$= \rho^{(1)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1) d\vec{\kappa}_1 d\vec{w}_1 \dots \rho^{(1)}(\vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) d\vec{\kappa}_n d\vec{w}_n \quad (1-36)$$

$$\begin{aligned} (1-13) \quad P^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) &= \\ &= P^{(1)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1) \dots P^{(1)}(\vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) C^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) \end{aligned} \quad (1-37)$$

$$\begin{aligned} (1-14) \quad \rho^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) &= \\ &= \rho^{(1)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1) \dots \rho^{(1)}(\vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) \end{aligned} \quad (1-38)$$

$$\begin{aligned} (1-15) \quad g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) &= \\ &= \frac{N!}{N^n (N-n)!} C^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) \end{aligned} \quad (1-39)$$

$$(1-16) \quad \rho^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) \quad (1-40)$$

$$(1-17) \quad g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) =$$

$$= \rho^n \Omega^n \frac{\int \dots \int_V \oint \dots \oint_W \exp(-\beta U) d\vec{\kappa}_{n+1} d\vec{w}_{n+1} \dots d\vec{\kappa}_n d\vec{w}_n}{Z} \quad (1-41)$$

$$(1-18) \frac{1}{V^n \Omega^n} \int \dots \int_V \oint \dots \oint_W g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) d\vec{\kappa}_1 d\vec{w}_1 \dots$$

$$\dots d\vec{\kappa}_n d\vec{w}_n = \frac{1}{N^n} \binom{N}{n} \quad (1-42)$$

$$(1-19) g^{(2)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \vec{\kappa}_2, \vec{w}_2) = g^{(2)}(\vec{\kappa}_{12}, \vec{w}_{12}) \quad (1-43)$$

$$(1-20) \frac{1}{V \Omega} \int_V \oint_{W_1} g^{(2)}(\vec{\kappa}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{\kappa}_{12} d\vec{w}_{12} = 1 - \frac{1}{N} \quad (1-44)$$

Podemos acrescentar a estas, a função correlação no espaço das coordenadas

$$g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \dots, \vec{\kappa}_n) = \frac{1}{\Omega^n} \oint \dots \oint_W g^{(n)}(\vec{\kappa}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{\kappa}_n, \vec{w}_n) d\vec{\kappa}_1 d\vec{w}_1 \dots$$

$$\dots d\vec{\kappa}_n d\vec{w}_n \quad (1-45)$$

e a função correlação no espaço das orientações das partículas

$$g^{(n)}(\vec{w}_1, \dots, \vec{w}_n) = \frac{1}{v^n} \int \dots \int_v g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{w}_1; \dots; \vec{r}_n, \vec{w}_n) d\vec{r}_1 d\vec{w}_1 \dots$$

$$\dots d\vec{r}_n d\vec{w}_n \quad (1-46)$$

Temos assim toda a fundamentação estatística básica para descrever líquidos polares.

1.4 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO SISTEMA

O conhecimento da função de distribuição radial, e quando a energia potencial de interação total entre os "N" partículas puder ser escrita sob a forma de pares aditivos de energia nos possibilita escrever para energia interna e pressão de um sistema :

$$E' = N \left[\frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \int_v u_{12}(\vec{r}_{12}) g(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} \right] \quad (1-47)$$

$$p = \rho kT - \frac{1}{2} \rho^2 \int_v ru_{12}(\vec{r}_{12}) g(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1-48)$$

para líquidos simples, onde existe simetria esférica, onde $u'_{12} = \frac{du_{12}}{dr_{12}}$. Para líquidos complexos, em particular líquidos polares temos, que na ausência de campos elétricos aplicados pode -

mos assumir aditividade e considerar:

$$E = N \left[\frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \int_w \int_v u_{12}(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) g(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{r}_{12} d\vec{w}_{12} \right] \quad (1-49)$$

$$p = \rho kT - \frac{1}{2} \rho^2 \int_w \int_v u_{12}(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) g(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{r}_{12} d\vec{w}_{12} \quad (1-50)$$

Talvez a propriedade mais fundamental da função de distribuição de pares está contida na famosa equação de Ornstein Zernike, que apareceu pela primeira vez em 1914 num trabalho sobre opalescência. Ela é válida quer o potencial do líquido seja de pares aditivos ou não, sendo portanto de validade geral. Para os líquidos polares poderíamos escrevê-la como

$$kT \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 1 + \int_w \int_v h(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) d\vec{r}_{12} d\vec{w}_{12} \quad (1-51)$$

onde

$$h(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) = g(\vec{r}_{12}, \vec{w}_{12}) - 1 \quad (1-52)$$

é a função correlação de pares.

O perfeito relacionamento entre função potencial de interação e a função de distribuição fará com que possamos obter

expressões para energia interna e pressão do líquido em função das grandezas que caracterizam o sistema canônico em estudo.

Porém se ao invés disso pudermos determinar a função de partição canônica do sistema de partículas todas as funções termodinâmicas estarão levantadas uma vez que

$$Q(N, V, T) = \sum_j \exp \left[- \beta E_j(N, V) \right]$$

$$A(N, V, T) = - kT \ln Q(N, V, T)$$

$$S(N, V, T) = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} + k \ln Q$$

$$p(N, V, T) = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N}$$

$$E(N, V, T) = - T^2 \left(\frac{\partial A/T}{\partial T} \right)_{V, N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$\mu(N, V, T) = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{\alpha \neq i}} = - kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)$$

exprimem respectivamente, função de partição canônica do sistema, energia livre de Helmholtz, entropia, pressão, energia interna e

potencial químico do componente "i".

Cumpra ressaltar, neste instante, que a escolha para trabalho do conjunto, isotermicamente fechado, foi arbitraria uma vez que por raciocínio simples podemos deduzir as expressões para os microcanônico e grande canônico pelo critério da equivalência dos conjuntos.

2. ESTABELECIMENTO DO MODELO

Na introdução apresentamos uma evolução sumária das teorias sobre o estado líquido. Esta nos possibilitou concluir que líquidos constituídos de moléculas, que não possuem simetria esférica causam uma impossibilidade de cálculo para obtenção de suas propriedades termodinâmicas, uma vez que até o presente não se estabeleceu uma função de distribuição adequada que permitisse o estabelecimento preciso de sua função energia potencial. Além da dependência radial mais uma dependência sobre o ponto de vista de orientação entre as moléculas existe. Neste trabalho não tentaremos instituir uma função de distribuição, mas sim um modelo que possa explicar propriedades termodinâmicas de moléculas de líquidos polares.

As moléculas de líquidos polares interagem entre si e sob o ponto de vista estatístico não podem ser consideradas moléculas independentes. Sabemos que a idealização de indepen

dência não é real, porque se assim fosse não poderíamos ter o equilíbrio térmico no sistema sob consideração.

Nosso modelo reconhece a interação entre as moléculas de líquidos polares, porém admite que as moléculas interagindo duas a duas formam "n" pares de sub-sistemas que interagem entre si através de uma interação desprezável que lhes assegura o equilíbrio térmico molecular.

Assim um conjunto canônico de N dipolos quaisquer de moléculas polares de uma mesma substância, contidos num volume V , a uma temperatura T formam um conjunto canônico de moléculas polares em interação. Nosso modelo substitui este conjunto canônico por outro formado de $n = \frac{N}{2}$ sub-sistemas, contidos no mesmo volume V , a temperatura T , cujos sub-sistemas podem ser considerados independentes e indistinguíveis.

A função de partição canônica de um sub-sistema qualquer será

$$q = \sum_j \exp(-U_j / kT) \quad (2.1)$$

e que nos possibilita escrever a função de partição canônica do conjunto como

$$Q = q^n = \left[\sum_j \exp(-U_j / kT) \right]^n \quad (2.2)$$

Seja "H" a função Hamiltoniana para o sistema macroscópico sob consideração. Esta poderá ser escrita no modelo suposto como uma soma de contribuições independentes de partes, ou seja

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_n \quad (2.3)$$

Desta forma o operador Hamiltoniano será

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n \quad (2.4)$$

e se os auto-valores e auto-funções forem respectivamente E_1, E_2, \dots, E_n e $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ teremos

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n) \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \quad (2.5)$$

$$= (E_1 + E_2 + \dots + E_n) \Psi \quad (2.6)$$

isto é os auto-valores de energia possíveis para o sistema global será a soma dos valores individuais

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (2.7)$$

Desta forma para um sistema de sub-sistemas independentes não precisamos considerar o agregado molecular num todo, o que implicaria num número de coordenadas nunca inferior a 10^{20} e sim as equações separadamente para cada sub-sistema, ou seja para cada par de moléculas. Assim houve uma redução de um proble

ma entre muitos corpos para um problema de dois corpos.

Por outro lado a Hamiltoniana para um sub-sistema qual quer é separável na forma :

$$H = H_{\text{clássica}} + H_{\text{quântica}}$$

onde $H_{\text{clássica}}$ se refere aos graus de liberdade que podem ser tratados classicamente, e $H_{\text{quântica}}$ aos graus de liberdade que podem ser tratados quanticamente. Estaremos restritos aos graus de liberdade que conduzem a um formalismo clássico, ou seja translação e rotação, pois consideraremos os sub-sistemas em seus estados fundamentais vibracionais e eletrônicos.

O conteúdo translacional é composto de uma contribuição cinética e uma contribuição potencial, onde a contribuição cinética vale $3/2 N k T$. O conteúdo rotacional da mesma forma contribui com $3/2 N k T$, onde a rotação do agregado é irrestrita.

Em resumo então nossa atenção estará voltada para determinar a contribuição devido ao potencial de interação entre as moléculas para a energia translacional.

3. TRATAMENTO DO MODELO

3.1 - INTRODUÇÃO

O modelo instituído no item 2 apresenta *n* sub-sistemas independentes, compostos cada um de um par de moléculas de um líquido polar. Estas moléculas interagem desde uma aproximação mínima, compatível com o potencial escolhido, até uma separação máxima infinita quando a interação se anula.

Um dos dipolos no sub-sistema será considerado dipolo-base, e estará contido no eixo *z* do nosso referencial cartesiano. O outro dipolo no sub-sistema será considerado dipolo-campo, e será o dipolo de prova para o cálculo da interação. Desta forma uma vez que tenhamos o potencial escolhido, a partir das considerações do Eletromagnetismo podemos estabelecer uma expressão para a energia potencial de interação instantânea.

Calculados os valores médios segundo os ângulos que definem a orientação de aproximação do dipolo de campo relativa ao dipolo-base chegaremos a uma expressão para a energia potencial de interação no espaço das coordenadas.

Uma vez que as contribuições rotacionais, e translacionais devido a energia cinética molecular são conhecidas instituiremos uma função de partição canônica para determinar a contri

buição translacional devido a energia potencial molecular. Os graus de liberdade vibracionais e eletrônicos não serão considerados já que vamos supor o agregado molecular em seus estados fundamentais vibracionais e eletrônicos.

Levantadas as contribuições para as propriedades termodinâmicas do sistema faremos uma comparação com resultados experimentais tabelados para a função entalpia na temperatura normal de ebulição dos diferentes líquidos sob consideração. Concluiremos deste modo da viabilidade ou não do modelo escolhido.

Todos os desenvolvimentos teóricos justificando as expressões matemáticas estão apresentados no apêndice deste trabalho.

