

Líquidos a Pressões Negativas

LUÍS PAULO N. REBELO¹, ALEXANDER VAN HOOK², YI JUN YE³

Explica-se o conceito de pressão negativa e sua determinação experimental. Exemplificam-se ocorrências na natureza e métodos de obtenção e medida em laboratório. Apresenta-se uma breve revisão de estudos teóricos e experimentais efectuados em líquidos e soluções líquidas a pressões negativas e a contribuição destes trabalhos para a compreensão do comportamento termodinâmico deste estado físico da matéria.

INTRODUÇÃO

De entre as várias propriedades da matéria, a força de tensão não é usualmente referida em estudos do estado líquido. Pelo contrário, é um fenómeno bem familiar quando associado ao estado sólido.

O conjunto constituído por um cilindro e respectivo pistão, no interior do qual se encontra um líquido ocupando todo o volume disponível, constitui um sistema idealizado onde se pode testar a força de tensão máxima de um líquido. O cilindro está parcialmente ocupado com o líquido; o pistão encontra-se em contacto com a totalidade da superfície do fluido (Fig. 1a). À pressão interna normal do líquido, as moléculas que o constituem encontram-se a uma dada distância média de afastamento e mantêm-se juntas devido à atracção coesiva que exercem entre elas. O líquido é tensionado se o pistão for lentamente puxado para cima (Fig. 1b). Se o líquido aderir eficazmente à face inferior do pistão, então, à medida que o

pistão é puxado, o seu volume aumenta concomitantemente (em oposição às forças de coesão do fluido), em consequência do aumento do espaço entre as moléculas. Se o «puxão» exceder a pressão atmosférica, o líquido entrará num regime de pressão negativa. Quando atingir o limite da sua força de tensão, dar-se-á o seu colapso espontâneo (cavitação), separando-se numa fase líquida e numa fase gasosa, e ficando então sujeito à sua pressão de vapor (Fig. 1c).

Na situação de tensionamento representada esquematicamente na Fig. 1b, e dependendo das condições de temperatura e pressão a que o líquido está sujeito, este pode-se encontrar num estado de sobreaquecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio líquido+gás) sobrearrefecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio líquido+sólido), ou, *simultaneamente*, de sobreaquecimento e sobrearrefecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio sólido+gás ou ao ponto triplo s+l+g). Alan Hayward (1971) refere-se da seguinte forma a uma hipotética situação em que «moléculas pensantes» de um líquido que se encontram nesta última situação comentam o seu «estado»:

«Temporarily we're a bunch of schizophrenics. We're all desperately anxious both to freeze and to boil, even though we know very well that none of us can do both at once. It's a statistical certainty that, when the crunch comes, some of us will have to freeze and some of us will have to boil, while the rest of us stay liquid, before we're all at peace with ourselves again. But Old Father Chance will have to decide which of us does that».

O estudo das forças de tensão em líquidos e suas consequências está longe de ser de interesse estritamente acadé-

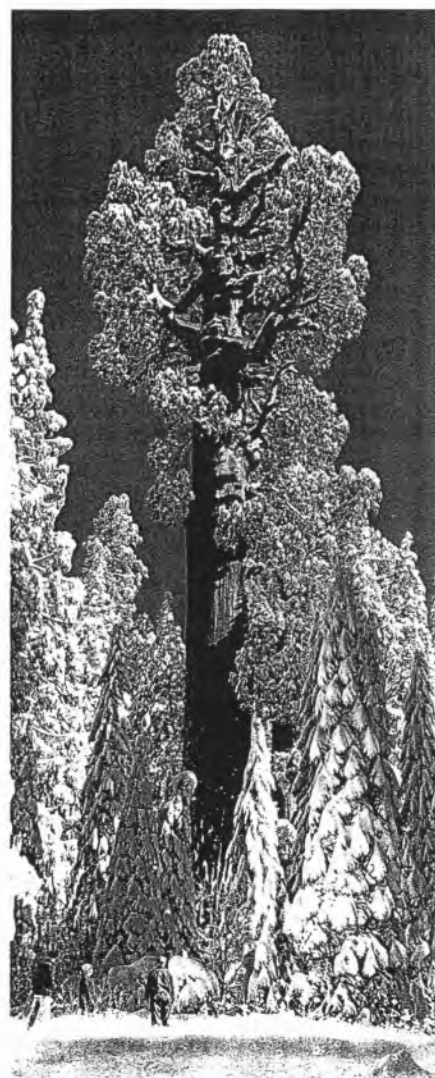
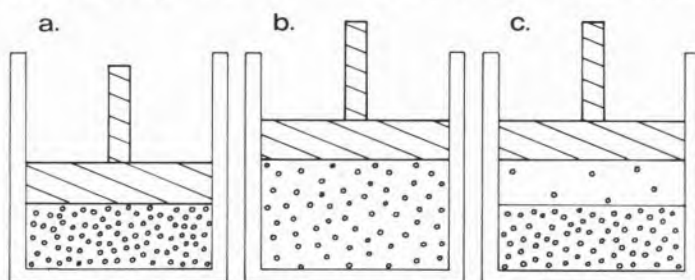


