

A superfície líquida

M. M. TELO DA GAMA

Departamento de Física da F.C.U.L. e Centro de Física da Matéria Condensada
Av. Prof. Gama Pinto, 2, 1699 Lisboa, Codex, Portugal

B. S. ALMEIDA

Departamento de Química do IST e Centro de Química Estrutural
Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa, Codex, Portugal

P. I. TEIXEIRA

Centro de Física da Matéria Condensada
Av. Prof. Gama Pinto, 2, 1699 Lisboa, Codex, Portugal

Apresentamos neste artigo uma descrição com fins didácticos da estrutura molecular das superfícies líquidas e de como ela se relaciona com (i) propriedades macroscópicas como a tensão superficial e (ii) as forças intermoleculares que se exercem entre as partículas.

1. Introdução

É bem conhecido que a superfície da água se comporta, do ponto de vista mecânico, como se se tratasse de uma membrana em tensão. Caracterizamos macroscopicamente este comportamento atribuindo à superfície uma força por unidade de comprimento que contraria o aumento da respectiva área, a chamada tensão superficial.

Entre as manifestações correntes da tensão superficial que discutiremos nas secções seguintes contam-se a forma de gotículas e de pequenas bolhas, a ascensão e descida de líquidos em tubos capilares e o ângulo de contacto de gotas sobre superfícies sólidas.

O interesse que temos no comportamento das interfaces é não só teórico como também eminentemente prático, uma vez que muitos dos processos tecnológicos modernos dele dependem. Os fenómenos superficiais são importantes sempre que houver transporte de massa e energia entre fases, ou quando a região interfacial concentrar parte considerável das moléculas do sistema.

Este artigo está estruturado da seguinte maneira: começamos por discutir de uma forma geral a estrutura molecular de sólidos, líquidos

e gases (secção 2), bem como a função de distribuição radial (secção 3).

Na secção 4 discutimos potenciais intermoleculares e modelos para líquidos simples e na secção 5 descrevemos os aspectos gerais da estrutura molecular das superfícies líquidas. Na secção 6 definimos energia superficial e tensão superficial, na secção 7 descrevemos aspectos do comportamento interfacial próximo da coexistência das 3 fases e na 8 referimos um caso particularmente interessante — a transição de «wetting» — descoberta há apenas alguns anos.

Finalmente na secção 9 nomeamos algumas teorias usadas para o cálculo das propriedades de uma interface líquido-vapor e apresentamos exemplos de aplicação.

2. O estado líquido

Enquanto um sólido cristalino apresenta ordem de grande alcance, num gás a baixa pressão as moléculas não se encontram praticamente correlacionadas, isto é, a posição de uma molécula é quase independente das posições de todas as outras (ver figs. 1(a) e 1(c)). Podemos portanto calcular as propriedades termodinâmicas e estruturais de sólidos e gases

reais com base em perturbações de sistemas ideais bem conhecidas — o cristal ideal (rígido), consistindo num conjunto de (uma ou mais) moléculas fixas nos pontos de uma rede cristalina perfeita e infinita; e o gás ideal, composto por um conjunto de moléculas completamente independentes. No primeiro caso toda a energia do sistema é de natureza potencial, enquanto no segundo só existe energia cinética.

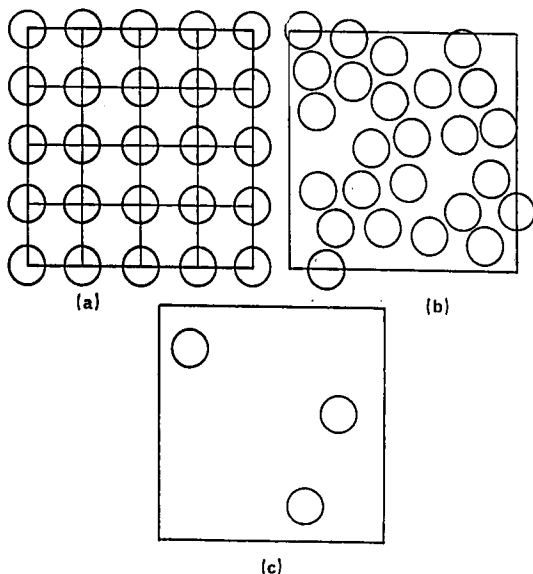


Fig. 1 — Os estados sólido (a), líquido (b) e gasoso (c) da matéria (representação esquemática). Nos sólidos reais, os átomos vibram em torno das suas posições de equilíbrio (ilustradas em (a)) e existem defeitos — átomos que faltam ou que se encontram deslocados. Num gás ideal as moléculas são pontuais enquanto que num gás real o volume molecular não pode ser ignorado (c).