3.2 - A FUNÇÃO POTENCIAL ELÉTRICO DE UM DIPOLO NÃO IDEAL

Seja o eixo dos z de um sistema cartesiano usado para situar uma carga positiva Q^+ afastada s da origem como mostra a Fig. 3.1. O potencial em P devido a essa carga será

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{r^+} \quad (3.1)$$

onde K_e é uma constante de natureza elétrica relacionada ao meio. Em coordenadas polares

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{(s^2 - 2s\kappa \cos\theta + \kappa^2)^{1/2}} \quad (3.2)$$

A situação do ponto P pode ser definida segundo dois casos distintos :

1º caso: Pontos P onde $\kappa > s$

Neste caso

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{\kappa} \left(1 - 2\cos\theta \frac{s}{\kappa} + \frac{s^2}{\kappa^2} \right)^{-1/2} \quad (3.3)$$

que expandida binomialmente nos conduz a :

$$\begin{aligned} \phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{\kappa} & \left[1 + \cos\theta \frac{s}{\kappa} + \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left(\frac{s}{\kappa}\right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{5\cos^2\theta - 3\cos\theta}{2} \left(\frac{s}{\kappa}\right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

que numa série de potências ascendentes de $\frac{s}{\kappa}$ nos dará

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{\kappa} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{s}{\kappa}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \quad (3.4)$$

2º caso: Pontos P onde $\kappa < s$

Segundo um raciocínio análogo, e efetuando um desenvolvimento em potências ascendentes de $\frac{\kappa}{s}$ temos

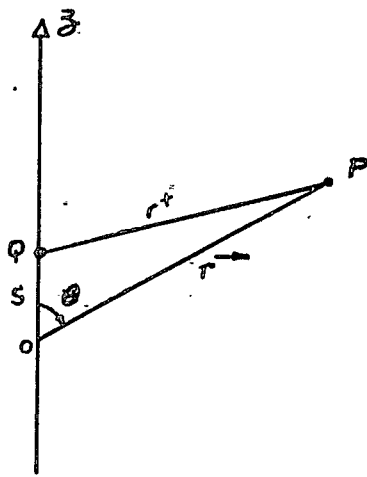


FIG. 3.1 — Carga pontual produzindo potencial ϕ em P .

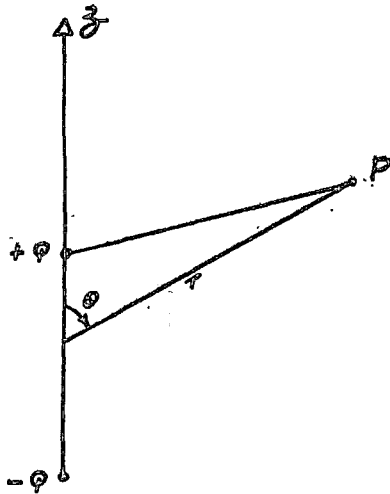


FIG. 3.2 — Dipolo não ideal sobre o eixo z.
dipolo base.

$$\Phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{s} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^\ell P_\ell(\cos \theta) \quad (3.5)$$

Coloquemos agora ainda sobre o eixo dos z uma segunda carga, porém desta feita uma carga negativa Q^- , numa posição simétrica a primeira. Assim definimos um dipolo sobre o eixo dos z que consideraremos como dipolo base, como mostra a Fig. 3.2.

O valor do potencial em P será modificado para

$$\Phi_P = \Phi_P^+ + \Phi_P^- \quad (3.6)$$

e por raciocínio análogo para pontos $r > s$, ao trazermos a segunda carga acrescentamos um termo do tipo

$$\Phi_P^- = -K_e \frac{Q^-}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r}\right)^\ell P_\ell(-\cos \theta) \quad (3.7)$$

Assim

$$\Phi_P = K_e \frac{Q}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r}\right)^\ell \left[P_\ell(\cos \theta) - P_\ell(-\cos \theta) \right] \quad (3.8)$$

representa o potencial em P devido ao dipolo não ideal situado sobre o eixo z , onde Q é qualquer das cargas consideradas em módulo.

Após a substituição por polinômios de Legendre temos

$$\Phi_P = K_e \left(\frac{r}{r^2} \cos \theta + \frac{r s^2}{r^4} \cdot \frac{5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta}{2} + \dots \right) \quad (3.9)$$

onde $\mu = 2Q\delta$.

3.3 - CAMPO ELÉTRICO DEVIDO A DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS DO DIPOLO NÃO IDEAL TOMADO COMO DIPOLO BASE

Considerando o potencial para pontos P satisfazendo a condição de $r > s$, e aplicando os conceitos de eletromagnetismo concluímos que o dipolo base fixo no eixo dos z apresenta no ponto P afastado r da origem um campo elétrico igual a :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= - \vec{\nabla} \phi \\ &= K_e \{ 2\vec{\mu} \cdot \vec{e}_r \left[\frac{1}{r^3} + \frac{\Delta^2}{r^5} (5 \cos^2 \theta - 3) \right] \vec{e}_r + \left| \vec{\mu} \times \vec{e}_r \right| \frac{1}{r^3} + \\ &+ \frac{3\Delta^2}{2r^5} (5 \cos^2 \theta - 1) \vec{e}_\theta \} \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.4 - ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO INSTANTÂNEA

Para discussão de problemas de coesão é útil calcular a energia eletrostática de interação entre duas partículas, i. e., o trabalho necessário para trazer as partículas do infinito até uma dada separação r , sabendo que ambas as partículas têm um momento dipolo permanente μ . Assim

$$w_{21}^* = w_{21} - \alpha_2 E_1^2 \quad (3.12)$$

onde w_{21} é a energia de interação dipolo-dipolo procurada, w_{21} é a energia de interação considerando a molécula transportada não polarizável, α_2 é a polarizabilidade da molécula transportada e E_1 campo elétrico gerado pela distribuição de cargas existente no meio.

Efetuada os cálculos temos

$$u_{21} = w_{21}^* = -K_e \left[\frac{x_1}{r^3} + \frac{x_2 s^2}{r^5} + K_e \alpha \left(\frac{x_3}{r^6} + \frac{x_4 s^2}{r^8} + \frac{x_5 s^4}{r^{10}} \right) \right] \quad (3.13)$$

onde consideramos moléculas da mesma substância, e

$$x_1 = 2(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_n) + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) \left| \mu_1 x \vec{e}_n \right| \quad (3.14)$$

$$x_2 = 2(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_n)(5 \cos^2 \theta - 3) + \frac{3}{2} (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) \left| \vec{\mu}_1 x \vec{e}_n \right| (5 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.15)$$

$$x_3 = 4 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)^2 + \left| \vec{\mu}_1 x \vec{e}_n \right|^2 \quad (3.16)$$

$$x_4 = 8(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)^2 (5 \cos^2 \theta - 3) + 3 \left| \vec{\mu}_1 x \vec{e}_n \right|^2 (5 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
 X_5 = & 4 (\vec{u}_1 \cdot \vec{e}_\kappa)^2 (25 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 9) + \\
 & + \frac{9}{4} [\mu_1 X e_\kappa]^2 (25 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1) \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

3.5 - VALOR MÉDIO CONSIDERADAS TODAS AS ORIENTAÇÕES γ ENTRE OS DIPOLOS

Sendo o valor médio dado para cada termo X_i por

$$\bar{X}_i = \frac{\int X_i d\omega}{\int d\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} X_i d\gamma \quad (3.19)$$

temos para o valor médio da energia de interação dipolo-dipolo instantânea consideradas todas as orientações γ possíveis entre os dipolos

$$\bar{u}_{21}^\gamma = -K_e^2 \left(\frac{X_3}{r^6} + \frac{X_4 r^2}{r^8} + \frac{X_5 r^4}{r^{10}} \right) \quad (3.20)$$

já que X_3 , X_4 e X_5 não são funções de γ .

3.6 - VALOR MÉDIO CONSIDERADAS AS APROXIMAÇÕES θ e ϕ .

Sendo o valor médio dado por $\bar{u}_{21}^\gamma, \theta, \phi$, temos

$$\bar{u}_{21}^{\gamma, \theta, \phi} = \frac{\int \bar{u}_{21}^{\gamma} d\omega}{\int d\omega} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \bar{u}_{21}^{\gamma} \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi} \quad (3.21)$$

temos

$$\bar{u}_{21}^{\gamma, \theta, \phi} = -2K_e^2 \alpha u^2 \left(\frac{1}{\kappa^6} + \frac{2\delta^4}{\kappa^{10}} \right) \quad (3.22)$$

que representa a energia de interação média dipolo-dipolo no espaço das coordenadas.

3.7 - ESTABELECIMENTO DA FUNÇÃO DE PARTIÇÃO CANÔNICA INDIVIDUAL RELATIVA A CONTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO

No conjunto canônico sob consideração, a função canônica individual para um par de moléculas \bar{e}

$$q = \sum_{\gamma} \exp(-u_j / kT) \quad (3.23)$$

onde u_j representa a energia de interação dipolo-dipolo no estado j de energia.

Como trataremos do problema segundo um formalismo clássico vamos supor que a diferença entre dois níveis de energia quaisquer \bar{e} menor que kT o que nos possibilita passar do somatório a integração entre dois estados de energia. Para integrar

seja o número de estados J de energia dado por

$$J = \frac{kT}{du_j} dj$$

Assim

$$\begin{aligned} q &= \int_{j_1}^{j_2} \exp(-u_j / kT) dj \\ &= \int_{u_1}^{u_2} \frac{1}{kT} \exp(-u_j / kT) du_j \end{aligned} \quad (3.24)$$

Os limites de integração de acordo com o modelo considerado serão :

$$\begin{aligned} u_1 &= 0 && \text{que corresponde a } r \rightarrow a \\ u_2 &= u && \text{que corresponde a } r \rightarrow s \end{aligned}$$

Assim

$$q = \int_a^u \frac{1}{kT} \exp \left[-u_j(N;V)/kT \right] du_j \quad (3.25)$$

$$= + J \left[1 - \exp(-u/kT) \right] \quad (3.26)$$

3.8 - ESTABELECIMENTO DA FUNÇÃO CANÔNICA PARA OS N SUB-SISTEMAS

Como os n pares de dipolos são idênticos e indepen -

dentes, a função canônica para os n sub-sistemas será :

$$Q(N, V, T) = q^n \quad (3.27)$$

$$= \{ J \left[1 - \exp(-u/kT) \right] \}^n \quad (3.28)$$

3.9 - ESTABELECIMENTO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS RELATIVAS A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO CANÔNICA $Q(N, V, T)$

Na introdução deste trabalho mostramos como podemos determinar as propriedades termodinâmicas de um sistema a partir da função de partição de um conjunto canônico. Assim :

3.9.1 - CÁLCULO DA ENERGIA INTERNA

Da função de partição canônica podemos escrever a energia interna como

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (3.29)$$

ou seja como

$$\ln Q = n \{ + \ln J + \ln [1 - \exp(-u/kT)] \} \quad (3.30)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = - \frac{nu \exp(-u/kT)}{[1 - \exp(-u/kT)] kT^2} \quad (3.31)$$

temos

$$E = \frac{n u}{1 - \exp(u/kT)} \quad (3.32)$$

3.9.2 - CÁLCULO DA PRESSÃO

Da função de partição canônica podemos determinar a pressão por

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.33)$$

ou seja, como

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{n \partial u / \partial V \exp(-u/kT)}{[1 - \exp(-u/kT)] kT} \quad (3.34)$$

temos

$$p = -n \frac{\partial u}{\partial V} \cdot \frac{1}{1 - \exp(u/kT)} \quad (3.35)$$