Fig. 2 — Sequoia gigante: em árvores deste tipo, que podem atingir alturas de mais de 100 m, a seiva é transportada a pressões negativas. Esta fotografia, tirada pelo fotógrafo Josef Muench, foi uma das 118 imagens escolhidas para serem enviadas nas Voyager 1 e 2.

Fig. 1 — Exemplificação do tensionamento de um líquido, usando o método do cilindro e correspondente pistão. (a): líquido à pressão atmosférica. (b): líquido tensionado (c): líquido à sua pressão de vapor, depois do colapso.



mico. Na natureza encontramos variados exemplos da sua importância em fenómenos que nos são bem familiares.

Pressões negativas desempenham um papel fundamental nas colunas capilares de seiva que transportam a água numa árvore desde as suas raízes até às folhas que se encontram no seu topo. Uma bomba de vácuo não consegue elevar uma coluna de água acima de aproximadamente 10 metros, correspondente a uma dife-

rença de pressão de 1 atm (~ 100 kPa). Muitas árvores podem apresentar uma altura muito superior a 10 metros (por exemplo as que se encontram nas florestas de sequoias gigantes da Califórnia — Fig. 2) e portanto a coluna de fluido que transporta a seiva encontra-se a uma pressão negativa. Há variadas evidências que mostram inequivocamente (Hayward (1971), Apfel (1972) e Heydt e Stendle (1991)) que a seiva nem é empurrada de baixo nem arrastada por qualquer espécie de acção peristáltica, mas é puxada a partir do topo. Em árvores deste porte atingem-se pressões negativas da ordem das -8 a -10 atm.

As propriedades coesivas da água permitem que sempre que uma molécula saia das folhas por transpiração, outra é imediatamente puxada das raízes para a substituir; ou seja, toda a coluna de água vai-se mover de um volume molecular.

Não parece ser a hidrostática de transporte da seiva que irá limitar a altura de crescimento de uma árvore (ao contrário do que há quatro séculos pensava Galileu). A árvore mais alta até hoje identificada foi encontrada nos anos 60 em Redwood Creek, Humboldt County, Califórnia, medindo a extraordinária altura de 367.8 pés (aprox. 120 m).

Nas árvores de mangue («mangrove tree»), a geração de pressões negativas parece ser a única explicação para a sua capacidade de crescer com as raízes imersas em água salgada. Aqui, as pressões negativas são produzidas para compensar a pressão osmótica, uma vez que a seiva destas árvores não contém sal dissolvido.

Tanto métodos de medida directa como indirecta mostram que se podem atingir pressões ainda mais negativas que as encontradas nas sequoias: árvores do deserto podem tensionar a seiva até algumas dezenas de atmosferas na sua luta desesperada para extrair as últimas gotas de humidade dos solos secos (Scholander et al (1965)).

Smith (1991), usando microtransdutores de pressão, demonstrou que no interior das ventosas dos polvos se produzem pressões inferiores a zero e da ordem de -1 atm, quando estas estão em contacto com superfícies molhadas. Por experiência própria, todos conhecemos que a eficiência das ventosas sintéticas aumenta consideravelmente se estas, ou a superfície em contacto com elas, fôr previamente molhada. Quando há líquido no interior das ventosas, este pode ser tensionado por um processo mecânico

semelhante ao do pistão, aumentando consequentemente a força de adesão.