De facto, num sólido *real* os átomos e/ou moléculas vibram em torno das suas posições de equilíbrio e num gás real há interações entre as partículas. Isso não impede, porém, que a energia total seja dominada pelo termo potencial no primeiro caso (pelo menos, a temperatura afastada do ponto de fusão) e pelo termo cinético no segundo, dada a grande separação média entre as partículas.

Um líquido situa-se, no entanto, longe de qualquer destes casos-limite, e tanto o termo potencial como o cinético contribuem significativamente para as suas propriedades termo-

dinâmicas. Microscopicamente, um líquido apresenta ordem de curto alcance, mas ao contrário do que se passa nos sólidos, a correlação entre as posições das moléculas tende para zero à medida que a distância entre elas aumenta (ver fig. 1(b)).

3. A função de distribuição radial

A função de distribuição de pares $g(r)$, definida como a razão entre a densidade numérica de moléculas na posição r medida a partir de uma dada molécula tomada como origem ($r=0$) e a densidade média $\rho=N/V$, onde N é o número de partículas e V o volume, fornece-nos uma descrição particularmente útil da estrutura microscópica de um sistema. Isto é, $g(r)$ é proporcional à densidade de «probabilidade condicional» de encontrar uma molécula na posição r , sabendo que existe uma em $r=0$.

Para um sistema isotrópico (líquido ou gasoso), $g(r)$ é apenas função de r (distância radial) e é conhecida por função de distribuição radial. Seja $\Delta N(r)$ o número médio de centros moleculares situados no interior de uma «coroa» esférica de espessura Δr à distância r do centro de uma dada molécula. A função de distribuição radial é então dada pelo limite

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta N(r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r} \quad (1)$$

Como ρ é a densidade média, $g(r)=1$ corresponde à não existência de correlação entre as partículas. Além disso, $g(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow 0$ dada a repulsão entre os centros das moléculas que impede a sobreposição dos centros moleculares.

A figura 2 ilustra o comportamento de $g(r)$ para sólidos, líquidos e gases. Num sólido ideal (rígido), $g(r)$ consiste numa série de picos muito bem definidos (funções δ) situados a intervalos regulares ao longo de uma fiada reticular, traduzindo a correlação perfeita existente entre as posições de todas as moléculas (fig. 2(a)). Num sólido real os picos serão mais largos e mais baixos, mas à escala da figura tudo se manterá praticamente inalterado.

Num gás ideal, $g(r)$ é identicamente igual à unidade, isto é, as moléculas são completa-

mente independentes, enquanto que num gás real $g(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow 0$ e $g(r)$ é ligeiramente maior do que 1 (reflectindo a tendência para a formação de agregados) para distâncias da ordem de um diâmetro molecular (fig. 2(c)).

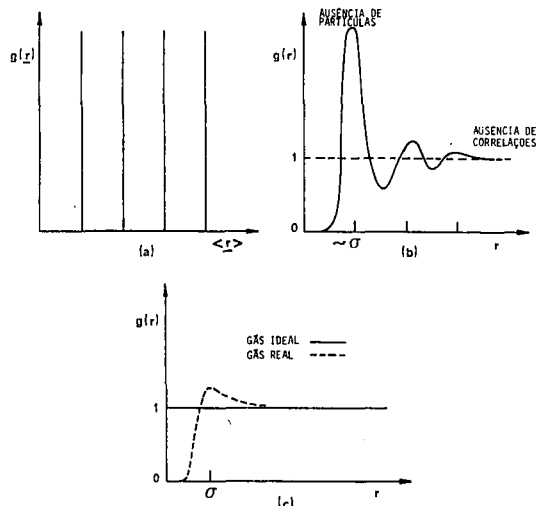


Fig. 2 — Função de distribuição radial para um sólido ideal (ao longo de uma fiada reticular) (a), para um líquido (b), e para um gás (c). Num sólido real os picos de (a) tornam-se mais largos (ver texto), mas a figura mantém-se qualitativamente inalterada. Num gás real $g(r)$ tende para zero para pequenos valores de r (devido ao volume molecular) e apresenta um máximo pouco acentuado para $r \sim \sigma$ que se deve a uma leve tendência para a formação de agregados. Num líquido as distâncias mais favoráveis entre pares de moléculas são aproximadamente múltiplas de σ (ver texto para mais pormenores).

Finalmente, num líquido denso $g(r)$ tem a forma que a figura 2(b) ilustra. Para distâncias inferiores a alguns diâmetros moleculares, a probabilidade de encontrar uma molécula a uma distância r da origem é maior do que 1 se r for (aproximadamente) um múltiplo inteiro do diâmetro molecular; e inferior a 1 se assim não for. A altura dos picos decresce, porém, rapidamente à medida que r aumenta e $g(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$.