3.9.3 - CÁLCULO DA ENTALPIA

Como a entalpia é dada por

$$H = E + pV \quad (3.36)$$

dos resultados anteriores podemos escrever

$$H = n \left(u - V \frac{\partial u}{\partial V} \right) \frac{1}{1 - \exp(u/kT)} \quad (3.37)$$

3.9.4 - CÁLCULO DA ENTROPIA

Da função de partição canônica podemos determinar a entropia por

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} + k \ln Q \quad (3.38)$$

que dos resultados anteriores nos possibilita escrever explicitamente :

$$S = \frac{n u}{T [1 - \exp(-u/kT)]} + nk \{ \ln J + \ln [1 - \exp(-u/kT)] \} \quad (3.39)$$

3.9.5 - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Como a energia de Gibbs é dada por

$$F = H - TS \quad (3.40)$$

dos resultados anteriores podemos escrever

$$F = - n V \frac{\partial u}{\partial V} = \frac{1}{1 - \exp(-u/kT)} - nkT \{ \ln J + \ln [1 - \exp(-u/kT)] \}$$

3.9.6 - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ

Da função de partição canônica podemos determi-

nar a energia livre de Helmholtz por

$$A = - kT \ln Q \quad (3.42)$$

que dos resultados anteriores nos dá

$$A = - nkT \{ \ln J + \ln [1 - \exp(-u/kT)] \} \quad (3.43)$$

3.10 - VALOR GLOBAL DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para calcular os globais das propriedades termodinâmicas temos que considerar também as contribuições rotacionais, e as translacionais devido a energia cinética molecular. Assim:

3.10.1 - ENERGIA INTERNA TOTAL

Sabendo que a energia rotacional das N moléculas é dada por $3/2 NkT$, e que a contribuição translacional devido a energia cinética molecular também é $3/2 NkT$ podemos escrever a energia interna total para moléculas não lineares como

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{3}{2} NkT + \frac{n u}{1 - \exp(u/kT)} \quad (3.44)$$

Como $n = N/2$ temos finalmente

$$E = 3 NkT + \frac{N u}{2 [1 - \exp(u/kT)]} \quad (3.45)$$

3.10.2 - ENTALPIA TOTAL

De forma análoga

$$H = E + pV$$

$$= 3 NkT + \frac{NV}{2 [1 - \exp(u/kT)]} - \frac{NV}{2} \frac{\partial u}{\partial V} \frac{1}{[1 - \exp(u/kT)]} \quad (3.46)$$

3.11 - EXPRESSÕES FINAIS REPRESENTATIVAS DO MODELO PROPOSTO

Vamos estabelecer expressões finais representativas do modelo proposto que nos possibilitem a comparação adequada com resultados experimentais tabelados.

Consideremos um mol de substância. Desta forma pela expressão (3.22) a energia de interação dipolo-dipolo consideradas todas as orientações do dipolo 2 em relação ao dipolo 1 será :

$$\bar{u}_{21}^{\gamma, \theta, \phi} = u = - \frac{2 K^2 e^{-\alpha} \mu^2}{r^6} \left(1 + \frac{2\delta^4}{r^4} \right) \quad (3.47)$$

Porém a separação mínima entre os dipolos compatíveis com o potencial escolhido ocorre quando $r = s$, e assim fazendo $K_2 = \pi$ (CGS) :

$$u = - \frac{2 \alpha \mu^2}{s^6} \left(1 + \frac{2s^4}{s^4} \right) \quad (3.48)$$

$$= - \frac{2 \alpha \mu^2}{s^6} (1 + 2) \quad (3.49)$$

$$= - \frac{6 \alpha \mu^2}{s^6} \quad (3.50)$$

Por outro lado considerando para moléculas de líquidos polares a polarizibilidade da ordem de grandeza do cubo da separação entre vizinhos mais próximos no agregado molecular temos

$$s^3 = 0(\alpha) \quad s^3 = \lambda^{1/2} \alpha \quad (3.51)$$

onde $\lambda^{1/2}$ é uma constante de proporcionalidade. Desta forma

$$u = - \frac{6 \alpha \mu^2}{\lambda \alpha^2}$$

$$= - \frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha} \quad (3.52)$$

representa o potencial entre um par de dipolos em sua menor separação.

O valor da energia interna e da entalpia globais para as N_0 moléculas será então :

$$E = 3 N_0 kT - \frac{3 N_0 \mu^2}{\lambda \alpha [1 - \exp(-\frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha kT})]} \quad (3.53)$$

$$H = 3 N_0 kT - \frac{3 N_0 \mu^2}{\lambda \alpha [1 - \exp(-\frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha kT})]} -$$

$$- \frac{NV}{2} \frac{\partial}{\partial V} \left(- \frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha} \right) \frac{1}{1 - \exp(-\frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha kT})} \quad (3.54)$$

que nos dá finalmente

$$H = 3 N_0 kT - \frac{6 N_0 \mu^2}{\lambda \alpha [1 - \exp(-\frac{6 \mu^2}{\lambda \alpha kT})]} \quad (3.55)$$

A exponencial que aparece nas expressões das propriedades termodinâmicas pode ser desprezada uma vez que para moléculas

das de líquidos polares . . .

$$\exp\left(-\frac{6\mu^2}{\lambda kT}\right) = 0 \left(-\frac{10^{-36}}{10^{-24} 10^{-16} 10^2}\right) = 0 (-10^2) \quad (3.56)$$

Assim

$$E = 3 N_0 kT - \frac{3 N_0 \mu^2}{\lambda \alpha} \quad (3.57)$$

$$H = 3 N_0 kT - \frac{6 N_0 \mu^2}{\lambda \alpha} \quad (3.58)$$

que em cal/mol nos darão de $N_0 k = 2 \frac{\text{cal}}{^\circ K}$ ou seja

$$E = 6T - \frac{6\mu^2}{\lambda k\alpha} \text{ (cal/mol) } \dots \text{ moléculas não lineares} \quad (3.59)$$

$$H = 6T - \frac{12\mu^2}{\lambda k\alpha} \text{ (cal/mol) } \dots \text{ moléculas não lineares} \quad (3.60)$$

onde T deve ser expresso em $^\circ K$, k , μ , α em unidades CGS.

Se ao invés de moléculas não lineares as moléculas fos sem lineares teríamos um grau de liberdade a menos na rotação, que implicaria em

$$E = 4T - \frac{6\mu^2}{\lambda k\alpha} \text{ (cal/mol) } \dots \text{ moléculas lineares} \quad (3.61)$$

$$H = 4T - \frac{12\mu^2}{\lambda k\alpha} \text{ (cal/mol) } \dots \text{ moléculas lineares} \quad (3.62)$$

3.12 - COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As tabelas 3.1 e 3.2 reúnem os valores que servirão de base para o cotejo dos resultados obtidos. Apresentam três amostras distintas de moléculas polares, escolhidas segundo os critérios abaixo especificados :

- 1) Moléculas que se derivam estruturalmente do meta - no ;
- 2) Moléculas que se derivam estruturalmente do ben - zeno ;
- 3) Moléculas diversas.

Como nosso interesse está voltado para entalpias de vaporização das moléculas temos que a variação da entalpia na passagem do estado líquido para o gasoso será :

$$\Delta H = H_V - H_L \quad (3.63)$$

onde H_V é a entalpia calculada na fase gasosa, e H_L a entalpia calculada na fase líquida ambas a mesma temperatura de ebulição. Porém sabemos que

$$H_V = H_{\text{translação}}^V + H_{\text{rotação}}^V + H_{\text{vibração}}^V \quad (3.64)$$

se considerarmos que existe possibilidade de níveis excitados de vibração nestas temperaturas, e que o gás é ideal. De modo análogo

$$H_L = H_{\text{interação}}^L + H_{\text{translação}}^L + H_{\text{rotação}}^L + H_{\text{vibração}}^L \quad (3.65)$$

Estes resultados substituídos em (3.63) nos dão

$$\Delta H = - H_{\text{interação}} \quad (3.66)$$

supondo que

$$\begin{aligned} H_{\text{rotação}}^V &= 0 \quad (H_{\text{rotação}}^L) \\ H_{\text{translação}}^V &= 0 \quad (H_{\text{translação}}^L) \\ H_{\text{vibração}}^V &= 0 \quad (H_{\text{vibração}}^L) \end{aligned} \quad (3.67)$$

Com base na expressão (3.66) cotejaremos os resultados obtidos no tratamento do modelo, ou seja

$$\Delta H = 8,69 \cdot 10^4 \frac{u^2}{\lambda \alpha} \quad (\text{cal/mol}) \quad (3.68)$$

como pode ser deduzido das expressões (3.60) e (3.62). A tabela 3.3 apresenta estes resultados calculados para $\lambda = 1$.

TABELA 3.1 - AMOSTRA DE MOLECULAS DE LIQUIDOS POLARES DERIVADOS DO METANO

MOLECULA	INDICE DE REFRAÇÃO MOLAR. R	MOMENTO DIPOLO μ (Debye)	TEMPERATURA NORMAL DE EBULLIÇÃO T_e ($^{\circ}$ K)	POLARIZABILIDADE			ENTALPIA $-\Delta H$ (CAL/MOL) TABELADA
				$\alpha_0 \cdot 10^{24}$	$\alpha_e \cdot 10^{24}$	$\alpha = \alpha_0 + \alpha_e$	
METANO	6.71	0.00	190.85	2.66	00.00	2.66	2128.8
di bromo	22.13	1.43	582.95	8.77	-13.40	22.17	8722.0
trifluor	6.05	1.65	299.05	2.40	34.50	36.90	?
trietilfluor	5.85	0.00	225.25	2.32	00.00	2.32	3016.5
bromotrilfluor	13.77	-0.65	339.95	5.46	4.80	10.26	?
di bromo di fluo	6.27	0.66	471.35	2.49	3.55	06.04	?
cloro tri fluo	10.87	0.50	302.00	4.35	3.15	7.50	3996.3
di cloro di fluo	15.90	0.51	384.65	6.30	2.59	9.89	8363.1
di cloro fluo	16.12	1.29	541.65	6.39	17.40	23.79	6286.8
tricloro	23.16	1.09	535.15	8.38	7.40	15.78	7500.5
cloro	11.52	1.87	416.25	4.57	32.70	32.27	5375.3
bromo	11.42	1.81	465.75	5.72	28.66	34.38	5935.9
fluor	6.49	1.85	317.65	2.57	42.55	45.10	3986.4
iodo	19.64	1.62	527.95	7.78	20.12	27.90	6616.5

TABELA 3.2 - AMOSTRA DE MOLECULAS DE LIQUIDOS POLARES DERIVADOS DO BENZENO
E DIVERSOS

MOLECULA	INDICE DE REFRAÇÃO MOLAR	MOMENTO DIPOLO μ (Debye)	TEMPERATURA NORMAL DE EBULLIÇÃO T_e ($^{\circ}$ K)	POLARIZABILIDADE (cm^3)			ENTALPIA ΔH (CAL/MOL)
				$\alpha_{\theta}^{10^{24}}$	$\alpha_{\mu}^{10^{24}}$	$\alpha^e = \alpha_{\theta}^e + \alpha_{\mu}^e$	
BENZENO	21.72	0.00	353.25	8.60	00.00	8.60	10254.3
-fódo	39.42	1.70	461.45	15.60	15.16	30.86	10277.2
-cloro	31.31	1.69	405.15	12.40	17.05	29.45	10098.0
-bromo	34.25	1.70	429.15	13.60	16.30	29.90	10577.7
-fluor	26.28	1.60	358.25	10.40	17.30	27.70	7980.4
-hidroxi	20.30	1.45	459.90	8.39	11.10	19.49	11891.5
-amino	23.10	1.53	457.28	9.15	12.40	21.55	11307.6
-metil	11.61	0.36	383.75	4.60	0.82	5.42	9368.5
OUTROS							
monóxido de carbono	4.72	0.11	81.68	1.87	0.35	2.22	1613.3
cianato de hidrogênio	6.80	2.98	298.85	2.38	71.90	73.28	7338.0
dipropil eter	31.58	1.21	364.15	12.50	9.72	22.22	8229.0
trietil amina	33.35	0.66	362.45	13.20	2.90	16.10	?