Outro exemplo de produção de pressões negativas na natureza foi descoberto por Roedder (1967). Em certos minerais podem-se encontrar pequenas cavidades cheias de água e vapor de água. Ao dar-se a congelação da água nestas cavidades elimina-se o vapor de água (devido à expansão desta na transição líquido-sólido). Roedder verificou, ao contrário do que seria de esperar, que quando se dava a fusão parcial do gelo não havia lugar ao reaparecimento de fase vapor. De facto, a água na cavidade pode ser aquecida até 4 °C, criando uma pressão negativa estimada em cerca de -1000 atm. Usando o mesmo princípio para produzir pressões negativas Henderson e Speedy (1987a,b) determinaram a temperatura de fusão do gelo e a temperatura de densidade máxima da água a pressões negativas; Green et al. (1990) realizaram estudos de espectroscopia de Raman em alguns fluidos a pressões de -800 atm, enquanto Zheng et al. (1991) detêm o «record» mundial de tensionamento da água até -1400 atm.

Fenómenos a pressões negativas têm interessado outras áreas científicas, nomeadamente a cosmologia. Algumas

teorias de origem e evolução do estado zero do universo têm focado a existência de matéria em estados de descompressão, discutindo-se equações de estado cosmológicas e a sua capacidade de previsão de pressões negativas (Wolf (1992)).

A sequência idealizada e representada na Fig. 1a-c, embora ilustrativa quanto ao tensionamento de um líquido, não traduz a forma mais eficiente de obtenção de pressões negativas, uma vez que as fronteiras do recipiente que contém o fluido sob estudo são móveis. Aqui, a pressão negativa foi obtida por aumento de volume a temperatura aproximadamente constante. Isto favorece a desestabilização do sistema, levando-o a um colapso (cavitação) precoce. Ao contrário, se a substância sofrer tensão por variação de temperatura a volume aproximadamente constante — o que para a água pode ser obtido por liquefacção, aquecimento entre 0 e 4° (Fig. 3), ou por simples arrefecimento acima de 4 °C — podem-se gerar elevadas pressões negativas.

PRODUÇÃO DE PRESSÕES NEGATIVAS REVISÃO HISTÓRICA

Há vários métodos que têm sido usados para tensionar um fluido (Hayward (1971), Apfel (1972), Trevena (1978, 1979), Kell (1983)). Donny (1846) demonstrou pela primeira vez, de uma forma inequívoca, a capacidade dos líquidos para sustentar uma nova condição metastável: a pressão negativa ou tensão hidrostática. Usou uma instalação semelhante à representada na Fig. 4a. Quando o longo tubo de vidro é cheio de líquido até à posição (A), este consegue ser mantido nesta posição pela acção da pressão atmosférica (ou alguma pressão superior imposta) sobre a superfície livre (B). À medida que a pressão absoluta em (B) é reduzida até um valor virtualmente nulo, o líquido que se encontra no longo tubo de vidro normalmente cai, de forma a que a sua superfície fique praticamente nivelada com (B). No entanto, se tiver havido o cuidado de previamente o desgasificar, ele permanecerá na posição (A) quando a pressão em (B) for reduzida até zero. Nestas condições a pressão em (A) é menor que zero, dependendo o seu valor da altura h_{A-B} :

(1)

$$p = -\rho g h_{A-B}$$

onde p é a densidade do fluido e g a ace-

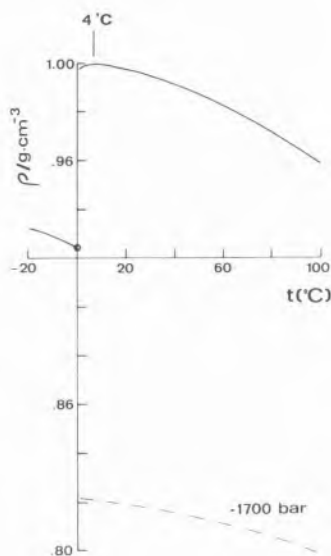


Fig. 3 — Densidade (ρ) do H_2O em função da temperatura (t). Linhas a cheio: condições de equilíbrio ortobáricas. Linha a tracejado: densidade da água líquida metaestável para uma pressão limite de -1700 bar (estimativa usando os dados de Henderson e Speedy (1987a, b)).

lação da gravidade. Reynolds (1877, 1880) repetiu esta experiência com mercúrio, tendo usado tubos com 2.5 m de altura e portanto obteve pressões da ordem de -3 atm. Esta foi provavelmente a mais elevada pressão negativa obtida pelo método manométrico.