4. Potenciais intermoleculares e modelos para líquidos clássicos simples

O modelo mais simples de fluido consiste num conjunto de partículas clássicas, eléctrica-

mente neutras, interagendo por meio de potenciais entre pares de moléculas que dependem unicamente da distância r entre os seus centros (a hipótese das forças centrais foi já feita na secção 3 quando considerámos a isotropia da função de distribuição radial). É claro que o problema real é muito mais complicado, pelo que é preferível olhar o potencial intermolecular como uma interacção efectiva. Um exemplo simples e largamente utilizado é o potencial de Lennard-Jones ilustrado na fig. 3(a).

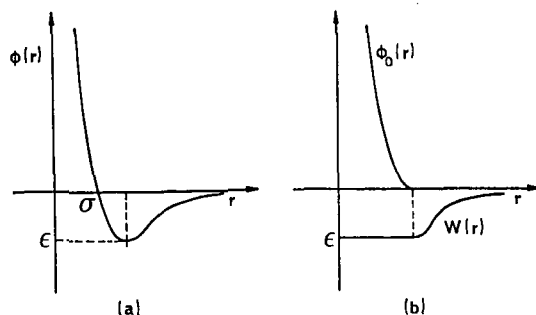


Fig. 3 — (a) O potencial intermolecular de Lennard-Jones (12-6) tem a expressão analítica

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

onde ϵ é a energia da interacção quando o potencial é mínimo, e σ (a distância para a qual $\phi(r)$ se torna positivo) é uma medida do diâmetro molecular. (b) A divisão do potencial de pares de Weeks, Chandler e Andersen (WCA) [8]: $\phi(r)$ divide-se num termo de referência $\phi_0(r)$ (que representa a parte repulsiva) e numa perturbação $W(r)$ (que descreve a parte atractiva).

O potencial é fortemente repulsivo a pequenas distâncias e fracamente atractivo a distâncias maiores. O termo repulsivo (repulsão dos vizinhos mais próximos) é responsável pela estrutura local, enquanto o termo atractivo cria um fosso de potencial (campo médio) para as partículas do líquido.

Os resultados de simulações em computador feitos há cerca de 25 anos mostraram [3, 8, 12] que a estrutura dos fluidos densos simples é, de facto determinada pelas forças repulsivas. Os mesmos resultados revelaram ainda, que as propriedades do sistema repulsivo são reproduzidas com rigor por um sistema equi-

valente composto por esferas duras. Isto é, embora não exista um sistema de referência analiticamente simples para os líquidos, existe um sistema prático — o fluido de esferas duras de densidade numérica ρ igual à do fluido real e cujo diâmetro é uma função (pré-determinada, mas) bastante complexa da densidade ρ e da temperatura T . Este sistema só pôde porém ser tratado quantitativamente depois do aparecimento dos computadores modernos de alta velocidade.

As teorias teomodinâmicas de perturbações [3, 8] que tanto êxito tem tido na previsão das propriedades dos líquidos simples, baseiam-se precisamente na divisão do potencial num termo repulsivo e numa perturbação atractiva (a fig. 3 (b) ilustra uma divisão particularmente útil).

5. A superfície líquida

Estamos frequentemente interessados em fluidos não homogêneos, como sejam misturas binárias com interface líquido-líquido ou sistemas em que um líquido e o seu vapor estão separados por uma interface.

De um ponto de vista microscópico, a descrição de uma interface compreende a especificação de várias funções de distribuição de probabilidade [8] que sofrem variações numa gama de transição chamada região superficial. Destas, a mais importante é o perfil de densidade $\rho(r)$ que varia entre o valor que toma no líquido, ρ_l , e o valor que temos no vapor, ρ_v , ao longo duma distância que é tipicamente da ordem de alguns diâmetros moleculares (desde que a temperatura seja inferior à temperatura crítica das fases homogêneas). Numa interface plana de um sistema com forças centrais (por exemplo, árgon ou metano líquidos), o perfil de densidade é exclusivamente função da distância z medida perpendicularmente à interface (ver figs. 4(a) e 5(a)). Ao aproximarmos da temperatura crítica T_c , a região superficial entre o líquido e o vapor aumenta de espessura acabando por se tornar macroscópica para $T = T_c$.

No caso de líquidos mais complicados, como o álcool (ver figs. 4(b) e 5(b)), precisa-

mos de mais uma função para descrever a região interfacial — o parâmetro de ordem $\eta(z)$, i.e. uma medida do número de moléculas com cota z orientadas perpendicularmente à interface e com as extremidades polares apontadas para a fase líquida que as atrai com maior intensidade.