Na tabela 3.3 os valores de λ calculados para a entalpia de vaporização experimentais dão uma ideia dos desvios existentes quando foi feita a hipótese de que o cubo da menor separação entre duas moléculas era igual a polarizibilidade. Assim temos de (3.68) que

$$\lambda = \frac{8.6910^4 \mu^2/\alpha}{\Delta H_{exp}}$$

TABELA 3.3 - VALORES DE λ

MOLECULA	$\Delta H_f^\circ, 8,6910^4 \mu^2/\alpha$	ΔH_{exp}	λ
METANO			
- dibromo	7956	8722	0,912
- cloro trifluor	2875	3996	0,719
- diclorodifluor	2262	8363	0,270
- diclorofluor	5976	6286	0,950
- tricloro	5610	7500	0,748
- fluor	6498	3986	1,630
- cloro	8041	5375	1,495
- bromo	7175	5925	1,210
- iodo	8122	6616	1,227
BENZENO			
- fluor	12600	7980	1,578
- cloro	8265	10098	0,818
- bromo	8381	10157	0,825
- iodo	8092	10277	0,787
- hidroxil	9240	11891	0,779
- amino	9360	11307	0,827
- metil	1920	9386	0,204

MOLÉCULA	$\Delta H = 8,6910^4 \mu^2 / \alpha$	ΔH_{exp}	λ
MONÓXIDO DE CARBONO	391	1613	0,242
CIANETO DE HIDROGÊNIO	9856	7338	1,343
DIPROPILETER	5460	8229	0,663

4. CONCLUSÕES

Em poucas palavras nossas conclusões se restringirão ao fator de proporcionalidade $\lambda^{1/2}$ entre o cubo da menor separação e a polarizabilidade eletrônica. A divergência entre os diferentes valores sugere que as moléculas de líquidos polares devem se agrupar segundo classes distintas, e que o momento dipolo elétrico e a polarizabilidade são características fundamentais para esta individualização.

A investigação dos benzeno mono-substituídos conduzem a valores de λ entre 0,204 e 1,578, respectivamente para o metil benzeno e fluorbenzeno. As demais moléculas apresentaram uma regularidade entorno do valor 0,8. De passagem observamos que a rela -

ção entre as polarizabilidades por orientação calculadas para a temperatura normal de ebulição e o estado crítico nos apresenta valores desta ordem de grandeza,

A investigação dos metano mono, di, tri, e tetra substituídos conduzem a valores entre 0,270 (diclorodifluor) e 1,630 (fluor metano). As demais moléculas da mesma forma mostram resultados com comportamento idêntico as anteriores.

Quando tratarmos de moléculas apolares nossos resultados conduzirão aos já estabelecidos, ou seja não havendo interação dipolo-dipolo todos os termos com μ e α serão nulos.

Pensamos ser útil a tentativa de investigação para valores α e μ , e também para uma possível expressão que represente o fator de proporcionalidade em termos de grandezas físicas e/ou resultados comprovados. Assim a eletronegatividade entre outros deve ser uma característica que tem de ser levada em conta.

Líquidos de moléculas polares não apresentam resultados satisfatórios quando se confrontam resultados teóricos experimentais como afirma Temperley¹. Contudo apesar de nossos resultados não concordarem com os experimentais a escolha adequada do fator λ permite a descrição destas moléculas dentro de uma significância estatística aceitável.

Ao encerrar gostaríamos de frisar que nosso interesse em cotejar resultados teóricos objetivou exclusivamente estimar a ordem de grandeza dos desvios obtidos, e estabelecer idêias para futuros trabalhos no assunto.

ANEXO I - DÍPOLOS ELÉTRICOS

A. NOÇÕES FUNDAMENTAIS

A polarização elétrica inclui todos os casos onde por influência de um campo elétrico as cargas negativas e positivas numa molécula, átomo ou íon não coincidem, porém, fazem parte de um sistema único de interação. Melhor dizendo, as cargas sob a ação do campo sofrem um pequeno deslocamento de suas posições na molécula, permanecendo num sistema ligado, onde qualquer alteração com qualquer delas interfere na outra. Descreve-se assim o comportamento deste modelo através da noção de momento elétrico de um sistema de cargas. Analogamente à mecânica clássica este momento será calculado relativamente a um ponto fixo, com a quantidade de matéria, substituída pela quantidade de eletricidade. Portanto, se \vec{r} é o raio vetor que representa o ponto onde se situa a carga, medido a partir do ponto fixo, temos que:

$$\vec{m} = \sum_i e_i \vec{r}_i \quad (\text{A.1})$$

onde \vec{m} é o vetor momento elétrico do sistema de cargas e_i . Se deslocarmos a origem de uma distância \vec{r}_0 , a variação em \vec{m} , de acordo com (A.1) será:

$$\Delta m = \sum_i e_i \vec{r}_0 = -\vec{r}_0 \sum_i e_i \quad (\text{A.2})$$

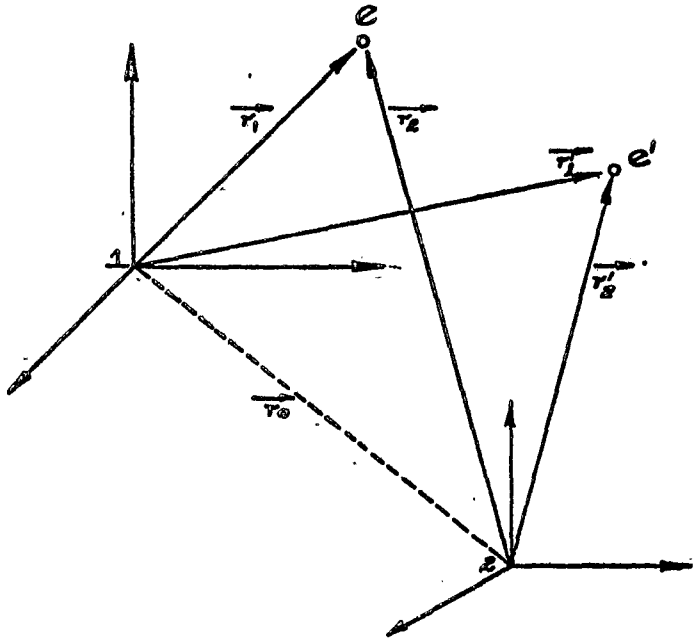


FIG. A.1 Variação do momento elétrico de um sistema de cargas com a mudança de origem de cálculo

como indica a Fig. A.3.

Se

$$\sum_i e_i = 0, \quad (\text{A.3.})$$

ou seja a carga total do sistema é nula, em (A.2) temos que:

$$\Delta \vec{m} = 0 \quad (\text{A.4})$$

o que nos permite concluir pela independência da escolha de origem. O momento elétrico do sistema de cargas \vec{e}_i , portanto, em uma variante, relativo a escolha de origem para cálculo, quando a carga global, é nula. Neste caso a equação (A.1) pode ser reescrita de forma mais conveniente se introduzirmos, ainda em analogia com a mecânica clássica o conceito de Centro elétrico de gravidade das cargas positivas e negativas. Estes centros seriam definidos pelas equações:

$$\sum_i e_i^+ \vec{r}_i = r_+ \sum_i e_i^+ = \vec{r}_+ Q, \quad (\text{A.5})$$

e

$$\sum_i e_i^- \vec{r}_i = r_- \sum_i e_i^- = -\vec{r}_- Q \quad (\text{A.6})$$

onde os raios vetores que ligam a origem a esses centros são r_+ e r_- , respectivamente, e a carga total positiva Q . Portanto neste caso:

$$\vec{m} = \sum_i (e_i^+ \vec{r}_i + e_i^- \vec{r}_i) = (\vec{r}_+ - \vec{r}_-) Q \quad (\text{A.7})$$

Porém como mostra a Fig. A.2, $\vec{r}_+ - \vec{r}_- = \vec{a}$, exatamente, a separação entre os centros de gravidade acima considerados.

A introdução desta analogia nos permite portanto simplificar o problema através da passagem de uma distribuição de cargas qualquer para um centro de cargas fixo que represente a cada instante a distribuição real. Assim é que o nome momento elétrico de um sistema de cargas também foi alterado para momento dipolo elétrico do sistema, porque agora precisamos considerar apenas duas cargas: Ressalte-se que isto só foi possível devido a carga global do sistema ser nula, o que é bastante razoável pois a matéria é eletricamente neutra. A expressão (A.7) pode ser reescrita como:

$$\vec{m} = Q\vec{a} \quad (\text{A.8})$$

onde \vec{a} é um vetor orientado do centro de gravidade negativo para o centro de gravidade positivo como mostra a Fig. A.2. Esta escolha é convencional, havendo quem represente de forma diferente, orientado do centro de gravidade positivo para o negativo. Neste caso estão, normalmente, os químicos orgânicos teóricos.

O problema que agora aparece é o de estudar dipolos elétricos, ou melhor, como o momento dipolo elétrico é uma grandeza vetorial

como indica a Fig. A.1)

Se

$$\sum_i e_i x_i = 0, \quad (\text{A.3})$$

ou seja a carga total do sistema \bar{e} nula, em (A.2) temos que:

$$\Delta \vec{m} = 0 \quad (\text{A.4})$$

o que nos permite concluir pela independência da escolha de origem. O momento elétrico do sistema de cargas \bar{e} , portanto, um invariante, relativo a escolha de origem para cálculo, quando a carga global \bar{e} nula. Neste caso a equação (A.1) pode ser reescrita de forma mais conveniente se introduzirmos, ainda em analogia com a mecânica clássica o conceito de Centro elétrico de gravidade das cargas positivas e negativas. Estes centros seriam definidos pelas equações:

$$\sum_i e_i^+ \vec{h}_i = n_+ \sum_i e_i^+ = \vec{h}_+ Q \quad (\text{A.5})$$

e

$$\sum_i e_i^- \vec{h}_i = n_- \sum_i e_i^- = -\vec{h}_- Q \quad (\text{A.6})$$

onde os raios vetores que ligam a origem a esses centros são n_+ e n_- , respectivamente, e a carga total positiva Q . Portanto neste caso:

$$\vec{m} = \sum_i (e_i^+ \vec{r}_i + e_i^- \vec{r}_i) = (\vec{r}_+ - \vec{r}_-) Q \quad (\text{A.7})$$

Porém como mostra a Fig. A.2, $\vec{r}_+ - \vec{r}_- = \vec{z}$, exatamente, a separação entre os centros de gravidade acima considerados.

A introdução desta analogia nos permite portanto simplificar o problema através da passagem de uma distribuição de cargas qualquer para um centro de cargas fixo que represente a cada instante a distribuição real. Assim é que o nome momento elétrico de um sistema de cargas também foi alterado para momento dipolo elétrico do sistema, porque agora precisamos considerar apenas duas cargas. Ressalte-se que isto só foi possível devido a carga global do sistema ser nula, o que é bastante razoável pois a matéria é eletricamente neutra. A expressão (A.7) pode ser reescrita como:

$$\vec{m} = Q\vec{a} \quad (\text{A.8})$$

onde \vec{a} é um vetor orientado do centro de gravidade negativo para o centro de gravidade positivo como mostra a Fig. A.2. Esta escolha é convencional, havendo quem represente de forma diferente, orientado do centro de gravidade positivo para o negativo. Nestes casos estão, normalmente, os químicos orgânicos teóricos.