No entanto, a constatação da capacidade de tensionar um líquido já tinha sido efectuada dois séculos antes por um dos mais famosos cientistas da época (Huygens (1672)). De qualquer modo, as descrições das suas experiências não foram levadas muito a sério. Dos seus manuscritos destacamos uma pequena passagem retirada do artigo de revisão histórica de Kell (1983):

«I communicated this experiment to the members of the Royal Society of England, who could not believed it at first... At last, when I was in England in 1663, the experiment was performed in my presence at a meeting of the Royal Society, and with the same success, although the tubes were four and five feet long Mr. Boyle then attempted to perform it without the vacuum pump...».

Outras referências históricas podem ser encontradas em Trevena (1978, 1979).

Mais tarde, Marcellin Berthelot (1850) — o famoso químico-físico francês — usando um princípio diferente, imaginou um novo método de gerar pressões consideravelmente mais negativas. Usou um tubo cilíndrico de vidro o qual se encontrava inicialmente praticamente cheio de água, sendo posteriormente selado. Por aquecimento do tubo, a água expande, enchendo-o completamente a uma dada temperatura T_i ; mas quando esta é subsequentemente arrefecida, a adesão do líquido às paredes vai fazer com que o líquido contraia a uma menor velocidade do que a verificada na contracção do volume interno do tubo. Portanto, um aumento progressivo de tensão é aplicado ao líquido à medida que a temperatura é diminuída, até que, eventualmente, se verifica a sua ruptura a uma temperatura T_b . T_i e T_b são denominadas, respectivamente, as temperaturas de enchimento e de colapso. Imediatamente a seguir ao colapso, a pressão dentro do tubo passa a ser a pressão de vapor do líquido à temperatura T_b . Aquando do colapso do líquido verifica-se um perfeitamente audível «clac» metálico e um repentino aumento do volume externo do tubo devido ao aliviar da tensão do líquido nesse instante.

Berthelot estimou a obtenção de uma tensão máxima de cerca de -50 atm e que o volume da água tinha sido aumentado (relativamente ao volume ortobárico) em 0.4%.

Outro método onde se conseguem aplicar elevadas forças de tensão é o denominado método centrífugo. Na sua versão mais simples, um tubo selado e em forma de U em que um dos braços está cheio de fluido e o outro contém para além do líquido algum vapor, é posto a rodar em torno de um eixo perpendicular ao seu plano. Briggs (1950) usou uma versão melhorada deste método, tendo atingido uma pressão de -425 bar com mercúrio. Donoghue et al. (1951) relatam a obtenção de uma tensão máxima no benzeno de -157 atm.

Nos três métodos descritos anteriormente — denominados métodos estáticos — o líquido em estudo pode ficar sujeito a uma pressão negativa durante um tempo relativamente longo. Por outro lado, nos métodos dinâmicos, a tensão é aplicada para tempos da ordem do milissegundo. Provavelmente o melhor exemplo que nos é familiar diz respeito aos trabalhos com explosivos realizados debaixo de água. Aqui, um pulso de pressão vertical é inicialmente gerado e, ao reflectir à superfície, transforma-se num pulso de tensão. De forma idêntica, pode-se submeter o fluido a vibrações ultrasónicas de elevada energia, produzindo-se tensões de algumas dezenas de bar (Trevena (1976)).

VERSÕES DO MÉTODO DE BERTHELOT

Num tubo tipo Berthelot, e na ausência de vibrações, é possível manter um líquido sob tensão durante um tempo considerável; isto oferece a possibilidade de realizar outros estudos para além da tensão máxima de ruptura — em particular, determinar propriedades termodinâmicas do fluido na região de pressões negativas. É sob esta óptica que os estudos a pressões negativas parecem mais aliciantes, até porque a tensão máxima de ruptura intrínseca ao fluido não é usualmente acessível do ponto de vista experimental. Era esta já, aliás, a visão de Berthelot ao dizer que a tensão correspondente à temperatura de ruptura, T_b , era uma medida da adesão (e portanto da tensão interfacial) entre o líquido e o sólido em contacto com ele — e que é usualmente inferior à tensão máxima de ruptura intrínseca do mesmo.