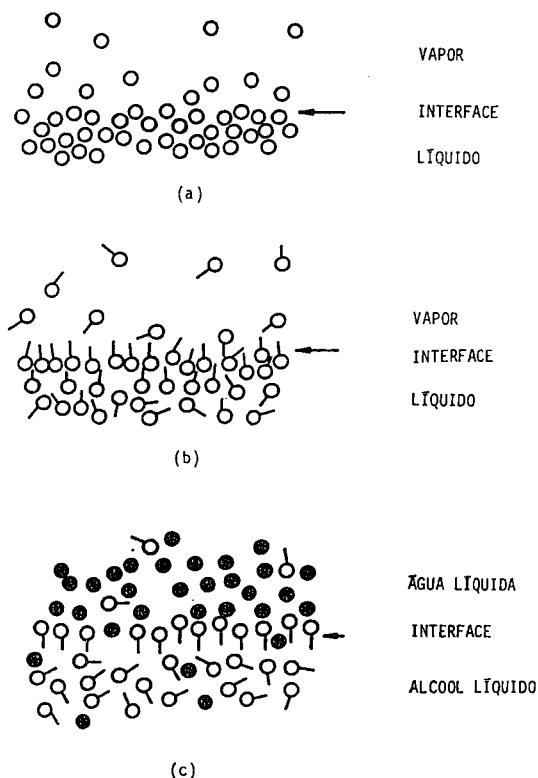


Fig. 4 — (a) Interface líquido-vapor de um sistema com forças centrais, por exemplo, árgon ou metano líquidos. (b) Interface líquido-vapor do álcool. As extremidades polares das moléculas são atraídas para o líquido, enquanto as extremidades apolares apontam preferencialmente para a fase de vapor. (c) Interface água (líquida) — álcool (líquido). As extremidades polares das moléculas do álcool apontam para a fase aquosa.

Se na fig. 4(b) substituirmos a fase de vapor por água líquida, as moléculas inverterão a sua orientação (fig. 4(c)) devido às forças de atracção entre a água e as extremidades polares das moléculas serem agora mais intensas e o parâmetro de ordem atrás definido é agora negativo (fig. 5(c)). A descrição completa da interface deste sistema exige a especificação

de dois perfis de densidade (um para a água e outro para o álcool) e do parâmetro de ordem do álcool (ver fig. 5(c)).

Como a vizinhança de uma molécula que se encontra na interface é normalmente muito diferente da de qualquer outra situada no interior de uma fase, as concentrações locais na interface são diferentes das concentrações em volume. Se a concentração de uma dada espécie química for maior na interface, diz-se que aquela foi adsorvida (positivamente) nesta. É o caso do álcool na mistura água-álcool (figs. 4(c) e 5 (c)).

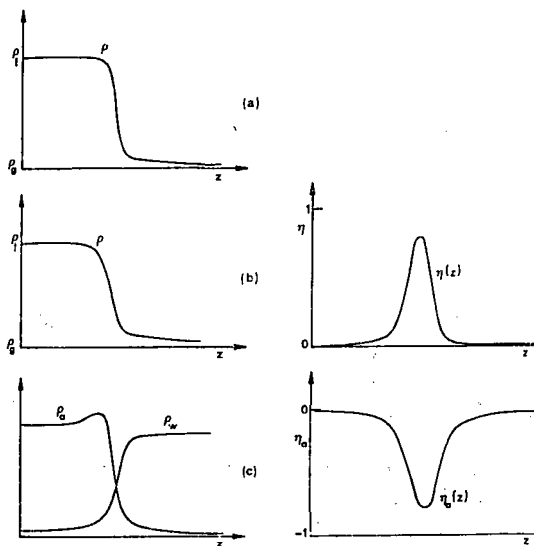


Fig. 5 — (a) Perfil de densidade $\rho(z)$ de um sistema com forças centrais, por exemplo, árgon ou metano líquidos. (b) Perfil de densidade $\rho(z)$ e parâmetro de ordem $\eta(z)$ do álcool. O máximo de $\eta(z)$ ocorre para um valor de z situado na interface. (c) Perfis de densidade $\rho_a(z)$ e $\rho_w(z)$ do álcool e da água e parâmetro de ordem $\eta_a(z)$ do álcool no sistema líquido, binário, constituído por água e álcool. $\eta_a(z)$ é negativo, o que traduz o facto de as moléculas de álcool apontarem as suas extremidades polares para a fase aquosa (ver texto) (cf. fig. 4(c)).

A adsorção de uma espécie química pode conduzir a um decréscimo apreciável da tensão superficial. Este fenómeno tem aplicações [18] de grande importância como sejam a recuperação de petróleo por injeção e a indústria dos sabões.