O problema que agora aparece é o de estudar dipolos elétricos, ou melhor, como o momento dipolo elétrico é uma grandeza vetorial

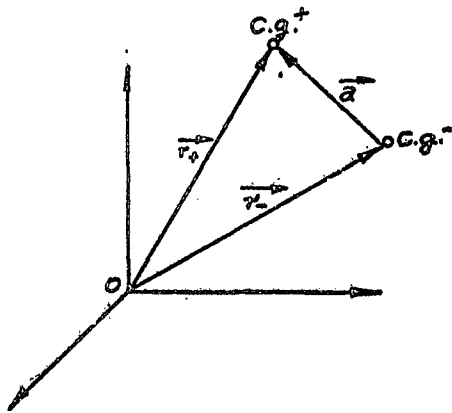


FIG. A.2 Relação entre os centros elétricos de gravidade positivo e negativo.

temos que saber como descrever os elementos de campo momentos dipolos elétricos, a fim de tirarmos conclusões sobre as moléculas que eles representam. Assim podemos dizer que os vetores momentos dipolos elétricos podem ser ideais e não ideais. O momento dipolo ideal é uma abstração matemática, enquanto que o não ideal é o caso que acima descrevemos pela equação (A.8).

A abstração matemática do dipolo ideal existe quando imaginamos a distância \vec{a} que separa os centros de gravidade elétricos substituída por \vec{a}/n , e a carga Q substituída por Qn , onde n tende para o infinito. Esta formulação é útil, porque simplifica a matemática de problema. Na realidade ela não existe, assim como a do dipolo não ideal é uma consequência da substituição da configuração de cargas positiva e negativa pelo arranjo da Fig. (A.2).

Muitas moléculas neutras são exemplos de sistemas com um momento dipolo elétrico finito, visto que na maior parte das moléculas os centros de gravidade elétricos não coincidem. Estes se são chamados momentos dipolos elétricos PERMANENTES OU INTRINSECOS. O estudo destes momentos dipolos permanentes não deve ser feito na abstração matemática do dipolo ideal, quando tratamos com dimensões da ordem de grandeza molecular. Para uma molécula assimétrica o momento dipolo permanente variará entre $0,5$ e $5 D$,

onde D significa Debye que vale 10^{-18} unidades eletrostáticas de carga .centímetro. O fator de conversão para o Sistema Internacional $\bar{e} \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30}$ coulombmetro. Normalmente mede-se o valor de momento dipolo elétrico em soluções de benzeno, tetracloreto de carbono, 1-4 dioxano, n- heptano que são moléculas com momento dipolo nulo, ou através do efeito Stark no espectro de micro-onda do gas.

Outras moléculas quando colocadas sob a ação de um campo elétrico apresentam um momento dipolo elétrico que denominamos momento dipolo elétrico induzido ou temporário. As cargas positivas e negativas na molécula se separam, e a molécula fica portanto polarizada. Estes momentos dipolos elétricos induzidos podem ser tratados como ideais. Mesmo nas distâncias da ordem de grandeza molecular o campo elétrico de um dipolo induzido pode ser descrito com suficiente precisão pela formulação do dipolo ideal.

B. CÁLCULO DE POLARIZIBILIDADE ELETRÔNICA

Sabemos que se uma molécula não tem nenhum momento dipolo elétrico permanente, e está sujeita a um campo aplicado E_0 surge um momento dipolo elétrico induzido:

$$\vec{m} = \alpha_0 \vec{E}_0 \quad (\text{B.1})$$

onde α_0 é uma constante de proporcionalidade responsável pela distorção sofrida pela molécula. Esta é comparável ao volume da molécula.

Para qualquer substância entretanto podemos dizer que:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_0 \quad (B.2)$$

onde α é uma constante de polarizibilidade que dá a distorção da molécula, e se a molécula possui um momento dipolo elétrico permanente dá também a tendência do momento dipolo permanente de se orientar na direção de campo aplicado. Assim se \vec{m} representa momento dipolo elétrico induzido e $\vec{\mu}$ momento dipolo elétrico permanente:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_0 \quad (B.3)$$

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_0 \quad (B.4)$$

onde

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\mu \quad (B.5)$$

e α_0 é a polarizibilidade por distorção e α_μ a polarizibilidade por orientação.

Suponhamos um grande número de moléculas polares cada uma tendo um momento dipolo elétrico permanente $\vec{\mu}$. Na ausência de campos elétricos aplicados, os movimentos térmicos das moléculas pro

duzirão uma orientação randômica das moléculas de modo que não haverá num todo momento dipolo elétrico em qualquer direção. Se aplicarmos um campo elétrico qualquer \vec{E}_0 , as moléculas sofrerão um torque sob ação do campo elétrico, e se orientarão segundo a direção do campo, dando um momento dipolo induzido médio, igual por molécula a

$$\vec{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \vec{E}_0 \quad (\text{B.6})$$

Se o campo é forte \vec{m} não pode continuar proporcional a \vec{E}_0 , pois efeitos de saturação ocorrerão. Desta forma posso dizer que a polarizibilidade por orientação foi:

$$\alpha_{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (\text{B.7})$$

A polarizibilidade por distorção é medida através do índice de refração molar da substância. A refração molar é definida como:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (\text{B.8})$$

onde n é o índice de refração da substância, M peso molecular, d densidade em gramas por centímetro cúbico, e M/d é o volume ocupado por um peso molecular grama do composto. As unidades de R serão as mesmas de volume,

Numa primeira aproximação R é independente da temperatura ou estado físico, e nos fornece uma medida aproximada do volume total real (sem espaço livre) das moléculas num mol. Para um grande número de compostos R é aproximadamente aditivo para as ligações presentes na molécula. Assim temos na Tabela B.1 alguns valores de R .

Desta forma podemos calcular o valor da polarizabilidade por distorção de

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi N_0} R = 3,9610^{-25} R \quad (B.9)$$

onde N_0 é o número de Avogadro.

ANEXO II - POTENCIAIS DE DIPOLOS ELÉTRICOS SOB A FORMA DE POLINÔMIOS DE LEGENDRE

Seja o eixo dos Z de um sistema cartesiano usado para

TABELA B.1

Valores de Índice de refração molar

	R		R
C	2,591	I	13,954
H	1,028	C H ₅	25,463
F	0,81	N	2,376
Cl	5,844	=0	2,122
Br	8,741	>0	1,643

TABELA B.2

Cálculo da polarizabilidade para Halobenzenos para a temperatura crítica T_c e normal de ebulição T_e .

Молекула	R, cm^3	$\alpha_D \cdot 10^{24}, \text{cm}^3$	$T_c, \text{°K}$	μ, D	$\alpha_{\mu}^2 \cdot 10^{24}, \text{cm}^3$	$\alpha_c \cdot 10^{24}, \text{cm}^3$	$T_c, \text{°K}$	α_{μ}^e	α_e	α_c / α_e
Тодобензено	39,417	15,50	721,15	1,70	9,65	25,15	461,45	15,3	30,80	2,081
Слолобензено	31,307	12,70	632,35	1,69	10,9	23,30	405,15	17,0	29,40	1,800
Бромобензено	34,204	13,60	670,15	1,70	10,4	24,00	429,15	16,3	29,90	1,800
Флуоробензено	26,273	10,60	560,10	1,60	11,0	21,60	358,25	17,3	27,90	1,775

situar uma carga positiva Q^+ , afastada s da origem, como mostra a Fig. 3.1.

O potencial em P devido a carga Q^+ será

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{r^+} \quad (II.1)$$

Onde K_e é uma constante de origem elétrica devido o meio. No vácuo $K_e = 1/4 \pi \epsilon_0$, onde ϵ_0 é a permissividade absoluta do vácuo igual a $8,85 \times 10^{-12}$ coulomb²/Newton metro². Em coordenadas polares (II.1) será:

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{\sqrt{s^2 - 2sr \cos \theta + r^2}} \quad (II.2)$$

Consideraremos dois casos, em que pode estar o ponto P .

1º caso: $r > s$

Assim

$$\phi_P^+ = K_e \frac{Q^+}{r} \left(1 - 2r \cos \theta \frac{s}{r} + \frac{s^2}{r^2} \right)^{-1/2} \quad (II.3)$$

que expandida binomialmente nos conduza a

$$\begin{aligned} \phi_p^+ = K_e \frac{Q^+}{r} & \left[1 + \cos \theta \frac{s}{r} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \left(\frac{s}{r} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta}{2} \left(\frac{s}{r} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (II.4)$$

Desta forma expressando ϕ_p numa s\u00e9rie de pot\u00eancias ascendentes de s/r temos:

$$\phi_p^+ = K_e \frac{Q^+}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r} \right)^l P_l (\cos \theta) \quad (II.5)$$

Os coeficientes $P_l (\cos \theta)$ s\u00e3o os pol\u00ednomios de Legendre.

$$P_0 (\cos \theta) = 1$$

$$P_1 (\cos \theta) = \cos \theta$$

$$P_2 (\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (II.6)$$

$$P_3 (\cos \theta) = \frac{5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta}{2}, \text{ etc}$$

2\u00b0 caso: $r < s$

Preferese escolher desenvolvimento em pot\u00eancias as -

cendentes de r/s .

Assim

$$\Phi_p^+ = K_e \frac{Q^+}{s} \left(1 - 2 \cos \theta \frac{r}{s} + \frac{r^2}{s^2} \right)^{-1/2} \quad (II.7)$$

que nos dá por raciocínio análogo

$$\Phi_p^+ = K_e \frac{Q^+}{s} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{s} \right)^l P_l(\cos \theta) \quad (II.8)$$

Ambas as séries (II.5) e (II.8) convergem absolutamente.

Aplicaremos o desenvolvimento feito, ao problema de encontrar o potencial de um dipolo não ideal. Para tanto basta que na Fig. 3.1 introduzamos uma segunda carga de nome contrário a primeira, como na Fig. 3.2.

Assim ao trazermos uma segunda carga estamos acrescentando um termo do tipo:

$$\Phi_p^- = -K_e \frac{Q^-}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r} \right)^l P_l(-\cos \theta) \quad (II.9)$$

para o caso onde $r > s$, fã que a carga acrescentada ã negativa.

Assim

$$\begin{aligned} \phi_P = K_e \frac{Q}{r} \left[2 \frac{s}{r} P_1 (\cos \theta) + 2 \frac{s^3}{r^3} P_3 (\cos \theta) + \right. \\ \left. + 2 \frac{s^5}{r^5} P_5 (\cos \theta) + \dots \right] \end{aligned} \quad (II.10)$$

ou

$$\phi_P = K_e \frac{Q}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r} \right)^l [P_l (\cos \theta) - P_l (-\cos \theta)] \quad (II.11)$$

Como $m = 2 Qs$ temos:

$$\phi_P = K_e \left(\frac{m}{r^2} \cos \theta + \frac{ms^2}{r^4} \cdot \frac{5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta}{2} + \dots \right) \quad (II.12)$$

O primeiro termo ã o valor que teria o potencial se considerássemos o dipolo ideal, ou seja $s \ll r$ donde

$$\phi_P = K_e \frac{m}{r^2} \cos \theta \quad (II.13)$$

O uso dos dois termos dã ao problema a precisão necessãria, como demonstra BOTTCHER¹⁶.