Uma discussão detalhada do méto-

do de Berthelot só aparece cerca de 100 anos depois do seu trabalho pioneiro, em três artigos, de Temperley e Chambers (1946) e Temperley (1946, 1947). Os primeiros dos autores mostraram que a temperatura de ruptura era obtida de uma forma reprodutível e independentemente da velocidade de arrefecimento, mas dependente do sólido em contacto com o líquido. Provaram-no de uma forma convincente ao introduzirem pequenos pedaços de aço dentro dos tubos de vidro que continham o líquido em estudo, e verificando que a tensão média de ruptura era agora de -12 atm, em vez das -32 atm obtidas quando os tubos só continham água. Verificaram que a fractura do líquido se manifestava inicialmente em todos os casos pela formação de uma nuvem constituída por pequeníssimas bolhas e que no caso dos tubos contendo pequenos pedaços de aço essa nuvem formava-se invariavelmente à sua superfície. Obviamente a ligação mais fraca do sistema era a da adesão entre a água e o aço e não a da adesão entre a água e o vidro; menos ainda a proveniente das forças de coesão que se manifestam no seio do líquido. Rees e Trevena (1964) confirmaram os resultados de Berthelot tendo usado tubos de aço inox.

Os métodos mais modernos de medida directa da pressão negativa a que está sujeito um líquido, resultam de meros acoplamentos entre o simples tubo de Berthelot e os modernos equipamentos de medida de pressão, em particular instrumentos que são considerados padrões secundários: manómetros diferenciais de capacitância e manómetros de tubo (de quartzo ou aço) de enrolamento helicoidal do tipo Bourdon.

No primeiro grupo situam-se, por exemplo, os dispositivos usados nos trabalhos de Richards e Trevena (1976). O deslocamento de um diafragma metálico que separa o fluido em estudo de um fluido de referência a uma dada pressão ou do vácuo, traduz-se numa razão de capacitâncias entre dois condensadores que é proporcional à diferença de pressão a que está sujeito o diafragma (Fig. 4b). Este método permite a observação directa das variações de pressão (desde o regime positivo até ao negativo) e a posterior monitorização da pressão de vapor do líquido depois da sua ruptura. Desta forma, os autores obtiveram uma família de isocórias — $(p, T)_v$ — para a água até tensões da ordem de -40 atm.

No segundo grupo, estão as célu

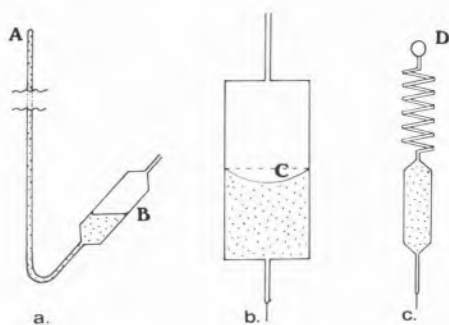


Fig. 4 — Representação esquemática dos principais métodos de medida de pressão negativa. (a): manométrico (A e B representam os níveis de líquido em cada um dos ramos do manômetro). (b): diferencial de capacitância (C representa o diafragma) — linha a cheio (diafragma deformado); linha a tracejado (diafragma equilibrado). (c): tipo Bourdon (D representa o espelho colocado no fim do enrolamento).

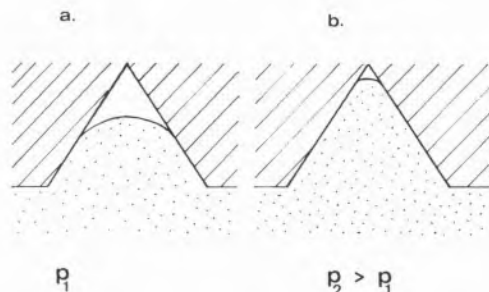


Fig. 5 — Estabilização de uma bolha de gás em contacto com uma superfície sólida hidrofóbica (tracejado) e com uma amostra líquida aquosa (pontilhado). (a): pressão p_1 ; (b): pressão $p_2 > p_1$.

las usadas nos recentes trabalhos de Henderson e Speedy (1980, 1987a,b). A pressão do líquido é proporcional ao ângulo de deflexão que sofre um feixe de luz incidente num espelho montado no fim de um enrolamento de um tubo contendo o fluido em estudo (Fig. 4c) Esta técnica é uma versão melhorada do método originalmente idealizado por Meyer (1911). Os autores estudaram diversas propriedades de fases da H_2O

e D_2O com incursões profundas na região das pressões negativas (-250 bar). Para tal, em cada ensaio independente, a água foi previamente pressurizada (positivamente) e só posteriormente tensionada. Verificaram que, quanto maior fosse o valor da pressão positiva atingida, maior ia ser o valor da tensão de ruptura do conjunto. As razões para esta ocorrência serão explicadas na secção seguinte.