6. Energia superficial e tensão superficial

A energia superficial de um líquido é a quantidade de energia necessária para criar uma nova superfície com área igual à unidade. Para melhor compreensão, imaginemos que seccionamos de algum modo uma coluna de líquido de secção recta unitária. É necessário dispendir energia para vencer as interacções entre as moléculas de ambos os lados do corte. Se houver N_A moléculas por unidade de secção recta ($N_A \sim 1/\sigma^2$ onde σ é o diâmetro molecular), a energia que é preciso fornecer (por unidade de área) é da ordem de $1/2 N_A n \epsilon$, onde n é o número de vizinhos mais próximos de cada molécula, ϵ é o simétrico da energia potencial do sistema de duas moléculas situadas nas suas posições de equilíbrio e $1/2 N_A n$ é o número de interacções entre vizinhos mais próximos que têm de ser vencidas para se criar a nova superfície. Como neste processo se formam duas superfícies de área igual à unidade, a energia superficial é $1/4 N_A n \epsilon$.

A tensão superficial, definida como a força que tende a fechar uma secção de comprimento unitário praticada na superfície do líquido, está relacionada com a energia superficial definida atrás. Imaginemos uma película delgada de líquido, com superfícies superior e inferior, por exemplo um filme de sabão, suspenso num arame rectangular (fig. 6). Um

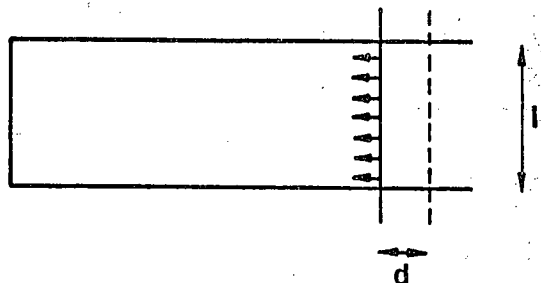


Fig. 6 — Película líquida suspensa num arame rectangular. O lado direito é preciso aplicar-lhe para vencer a tensão superficial é móvel, e a força que é proporcional ao comprimento l .

dos lados do rectângulo é móvel. Admite-se que a película tem espessura correspondente a muitos diâmetros moleculares. A força que a película exerce no lado móvel é $2 \gamma l$, onde l

é o comprimento do lado, γ a tensão superficial e o factor 2 aparece devido à existência de duas superfícies. Se fizermos o lado móvel deslizar de uma distância d , o trabalho realizado será $2\gamma ld$. Imaginemos agora que o processo se realiza com lentidão suficiente para que haja troca de calor entre o sistema e o meio, de modo a que tanto a temperatura como γ se mantenham constantes. Como a área total da película é aumentada de $2ld$, a quantidade de energia que é preciso fornecer é γ /unidade de área. É então evidente que a tensão superficial está relacionada com a energia superficial e com as forças intermoleculares (ver tabela 1). As duas grandezas não são

TABELA 1—Tensão superficial de várias substâncias puras a 20 °C.

Substância	γ / mN m ⁻¹
n-Hexano	18.43
Acetona	23.70
Tetracloro de carbono	26.66
Benzeno	28.86
Água	72.75
Mercúrio	480

porém idênticas. A tensão superficial é o trabalho que é preciso realizar para aumentar de uma unidade a área de uma superfície, a temperatura constante, e está relacionada com a energia livre de Helmholtz de excesso. A energia superficial, por seu lado, está relacionada com o excesso de energia interna por unidade de área.

De facto, se definirmos grandezas superficiais de excesso como a diferença entre os valores que essas grandezas tomam para um sistema real e para um sistema hipotético constituído por duas fases uniformes separadas por uma superfície matemática de espessura nula, pode demonstrar-se [5, 14] a partir da termodinâmica clássica que a energia superficial de excesso por unidade de área u_s é dada pela seguinte expressão:

$$u_s = \frac{F_s + TS_s}{A} \quad (2)$$

F_s e S_s representam os valores superficiais

de excesso, respectivamente, da energia de Helmholtz e da entropia, e A é a área da interface.

A equação (2) pode escrever-se na forma:

$$F_s = u_s A - TS_s \quad (3)$$

que evidencia a competição entre os termos energético e entrópico na determinação do valor da energia de Helmholtz do sistema. A minimização desta energia condiciona a forma da interface no equilíbrio — o termo entrópico tende a alargar a zona de transição enquanto que a energia superficial de excesso, u_s , favorece uma diminuição da espessura da interface.