Aplicando o vetor gradiente em coordenadas esféricas em (II.12) vamos obter o campo elétrico induzido em P devido ao di polo colocado sobre o eixo dos Z que a partir de agora será cha mado de dípolo base. Assêm:

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi_P = - \left(\vec{e}_r \frac{\partial \phi}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{\partial \phi}{r \partial \theta} \right) \quad (\text{II.14})$$

onde \vec{e}_r e \vec{e}_θ são os unitários das direções correspondentes.

Calculando separadamente as derivadas parciais temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial r} &= - K_e \left[\frac{2 \mu \cos \theta}{r^3} + \frac{2 \mu s^2}{r^5} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \right] \\ &= - K_e \cdot \left[\frac{2 \vec{u} \cdot \vec{e}_r}{r^3} - 10 s^2 \cos^2 \theta \frac{\vec{u} \cdot \vec{e}_r}{r^5} + 6 s^2 \frac{\vec{u} \cdot \vec{e}_r}{r^5} + \dots \right] \\ &= - K_e \cdot 2 \vec{u} \cdot \vec{e}_r \left[\frac{1}{r^3} + \frac{s^2 (5 \cos^2 \theta - 3)}{r^5} + \dots \right] \quad (\text{II.15}) \end{aligned}$$

e

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \theta} = - K_e \left[\frac{\mu \operatorname{sen} \theta}{r^3} + \frac{\mu s^2}{r^5} \cdot \frac{15 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - 3 \operatorname{sen} \theta}{2} + \dots \right]$$

$$= -K_e \left| \vec{u} \times \vec{e}_r \right| \left[\frac{1}{r^3} + \frac{3s^2}{2r^5} (5\cos^2\theta - 1) \right] \quad (II.16)$$

Substituindo (II.15) e (II.16) em (II.14) vem

$$\begin{aligned} \vec{E}(r, \theta) = K_e \left\{ 2 \vec{u} \cdot \vec{e}_r \left[\frac{1}{r^3} + \frac{s^2}{r^5} (5 \cos^2 \theta - 3) \right] \vec{e}_r + \right. \\ \left. + \left| \vec{u} \times \vec{e}_r \right| \left[\frac{1}{r^3} + \frac{3s^2}{2r^5} (5\cos^2\theta - 1) \right] \vec{e}_\theta \right\} \quad (II.17) \end{aligned}$$

que representa o vetor campo elétrico em \underline{P} devido a distribuição de cargas do dipolo base.

ANEXO III - ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO INSTANTÂNEA

Para a discussão de problemas de coesão é útil calcular a energia eletrostática de interação entre duas partículas, i.e., o trabalho necessário para trazer as partículas do infinito até uma dada separação \vec{r} , sabendo que ambas as partículas tem um momento dipolo permanente \vec{u} . Suponhamos para tanto que o dipolo base já está em sua posição sobre o eixo dos z , e que em \underline{P} na Fig. 3.1 colocamos um segundo dipolo, que chamaremos de campo, formando um ângulo

qualquer γ com o primeiro. A separação entre os dipolos será contada entre os pontos médios de \vec{a} em cada dipolo. Como idealização vamos considerar que o momento dipolo induzido, causado pela ação de polarização do campo elétrico do dipolo base, \vec{e} é igual ao produto de polarizabilidade eletrônica pelo campo elétrico em \underline{P} . Desprezaremos os campos elétricos em \underline{P} devido aos outros dipolos.

Seja então $\vec{\mu}_i^*$ o momento dipolo elétrico da i -ésima molécula, e α_i sua polarizabilidade. Então:

$$\vec{\mu}_i^* = \vec{\mu}_i + \alpha_i \sum_{k \neq i} \vec{E}_k(n, \theta), \quad \begin{matrix} i = 1, N \\ k = 1, N \end{matrix} \quad (III.1)$$

A energia de interação dipolo-dipolo será dada por:

$$\begin{aligned} u_{ij} &= - \vec{\mu}_i^* \cdot \vec{E}_j \\ &= - (\vec{\mu}_i + \alpha_i \sum_{k \neq i} \vec{E}_k) \cdot \vec{E}_j = - \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_j - \alpha_i \sum_{k \neq i} \vec{E}_k \cdot \vec{E}_j \\ &= - \alpha_i \sum_{i \neq j \neq k} \vec{E}_k \cdot \vec{E}_j = W_{ij}^* - \psi \end{aligned} \quad (III.2)$$

onde

$$\Psi = \alpha_i \sum_{i \neq j \neq k} \vec{E}_k \cdot \vec{E}_j + \epsilon \quad (\text{III.3})$$

será desprezado. Fazendo o dipolo base 1 e o de campo 2 temos

$$\begin{aligned} W_{21}^* &= (\vec{\mu}_2 + \alpha_2 \vec{E}_1) \cdot \vec{E}_1 = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{E}_1 - \alpha_2 E_1^2 \\ &= W_{21} = \alpha_2 E_1^2 \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

Onde $W_{21}(r, \theta)$ é a energia de interação considerando a molécula transportada não polarizável.

Para calcularmos o valor de $W_{21}^*(r, \theta)$ dado por (III.4) vamos usar (II.17), e a expressão do dipolo de campo em coordenadas esféricas.

$$\vec{\mu}_2 = (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_r) \vec{e}_r + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) \vec{e}_\theta + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\phi) \vec{e}_\phi \quad (\text{III.5})$$

$$\text{Assim} \quad W_{21} = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{E}_1$$

$$= -K_e \left[(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_r) \vec{e}_r + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) \vec{e}_\theta \right] \cdot \left[2 \vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_r \frac{1}{r^3} + \right.$$

$$+ \frac{\Delta^2}{\kappa^5} (5\cos^2\theta - 3)] \vec{e}_\kappa + |\vec{u} \times \vec{e}_\kappa| \left[\frac{1}{\kappa^3} + \frac{3\Delta^2}{2\kappa^5} (5\cos^2\theta - 1) \right] e_\theta \} \quad (\text{III.6})$$

Desenvolvendo temos

$$W_{21} = -K_e \{ 2(\vec{u}_2 \cdot \vec{e}_\kappa)(\vec{u}_1 \cdot \vec{e}_\kappa) \left[\frac{1}{\kappa^3} + \frac{\Delta^2}{\kappa^5} (5\cos^2\theta - 3) \right] - (\vec{u}_2 \cdot \vec{e}_\theta) |\vec{u}_1 \times \vec{e}_\kappa| \left[\frac{1}{\kappa^3} + \frac{3\Delta^2}{2\kappa^5} (5\cos^2\theta - 1) \right] \} \quad (\text{III.7})$$

O termo E_j^2 será pelo mesmo raciocínio igual a

$$E_j^2 = K_e^2 \{ 4(\vec{u}_1 \cdot \vec{e}_\kappa)^2 \left[\frac{1}{\kappa^6} + \frac{2\Delta^2}{\kappa^8} (5\cos^2\theta - 3) \right] + \frac{\Delta^4}{\kappa^{10}} (25\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 9) + |\vec{u}_1 \times \vec{e}_\kappa|^2 \left[\frac{1}{\kappa^6} + \frac{3\Delta^2}{\kappa^8} (5\cos^2\theta + 1) \right] + \frac{9\Delta^4}{4\kappa^{10}} (25\cos^4\theta - 10\cos^2\theta + 1) \} \quad (\text{III.8})$$

Os resultados (III.7) e (III.8) substituídos em (III.4) nos dão

$$W_{21}^* = -K_e N - K_e^2 M \quad (\text{III.9})$$

onde

$$\begin{aligned}
 N &= 2 (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_n) (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n) \left[\frac{1}{r^3} + \frac{\Delta^2}{r^5} (5\cos^2\theta - 3) \right] \\
 &+ (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_n| \left[\frac{1}{r^3} + \frac{3\Delta^2}{2r^5} (5\cos^2\theta - 1) \right] \\
 M &= \alpha_2 \{4 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)^2 \left[\frac{1}{r^6} + \frac{2\Delta^2}{r^8} (5\cos^2\theta - 3) + \right. \\
 &+ \frac{\Delta^4}{r^{10}} (25\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 9) + |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_n|^2 \left[\frac{1}{r^6} + \right. \\
 &+ \left. \left. \frac{3\Delta^2}{r^8} (5\cos^2\theta - 1) + \frac{9\Delta^4}{4r^{10}} (25\cos^4\theta - 10\cos^2\theta + 1) \right] \}
 \end{aligned}$$

A expressão (III,9) representa uma parcela da energia potencial de interação dipolo-dipolo INSTANTÂNEA, ou seja para uma dada configuração do dipolo de campo relativa ao dipolo-base num instante qualquer de observação. Se quisermos a fórmula do dipolo ideal, basta fazer $s \ll r$, e teremos:

$$W_{21}^* = -K_2 \frac{1}{r^3} \left[2 (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_n) (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n) + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n) \right] -$$

$$- K_c^2 \frac{\alpha_2}{\kappa^6} [4 (\vec{u}_1 \cdot \vec{e}_\kappa) + |\vec{u}_1 \times \vec{e}_\kappa|] \quad (III.10)$$

Cumpre-nos determinar a energia potencial de interação dipolo-dipolo, levando em conta todas as orientações possíveis do dipolo de campo relativas ao dipolo base. Devemos observar que estamos nos abstraindo da influência do agregado molecular ψ e considerando uma população de 2 dipolos num instante qualquer. Não resta dúvida que os demais dipolos existentes numa porção dielétrica de matéria tornam esse cálculo bastante difícil e evitado de erro. Porém como estamos querendo estabelecer um modelo probabilístico para cálculo de energia de interação dipolo-dipolo total, estamos postulando que o cálculo acima foi possível.