O PROBLEMA DA NUCLEAÇÃO

A maior dificuldade associada aos estudos de tensão advém do aparecimento de fenómenos de cavitação que ocorrem quando aquela atinge um determinado valor crítico. E esta tensão crítica não é usualmente reproduzível. A nucleação pode ocorrer homoganeamente, a partir de flutuações espontâneas da densidade local do líquido ou, heterogeneamente, à superfície do sólido em contacto com a amostra. É esta última a responsável pela irreprodutibilidade verificada nas medidas. Uma pesquisa aos resultados obtidos por diferentes investigadores revela valores que podem diferir entre si por factores da ordem de 100. Isto reflecte simultaneamente a dificuldade em tensionar um líquido e, também a dificuldade em medir a sua tensão máxima de ruptura.

O processo de nucleação, que está na base do aparecimento da cavitação, é presumivelmente idêntico ao que ocorre em outros dois estados de metaestabilidade em líquidos: líquidos sobreaquecidos e líquidos sobresaturados com gás dissolvido. Por exemplo, micrónúcleos gasosos podem-se facilmente alojar e serem termodinamicamente estabilizados em fissura hidrofóbicas existentes nas paredes do recipiente que contém o líquido ou, em partículas suspensas de contaminantes sólidos existentes no seu seio (nucleação heterogênea). A natureza hidrofóbica da superfície originará a formação de um menisco convexo (Fig. 5a) e portanto a tensão superficial que se exerce na interfase líqui-

do-gás tenderá a dilatar o núcleo gasoso.

Consequentemente, medidas de tensionamento em líquidos podem depender fortemente da forma como a amostra foi previamente preparada, assim como do estado e natureza da superfície do contentor (Ohde et al. (1992)). Por forma a estudar a minimização destes factores, Apfel (1972) realizou experiências em que as amostras foram cuidadosamente filtradas e «aprisionadas», não num contentor sólido, mas num segundo líquido «hospedeiro» imiscível com o primeiro, criando assim uma superfície de separação «suave». Desta forma, mediu os limites de sobreaquecimento de diversos hidrocarbonetos contidos em ácido sulfúrico concentrado, obtendo resultados razoavelmente concordantes entre si. Alternativamente, as potenciais zonas de cavitação podem ser eliminadas por aplicação de uma pressão elevada durante um certo período de tempo (Fig. 5b). Este é o método mais aliciante para a obtenção de metaestabilidade a pressões negativas. A pressurização do líquido vai forçar ao deslocamento da interfase líquido-gás para o interior da fissura do sólido, promovendo a difusão lenta do gás que lá se encontra e a sua posterior dissolução no líquido. Hayward (1970) verificou que micrónúcleos de gás são facilmente estabilizados em água, mas são praticamente inexistentes em líquidos orgânicos. Neste últimos, é comparativamente mais fácil atingir um regime de pressão negativa.

ESTIMATIVA TEÓRICA DA TENSÃO DE RUPTURA INTRÍNSECA. METAESTABILIDADE E A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Os fenómenos associados à capacidade dos líquidos serem tensionados quase caiu no esquecimento desde os trabalhos pioneiros de Huygens até ao final do século passado, uma vez que não havia uma compreensão teórica para a sua ocorrência. O renascer do interesse por esta área só surge assim depois de 1873 com o aparecimento da equação de van der Waals, que mostrava que podiam existir zonas de metaestabilidade e limites termodinâmicos para a sua ocorrência.

Assim, embora havendo variadas formas de abordagem teórica possível para a estimativa da tensão de ruptura intrínseca de um líquido, optámos aqui pelo uso de equações de estado, em particular a equação de van der Waals:

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT \quad (2)$$

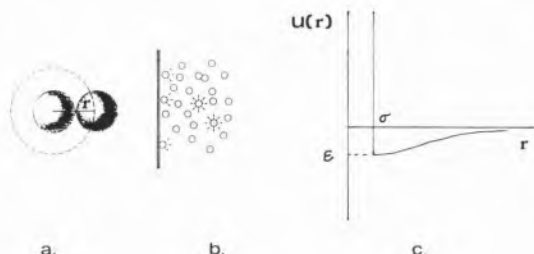


Fig. 6 — Pressupostos da equação de van der Waals. (a): distância mínima de aproximação entre duas «esferas rígidas» (a zona limitada pela linha a tracejado representa o «volume de exclusão»). (b): interações atractivas sentidas por moléculas no interior da amostra e na interfase com uma superfície sólida. (c): função energia potencial intermolecular $u(r)$ — r representa a distância entre os centros moleculares; σ a distância mínima de aproximação e ϵ o mínimo no fosso do potencial.