7. Capilaridade, ângulos de contacto e «wetting»

O comportamento das interfaces próximo da coexistência de três fases é particularmente interessante e merece atenção especial. Consideremos um sistema no qual três fases distintas, A, B e C, coexistem em equilíbrio (fig. 7). Seja γ_{ij} a tensão interfacial entre as fases i e j . Tomaremos AC como sendo a interface a que corresponde a tensão mais elevada. Pode então argumentar-se que as tensões satisfazem a desigualdade [15, 16]

$$\gamma_{AC} \leq \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \quad (4)$$

Quando for válida a igualdade (regra de Antonow), isto é, quando

$$\gamma_{AC} = \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \quad (5)$$

diz-se que a fase B molha a interface entre A e C. Na ausência da gravidade, a fase B forma então uma camada uniforme de espessura macroscópica entre as fases A e C (fig. 7(a)). Isto deve-se ao facto de a energia livre de excesso da interface AC relativamente às fases homogêneas resultar apenas das interfaces AB e BC separadas por uma distância macroscópica.

Quando for válida a desigualdade (4), diz-se que a fase B não molha (ou molha parcial-

mente) a interface entre A e C. Nesta situação, as três fases fluidas coexistem ao longo de uma linha de contacto (fig. 7(b)), sendo os ângulos

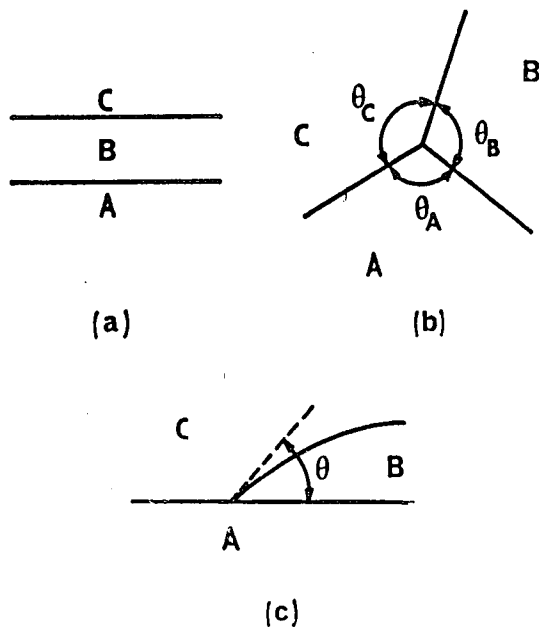


Fig. 7 — Equilíbrio entre três fases fluidas, A, B e C, coexistindo na ausência da gravidade. (a) A fase B molha completamente a interface AC, formando uma camada de espessura macroscópica entre as fases A e C. (b) A fase B molha incompletamente a interface AC. Passa a existir uma linha de coexistência das três fases, com ângulos de contacto não nulos entre os planos que separam pares de fases. (c) A fase B molha incompletamente a interface AC sendo A um sólido rígido; a linha de coexistência é definida por um único ângulo de contacto θ .

diedros dados pela condição do triângulo de Neumann [15, 16]

$$\frac{\sin \theta_C}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin \theta_A}{\gamma_{BC}} = \frac{\sin \theta_B}{\gamma_{AC}} \quad (6)$$

Se uma das três fases (digamos, A) for um substracto plano indeformável, e B e C forem duas fases fluidas, há que substituir a eq. (6) pela equação de Young

$$\gamma_{AC} = \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \cos \theta \quad (7)$$

onde θ é o ângulo de contacto da fase B na interface entre A e C (fig. 7(c)). Repare-se que θ depende apenas de grandezas termo-

dinâmicas (γ_{ij}) e que o sinal da diferença $\gamma_{AC} - \gamma_{AB}$ determina se θ é maior ou menor que 90° . A situação que a fig. 7(c) ilustra corresponde à nossa convenção de tomar γ_{AC} como a maior das três tensões.

Interfaces curvas como BC na fig. 7(c) estão associadas a uma diferença de pressão entre as duas fases fluidas B e C, diferença esta dada pela equação de Laplace [15],

$$p_B - p_C = \gamma_{BC} C \quad (8)$$

onde C é a curvatura da interface (definida como $C = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ sendo R_1 e R_2 os raios principais de curvatura [15]). Na ausência da gravidade (ou de outros campos exteriores) a diferença de pressão $p_B - p_C$ é uma constante no espaço. Nestas circunstâncias, a forma da gotícula da fase B é determinada unicamente pelo ângulo de contacto θ e pela tendência para a minimização da área da superfície total. As gotículas terão portanto forma esférica ($R_1 = R_2 = r$).

Por outro lado, na presença da gravidade vários fenómenos de capilaridade bem conhecidos (a ascensão capilar em tubos finos, a forma de gotículas ou bolhas microscópicas etc.) resultam do equilíbrio entre as forças hidrostáticas gravitacionais e as forças interfaciais.

8. A transição de «wetting»

Um dos problemas que tem atraído a atenção tanto dos teóricos como dos experimentalistas nos últimos anos é a transição de *wetting* [15, 16]. Esta transição dá-se quando a fase B deixa de molhar parcialmente a interface AC (figs. 7(b) e 7(c)) para passar a molhá-la completamente (fig. 7(a)), o que ocorre devido a uma variação da temperatura ou de qualquer outra variável termodinâmica equivalente. A fig. 8 ilustra uma transição deste tipo para um sistema líquido binário com fases separadas.