A partir da expressão (III.9) vamos estudar três posições relativas entre os dipolos, e estabelecer suas expressões para a energia de interação dipolo-dipolo. Estas posições estão esquematizadas nas figuras que se seguem. Assim temos para a Fig. III.1 os ângulos $\gamma = \theta = 0^\circ$, onde γ é o ângulo que os dipolos formam entre si, e θ o ângulo que o vetor que une os centros de massas das moléculas (por convenção ponto médio de \vec{a} na molécula) representativas dos dipolos forma com o dipolo base. Assim

$$\vec{u}_2 \cdot \vec{e}_\kappa = u_2 \cos \gamma = u_2$$

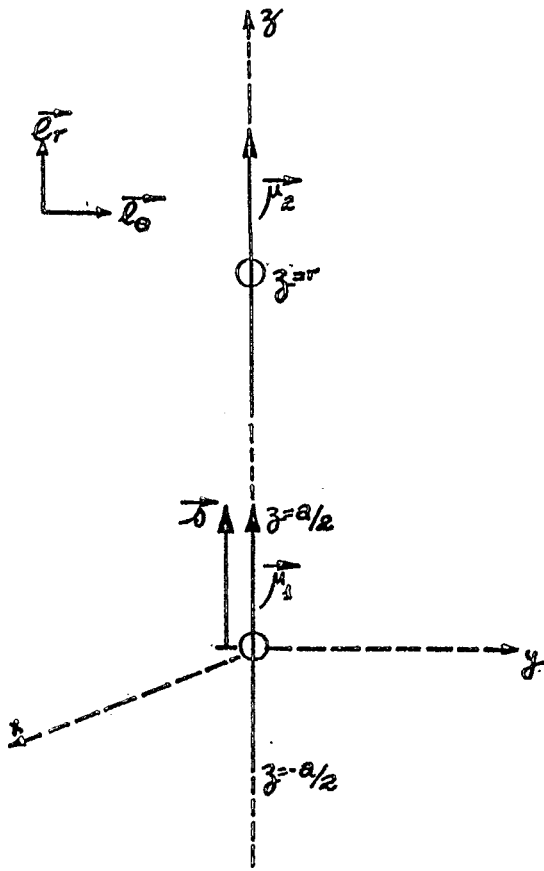


FIG. III.1 — Dípolos base e de campo na posição relativa $\theta = \gamma = 0^\circ$

$$\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n = \mu_1 \cos \gamma = \mu_1$$

$$\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_n = 0 \quad (\text{III.11})$$

$$\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta = \mu_2 \operatorname{sen} \gamma = 0$$

Os valores acima em (III.9) nos dão

$$\begin{aligned} \omega_{21}^* = & K_e^2 \mu_1 \mu_2 \left(\frac{1}{r^3} + \frac{2s^2}{r^5} \right) - K_e^2 \alpha_2 \mu_1^2 \left(\frac{1}{r^6} + \frac{4s^2}{r^8} + \right. \\ & \left. + \frac{4s^4}{r^{10}} \right) \quad (\text{III.12}) \end{aligned}$$

Se ao invés da orientação da Fig. III.1 tivermos a da Fig. III.2 com $\theta \neq \gamma = 0$ vem:

$$\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_n = \mu_2$$

$$\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n = \mu_1 \cos \theta$$

$$\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_n = \mu_1 \operatorname{sen} \theta$$

$$\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta = 0$$

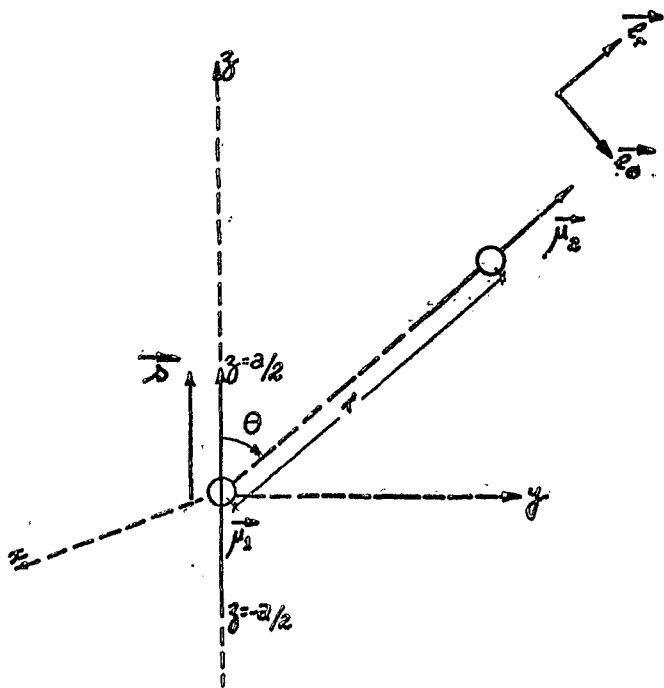


FIG. III.2 — Dipoles base e de campo na posição relativa $\theta \neq \frac{\pi}{2} = 0^\circ$

Estes valores em (III.9) resultam em:

$$\begin{aligned}
 W_{2,1}^* &= -K_e \mu_J \mu_2 \left[\frac{2 \cos \theta}{\kappa^3} + \frac{\delta^2}{\kappa^5} (10 \cos^3 \theta - 6 \cos \theta) \right] - \\
 &= K_e^2 \alpha_2 \mu_J^2 \left[\frac{J}{\kappa^6} (3 \cos^2 \theta + 1) + \frac{\delta^2}{\kappa^8} (25 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta - 3) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\delta^4}{4\kappa^{10}} (175 \cos^6 \theta - 165 \cos^4 \theta + 45 \cos^2 \theta + 9) \right] \quad (\text{III.13})
 \end{aligned}$$

Até agora colocamos o dipolo campo numa orientação particular a fim de simplificar nosso estudo. Se ao invés disso colocarmos μ_2 formando um ângulo $\theta \neq \gamma \neq 0^\circ$ com o eixo dos z , e em consequência com μ_1 temos da Fig. III.3 que

$$\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\kappa = \mu_2 \cos \Delta$$

$$\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta = \mu_2 \cos (\pi/2 + \Delta) = -\mu_2 \sin \Delta \quad (\text{III.14})$$

$$\vec{\mu}_J \cdot \vec{e}_\kappa = \mu_J \cos \theta$$

$$\vec{\mu}_J \times \vec{e}_\kappa = \mu_J \sin \theta$$

Estes valores substituídos em (III.9) nos mostram que:

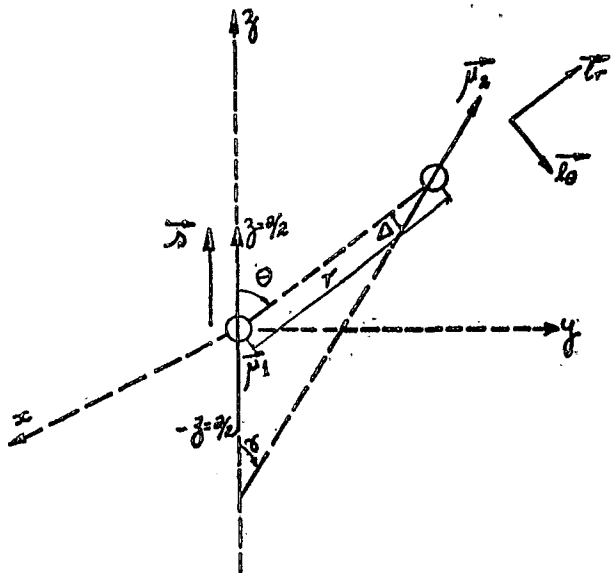


FIG. III.3 — Dipolos base e de campo na posição relativa $\theta \neq \gamma \neq 0^\circ$

$$\begin{aligned}
 W_{21}^* = & -K_e \mu_1 \mu_2 \left\{ \frac{1}{h^3} \left[(\cos^2 \theta + 1) \cos \gamma + \sin \theta \cos \theta \sin \gamma \right] + \right. \\
 & + \frac{\delta^2}{h^5} \left[\left(\frac{5}{2} \cos^4 \theta + 3 \cos^2 \theta - \frac{3}{2} \right) \cos \gamma + \left(\frac{5}{2} \cos^2 \theta - \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{9}{2} \cos \theta \right) \sin \theta \sin \gamma \right] \left. - K_e^2 \alpha \mu_1^2 \left[\frac{1}{h^6} (3 \cos^2 \theta + 1) + \right. \right. \\
 & + \frac{\delta^2}{h^8} (25 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta - 3) + \frac{\delta^4}{4h^{10}} (175 \cos^4 \theta - 165 \cos^2 \theta + \\
 & \left. \left. + 45 \cos^2 \theta + 9) \right] \right\} \quad (III.15)
 \end{aligned}$$

Onde fizemos

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \theta - \gamma \\
 \sin \Delta &= \sin \theta \cos \gamma - \sin \gamma \cos \theta \quad (III.16) \\
 \cos \Delta &= \cos \theta \cos \gamma + \sin \gamma \sin \theta
 \end{aligned}$$

Considerando agora moléculas da mesma substância $\mu_1 = \mu_2$, as expressões (III.12), (III.13) e (III.14) se transformam em:

$$W_{21}^* = -K_e \mu^2 \left[\frac{2}{h^3} + \frac{4\delta^2}{h^5} + K_e \alpha \left(\frac{4}{h^6} + \frac{16\delta^2}{h^8} + \right. \right.$$

$$+ \frac{16\delta^4}{\kappa^{10}})] , \quad \theta = \gamma = 0^0 \quad (III.17)$$

$$\begin{aligned} W_{21}^* = \kappa K_e \mu^2 \left[\frac{A}{\kappa^3} + \frac{B\delta^2}{\kappa^5} + K_e \alpha \left(\frac{C}{\kappa^6} + \frac{D\delta^2}{\kappa^8} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{E\delta^4}{\kappa^{10}} \right) \right] , \quad \theta \neq \gamma = 0^0 \quad (III.18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{21}^* = \kappa K_e \mu^2 \left[\frac{F}{\kappa^3} + \frac{G\delta^2}{\kappa^5} + K_e \alpha \left(\frac{C}{\kappa^6} + \frac{D\delta^2}{\kappa^8} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{E\delta^4}{\kappa^{10}} \right) \right] , \quad \theta \neq \gamma \neq 0^0 \quad (III.19) \end{aligned}$$

Onde:

$$A = 2 \cos \theta$$

$$B = 10 \cos^3 \theta = 6 \cos \theta$$

$$C = 3 \cos^2 \theta + 1$$

$$D = 25 \cos^4 \theta = 6 \cos^2 \theta - 3$$

$$E = \frac{1}{4} (175 \cos^6 \theta - 165 \cos^4 \theta + 45 \cos^2 \theta + 9)$$

$$F = (\cos^2 \theta + 1) \cos \gamma + \operatorname{sen} \theta \cos \theta \operatorname{sen} \gamma \quad (\text{III.20})$$

$$G = \left[\frac{5}{2} \cos^4 \theta + 3 \cos^2 \theta - \frac{3}{2} \right] \cos \gamma + \\ + \left[\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{9}{2} \cos \theta \right] \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \gamma$$

Concluindo podemos escrever a expressão geral da energia de interação dipolo-dipolo instantânea numa forma vetorial como :

$$u_{21} = K_e \left[\frac{X_1}{r^3} + \frac{X_2 \delta^2}{r^5} + K_e \alpha \left(\frac{X_3}{r^6} + \frac{X_4 \delta^2}{r^{10}} + \frac{X_5 \delta^4}{r^{10}} \right) \right] \quad (\text{III.21})$$

onde

$$X_1 = 2 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_r) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_r) + (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_r|$$

$$X_2 = 2 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_r) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_r) (5 \cos^2 \theta - 3) + \frac{3}{2} (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{e}_\theta) |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_r| (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$X_3 = 4 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_r)^2 + |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_r|^2$$

$$X_4 = 8 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_r)^2 (5 \cos^2 \theta - 3) + 3 |\vec{\mu}_1 \times \vec{e}_r|^2 (5 \cos^2 \theta - 1)$$

(III.22)

$$X_5 = 4 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{e}_n)^2 (25 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 9) + \\ + \frac{9}{4} |\mu_1 \times e_n|^2 (25 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1)$$

ANEXO IV - VALOR MÉDIO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONSIDERADAS TODAS AS ORIENTAÇÕES γ ENTRE OS DÍPOLOS

A expressão

$$u_{21} = -K_e \left(\frac{X_1}{r^3} + \frac{X_2 \delta^2}{r^5} + K_e \left(\frac{X_3}{r^6} + \frac{X_4 \delta^2}{r^8} + \frac{X_5 \delta^4}{r^{10}} \right) \right) \quad (\text{IV.1})$$

Nos possibilita dizer que o valor esperado de energia potencial será :

$$E(u_{21}) = \int_{-\infty}^{\infty} u_{21} g(u_{21}) du_{21} \quad (\text{IV.2})$$

Porém, esta integral é de difícil cálculo, e vários métodos tem sido até hoje empregados para sua resolução, quer diretamente ou indiretamente através inclusive de expansões em

são apropriadas. Principalmente quando estudamos um líquido real discrepâncias surgem devido a uma forma imprecisa para função de interação u_{21} , ou uma teoria não satisfatória relacionando a função de distribuição $g(u_{12})$, e ainda o que é bastante importante ao fato da possível ocorrência de forças de muitos corpos.

Desta forma se observarmos a dependência funcional de u_{21} veremos que é segundo γ , ângulo entre os dipolos, θ e ϕ , ângulos que definem a orientação da aproximação de um dipolo em relação ao outro, e finalmente r , o afastamento entre os dipolos. As técnicas para tratar das funções de distribuição tem sido bastante exploradas. Porém ao que tudo indica, enquanto não conseguimos um modelo probabilístico que com uma função de distribuição adequada descreva o comportamento dos líquidos reais em toda sua faixa de existência, sempre existirão lugares para modelos aproximados. Pela adequação de constantes estes modelos descrevem o comportamento dos líquidos em determinadas condições pré-estabelecidas.

Baseados nessa ideia realizamos nosso trabalho buscando proporcionar subsídios teórico-práticos para trabalhos futuros no assunto líquidos polares.

A expressão (IV.1) tem seu valor médio \bar{u}_{21}^{ω} no es-

paço das coordenadas, dado por :

$$\begin{aligned} \bar{u}_{21}^w = -K_e \left[\frac{X_j}{r^3} + \frac{\bar{X}_2 \delta^2}{r^5} + K_e \left(\frac{\bar{X}_3}{r^6} + \frac{X_4 \delta^2}{r^8} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\bar{X}_5 \delta^4}{r^{10}} \right) \right] \end{aligned} \quad (IV.3)$$

onde

$$\bar{X}_i^w = \frac{\int X_i dw}{\int dw} \quad (IV.4)$$

Portanto quando $w = \gamma$ temos :

$$\bar{X}_i^Y = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} X_i d\gamma \quad (IV.5)$$

O que acarreta .:

$$\bar{X}_1^Y = \bar{X}_2^Y = 0 \quad (IV.6)$$

pois as parcelas relativas ao dipolo de campo originam termos em $\cos \gamma$ e $\sin \gamma$.

$$\text{Portem } \bar{X}_3^Y = X_3 \quad (IV.7)$$

$$\bar{X}_4^Y = X_4 \quad (IV.8)$$

$$\bar{x}_5^y = x_5$$

pois as parcelas são independentes de γ .

Desta forma o valor médio da energia levadas em conta todas as orientações γ do dipolo de campo em \underline{P} da Fig.

III.3 acarreta uma expressão de tipo

$$u_{21}^{\gamma} = -K_e^2 \alpha \left(\frac{x_3}{\kappa^6} + \frac{x_4 \delta^2}{\kappa^8} + \frac{x_5 \delta^4}{\kappa^{10}} \right) \quad (\text{IV.10})$$

ANEXO V - VALOR MÉDIO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONSIDERADOS OS ÂNGULOS DE APROXIMAÇÃO θ E ϕ .

Calculando o valor médio em relação a θ e ϕ vamos utilizar o elemento de área :

$$dA = \kappa^2 \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi \quad (\text{V.1})$$

e a nossa expressão do valor médio em (IV.10) será :

$$u_{21}^{\gamma, \theta, \phi} = \frac{\int dA \bar{u}_{21} dA}{\int dA dA} =$$

$$\bar{u}_{2j}^Y; \theta, \phi = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \bar{u}_{2j}^Y \cdot \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi} \quad (V.2)$$

ou seja

$$\bar{u}_{2j}^Y; \theta, \phi = \frac{\int_0^\pi \bar{u}_{2j}^Y \text{sen } \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \text{sen } \theta \, d\theta} = \frac{-\int_0^\pi \bar{u}_{2j}^Y \cdot \text{sen } \theta \, d\theta}{2} \quad (V.3)$$

Substituindo os valores \bar{u}_{2j}^Y dados pela expressão (III.22) vem

$$\begin{aligned} \bar{u}_{2j}^Y; \theta, \phi &= K_e^2 \frac{\alpha \cdot \mu^2}{2} \int_0^\pi \left[\frac{1}{h^6} (3\cos^2\theta + 1) + \frac{\delta^2}{h^8} (25\cos^4\theta - 6\cos^2\theta - \right. \\ &\quad \left. + 3) + \frac{\delta^4}{4h^{10}} (175\cos^6\theta - 165\cos^4\theta + 45\cos^2\theta + 9) \right] \text{sen } \theta \, d\theta \\ &= K_e^2 \frac{\alpha \cdot \mu^2}{2} \int_0^\pi \left[\frac{1}{h^6} \frac{d}{d\theta} (\cos^3\theta + \cos\theta) + \frac{\delta^2}{h^8} \frac{d}{d\theta} (5\cos^5\theta - \right. \\ &\quad \left. + 2\cos^3\theta + 3\cos\theta) + \frac{\delta^4}{4h^{10}} \frac{d}{d\theta} (25\cos^7\theta - 33\cos^5\theta + 15\cos^3\theta + \right. \\ &\quad \left. + 9\cos\theta) \right] d\theta \end{aligned}$$

$$= - 2K_e^2 \alpha \mu^2 \left(\frac{1}{\hbar^6} + \frac{2s^4}{\hbar^{10}} \right). \quad (V.4)$$

$$\bar{u}_{2j}^{\gamma, \theta, \phi} = - \frac{2K_e^2 \alpha \mu^2}{\hbar^6} \left(1 + \frac{2s^4}{\hbar^4} \right) \quad (V.5)$$

que \bar{E} a energia no espaço das coordenadas. Quando $s \ll \hbar$ temos o caso do dipolo ideal qual seja

$$\bar{u}_{2j}^{\gamma, \theta, \phi} = - K_e^2 \frac{2\alpha \mu^2}{\hbar^6} \quad (V.6)$$

Se observarmos a ordem de grandeza deste termo vamos ver que se-

$$\bar{u}_{2j}^{\gamma, \theta, \phi} = 0 \quad (-10 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}) \quad (V.7)$$

que \bar{E} a ordem de grandeza geral das energias de vaporização dos líquidos. Assim parece razoável explicar as energias de coesão dos líquidos através deste argumento. Acresce que estamos levando em conta um termo em s^4 , que certamente dará maior precisão aos valores de energia encontrados.

SÍMBOLOS ===== IMPORTANTES

$A(N, V, T)$	energia livre de Helmholtz
\vec{a}	separação entre o centro de cargas positivo e negativo numa molécula
$c^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$	função correlação específica
D	debye, $1D = 10^{-18}$ esu.cm
d	densidade em gramas/cm ³
dA	elemento de área
$d\vec{r}_i$	elemento de volume da molécula i no espaço das coordenadas
dV	elemento de volume no espaço das coordenadas
dw_i	elemento de volume da molécula i no espaço das orientações
$E(N, V, T)$	energia interna
E_i	Campo elétrico induzido em P devido a molécula i
$E(u_{12})$	valor esperado de energia potencial de interação dipolo-dipolo
E_0	campo elétrico externo aplicado
e_i	carga elétrica i

$\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$	unitários das direções x, y, z
$F(N, V, T)$	energia livre de Gibbs
$g(r_{12})$	função de distribuição radial
$g(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$	função correlação genérica
$H(N, V, T)$	entálpia
h	constante de Planck
$h(r_{12})$	função correlação de pares
J	número de estados moleculares
K_e	constante de origem elétrica $K_e = 9 \cdot 10^9$ Newton. Coulomb ⁻² metro ²
k	constante de Boltzmann, $1,3805 \cdot 10^{-21}$ joule / °K
M	peso molecular
\vec{m}	momento elétrico de um sistema de cargas
m	massa de uma molécula
n	Índice de refração de substância
N_0	número de Avogadro
$p(N, V, T)$	pressão
$P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$	função de distribuição específica

Q	carga elétrica total
$Q(N, V, T)$	função de partição canônica
\bar{R}	Índice de refração molar
\bar{r}	separação entre as moléculas
$S(N, V, T)$	entropia
\vec{s}	$\vec{a} = 2\vec{s}$
T	temperatura absoluta
T_c	temperatura absoluta crítica
T_e	temperatura absoluta normal de ebulição
u	energia potencial total
u_{12}	energia potencial de interação dipolo-dipolo
V	volume total no espaço das coordenadas
\bar{X}_j^i	valor médio de i em relação a j
Z	integração de configuração
\bar{W}_{ij}	orientação entre as moléculas i e j
α	polarizibilidade total
α_0	polarizibilidade por distorção
α_μ	polarizibilidade por orientação

γ	ângulo entre os dipolos
ϵ_0	permissividade absoluta no vácuo
$\phi(\vec{\kappa}_1, \dots, \vec{\kappa}_n)$	energia potencial de uma molécula num campo externo
$\vec{\mu}$	momento dipolo permanente
$\vec{\mu}_i^*$	momento dipolo reduzido da molécula i
$\mu(N, V, T)$	potencial químico
$\lambda^{1/2}$	fator de proporcionalidade
Ω	volume total no espaço das orientações
ρ	densidade numérica molecular
$\rho(\vec{\kappa}_1, \dots, \vec{\kappa}_n)$	função de distribuição genérica
θ e ϕ	ângulos num sistema de coordenadas esférica

BIBLIOGRAFIA

- 1 - TEMPERLEY, H. N. V., 1968, em: *Physics of Simple Liquids*, Ed. Temperley, Rowlinson, Rushbrooke (Wiley Inter Science) p. 3.
- 2 - DEBYE, P., 1915, *Ann. Physik* 46, 809.
- 3 - EHRENFEST, P., 1915, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 17, 1184.
- 4 - DEBYE, P., 1927, *Physik. Z.* 28, 135.
- 5 - ZERNIKE, F. e J.A. PRINS, 1927, *Z. Physik* 41, 184.
- 6 - FURUKAWA, K., 1962, *Rept. Progr. Phys.* 25, 395
- 7 - KRUIJ, R. F., 1962, *Chem. Rev.* 62, 319
- 8 - RANDALL, J. T., 1934, *The Diffraction of X - Rays and Electrons by Amorphous Solids and Gases* (Wiley, NEW YORK) p. 107.
- 9 - KIRKWOOD, J. G., 1935, *J. Chem. Phys.* 3, 300.
- 10 - ALDER, B. J. e T. WAINWRIGHT, 1957, *J. Chem. Phys.* 27, 1209.
- 11 - WOOD, W. W. e J. D. JACOBSON, 1957, *J. Chem. Phys.* 27, 1207.
- 12 - WERTHEIM, M. S., 1971, *J. Chem. Phys.* 55, 4291.
- 13 - HILL, T. L., 1957, em: *Statistical Mechanics* (Mc Graw-Hill), p. 180.
- 14 - FISHER, I. Z., 1964, em: *Statistical Theory of liquids* (The University of Chicago Press). p. 118.

- 15 - ORNSTEIN, L. S. e F. ZERNIKE, 1914, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 17, 793.
- 16 - BOTTCHEK, C. J. F., 1952, Theory of Electric Polarization (Elsevier Publishing Company), p.17.
- 17 - RUSHBROOKE, G. S., 1968; em: Physics of Simple Liquids, Ed. Temperley, Rowlinson, Rushbrooke (Wiley Interscience), Capitulo 2.
- 18 - EISENHART, C, HASTAY, N. W., WALLIS, W.A. Techniques of Statistical Analysis (Mc Graw-Hill), Capitulo 2.
- 19 - GAMBILL, 1959, Chem Eng., Jun 15, p. 182-183.