A física por detrás da transição de *wetting* é a seguinte. Suponhamos que é válida a desigualdade em (4), isto é, que a energia livre por unidade de área necessária para

formar uma interface entre as fases A e C é menor do que a necessária para a formação de uma camada intermédia da fase B, a qual

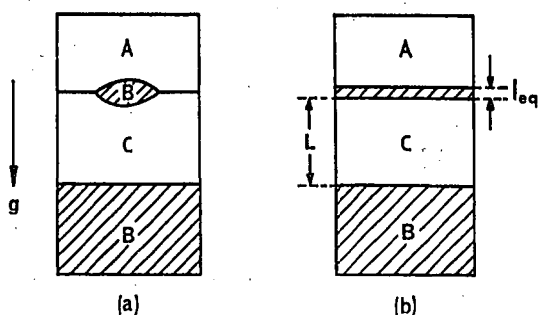


Fig. 8 — Separação das fases A, B e C num campo gravítico sendo B a fase de maior massa específica e que molha preferencialmente a interface AC. Dá-se uma transição de «wetting» entre os estados (a) em que B molha parcialmente a interface e (b) em que a molha completamente.

implica a criação de duas interfaces, AB e BC. Recordemos que $\gamma_{AC} > \gamma_{AB}$ e que B não molha completamente a superfície devido essencialmente ao custo em energia livre associado a γ_{BC} . Mas, se ao elevar-se a temperatura a tensão γ_{BC} diminuir mais rapidamente que a diferença $\gamma_{AC} - \gamma_{AB}$, existe uma temperatura T_w (a temperatura de «wetting») para a qual é válida a igualdade em (4), e para $T > T_w$ a fase B molha completamente a interface AC. Cahn [6, 15, 16] propôs originalmente que isto se devia à proximidade do sistema de um ponto crítico, no qual as fases B e C se tornam idênticas em presença da fase A.

9. Conclusões

Para descrever a estrutura e as propriedades termodinâmicas de uma interface líquido-vapor necessitamos de uma teoria para a energia livre de um fluido, não homogêneo, capaz de descrever quantitativamente a tensão superficial e os perfis de densidade, com base nas forças que se exercem entre as partículas do fluido.

Van der Waals em 1894 [15] deu a primeira descrição quantitativa da interface lí-

quido-vapor de fluidos com um único componente introduzindo poderosos métodos de aproximação na termodinâmica clássica.

Existem hoje teorias mais precisas [1, 4, 7], baseadas na mecânica estatística, que conduzem a equações formalmente exactas para os perfis de densidade, para a energia livre do sistema e para a tensão superficial. Estas equações não têm, contudo, utilidade prática por envolverem funções de distribuição de sistemas não homogêneos que ainda são desconhecidas. Há então que recorrer a aproximações mais ou menos simplificadas, como, por exemplo, a aproximação do quadrado do gradiente [7] que não é mais do que uma generalização microscópica da teoria de van der Waals [7, 15]. Neste tratamento considera-se a energia livre do fluido, não homogêneo, como um desenvolvimento em série nos gradientes de densidade truncado a partir dos termos de segunda ordem.

A título de exemplo apresentam-se na fig. 9 os perfis de densidade obtidos [17] a seis

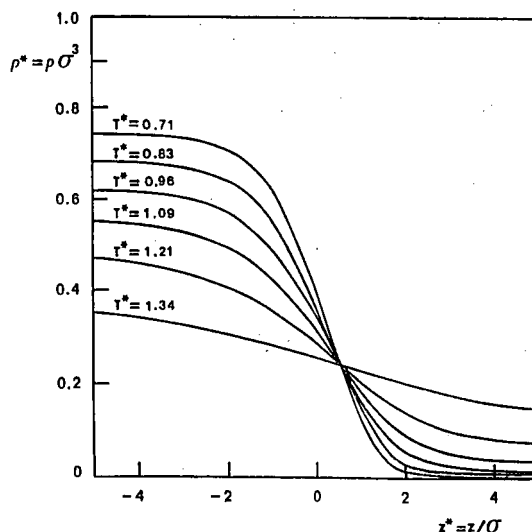


Fig. 9 — Perfis de densidade no equilíbrio de um fluido de Lennard-Jones a seis temperaturas diferentes [17] (em unidades reduzidas $T^* = KT/\epsilon$)

temperaturas diferentes para um fluido de Lennard-Jones (12-6), com base na aproximação do quadrado do gradiente. Na fig. 10 comparam-se valores da tensão superficial do

árgon líquido obtidos experimentalmente [13], através da simulação por computador [11] e usando a aproximação do quadrado do gradiente [17] e verifica-se que o acordo é razoável.

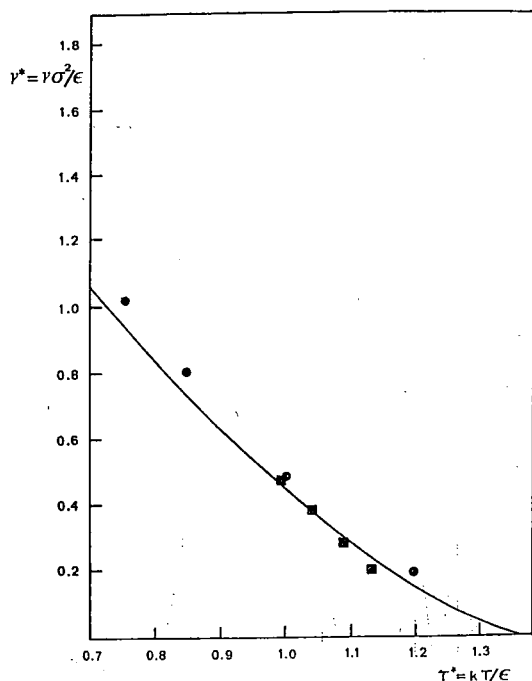


Fig. 10—A tensão superficial γ^* em função da temperatura (em unidades reduzidas). A curva corresponde à aproximação do quadrado do gradiente [17], e os símbolos assinalam os resultados obtidos em simulações com computador para um fluido de Lennard-Jones [11] (●), bem como os valores experimentais obtidos por Nadler [13] para o árgon líquido (■).

Uma alternativa útil (ainda que não rigorosa) para fins práticos (e ainda mais simples do que a aproximação do quadrado do gradiente) tem por base as chamadas teorias termodinâmicas clássicas [2].

Finalmente, existem dois aspectos do comportamento das interfaces que não são correctamente descritos nem pela aproximação do quadrado do gradiente nem por nenhuma teoria do tipo campo médio (categoria que inclui a maior parte das restantes teorias das superfícies líquidas). Um deles diz respeito às ondas de capilaridade e o outro às flutuações

críticas [9, 10, 15]. Estes aspectos são irrelevantes em muitas aplicações práticas o que não obsta a que a sua compreensão seja indispensável para uma descrição completa do comportamento interfacial (ver por exemplo os artigos de revisão de Jasnow [9, 10]).

REFERÊNCIAS

- [1] ABRAHAM, F. F. — *Phys. Rep.*, **53**, 93-156 (1979).
- [2] ALMEIDA, B. S. — Tese de doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa (1986).
- [3] BARKER, J. A. e HENDERSEN, D. — *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587-671 (1976).
- [4] CROXTON, C. A. — *Statistical mechanics of the liquid surface*. John Wiley and Sons, Inc., Londres (1980).
- [5] DEFAY, R.; PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A. e EVERETT, D. H. — *Surface tension and adsorption*. Longmans, Green and Co., Londres (1966).
- [6] DE GENNES, P. G. — *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827-863 (1985).
- [7] EVANS, R. — *Adv. Phys.*, **28**, 143-200 (1979).
- [8] HANSEN, J. P. e McDONALD, I. R. — *Theory of simple liquids*. Academic Press, Londres (1976).
- [9] JASNOW, D. — *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 1059-1132 (1984).
- [10] JASNOW, D. — *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 10, cap. 3, págs. 269-363, Academic Press, Londres (1986).
- [11] LEE, J. K.; BARKER, J. A. e POUND, G. M. — *J. Chem Phys.*, **60**, 1976-1980 (1974).
- [12] LEBOWITZ, J. L. e WAISMAN, E. M. — *Phys. Today*, Março, 24-30 (1980).
- [13] NADLER, K. C.; ZOLLWEG, J. A.; STREET, W. B. and McLURE, I. A. — *J. Coll. and Interface Sci.* (accepted for publication in the March issue) (1988).
- [14] ONO, S. e KONDO, S. — *Encyclopedia of Physics*, Vol. 10, pág. 134, Springer, Berlim (1960).
- [15] ROWLINSON, J. S. e WIDOM, B. — *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford (1982).
- [16] SULLIVAN, D. E. e TELO DA GAMA, M. M. — *Fluid Interfacial Phenomena*, Ch. 2, págs. 45-134, John Wiley and Sons, Inc., Londres (1986).
- [17] TELO DA GAMA, M. M. — Tese de doutoramento, Universidade de Bristol (1982).
- [18] VOLD, R. D. e VOLD, M. J. — *Colloid and Interface Chemistry*. Addison-Wesley, Reading Mass (1983).