Tem a vantagem de ser o mais simples exemplo de uma equação de estado cúbica no volume, ou seja, faz uso da mais baixa ordem capaz de representar (aproximadamente) tanto o comportamento do estado gasoso como do líquido. O que perdemos em exactidão, ganhamos em simplicidade e em clareza na exposição. Tem ainda a vantagem adicional de estar bem fundamentada em simples, mas bem elucidativos, argumentos à escala molecular. O potencial intermolecular de par, $u(r)$ que lhe está associado, é basicamente um potencial isotrópico, tipo «esferas rígidas» ($u(r) = \infty$ para $r = \sigma$, em que σ é a distância mínima de aproximação entre os centros das «esferas») na parte repulsiva e moderadamente atractivo na zona atractiva (Fig. 6). O parâmetro b é o denominado «volume de exclusão» (Fig. 6a), $b = 2/3\pi N_A \sigma^3$, e a uma medida da intensidade das forças atractivas e portanto do valor do mínimo da energia potencial ϵ .

A Fig. 7 mostra, esquematicamente, o andamento típico de uma família de isotérmicas que se obtém usando uma equação cúbica tipo van der Waals. Para temperaturas inferiores à temperatura crítica, T_c , as curvas $p(V)$ apresentam a conhecida forma em «s», que denota o aparecimento da heterogeneidade no sistema, ou seja, o equilíbrio líquido-gás. A equação de van der Waals por si só não permite definir a linha representativa do equilíbrio líquido-gás (e portanto as pressões de vapor), a menos que se utilize o critério auxiliar de Maxwell (1875): se uma substância sofrer um ciclo isotérmico reversível 5-4-3-2-1-5, o trabalho termodinâmico realizado é nulo e, portanto, a área (543) = (321). Fica assim definida a linha de equilíbrio de coexistência de fases, ou linha binodal B. Esta linha não pode ter existência física a pressões negativas, uma vez que um gás não pode ser tensionado.

Rearranjando a eq. (2) obtém-se facilmente:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{1}{V-b} \left(RT - a \frac{V-b}{V^2} \right) \quad (3)$$

e verifica-se que $p = 0$ quando $a(V-b)/V^2 = RT$. O primeiro membro desta equação apresenta o valor máximo $a/4b$ quando $V=2b$, e é nulo para $V=b$. Fica assim definido o intervalo de temperaturas absolutas e o correspondente intervalo de volumes molares do regime de pressões

negativas de um líquido de van der Waals:

$$0 < T < a/4bR = \frac{27}{32} T_c \quad (4)$$

$$b < V < 2b = \frac{2}{3} V_c$$

sendo T_c e V_c a temperatura e volume críticos, respectivamente.

A diferenciação da eq. (3) mostra que p tem um valor máximo ou mínimo para todo o valor de V que faça com que $2a(V-b)^2/V^3 = RT$. O conjunto destes máximos e mínimos ($(dp/dV)_T = -(\delta^2 A/\delta V^2)_T = 0$) vai definir as curvas espinodais S e S' , respectivamente, e portanto os limites de metaestabilidade. As porções das isotérmicas onde $(dp/dV)_T > 0$ não podem ter existência física (por exemplo a zona (432)), mas aquelas situadas entre a curva binodal, B , e as espinodais S ou S' , têm-no — são regiões de metaestabilidade onde $(dp/dV)_T < 0$ (por exemplo a linha (54)).

Na vizinhança dos mínimos e máximos, o coeficiente de compressibilidade isotérmico, $\beta_T = -1/V (dV/dp)_T$, diverge para um valor infinito e nas porções das isotérmicas onde $(dp/dV)_T > 0$, β_T seria negativo.

Portanto, para temperaturas inferiores a $a/(4bR)$ o líquido de van der Waals pode ser tensionado a uma pressão negativa e o maior valor dessa tensão é obtido para $V=b$ ($T = 0$ K): $p_{\max} = -a/b^2 = -27p_c$. A Fig. 7 mostra o ponto onde se pode dar essa tensão máxima para uma dada temperatura intermédia (ponto M). Se o líquido fosse forçado a sofrer uma tensão próxima à correspondente ao ponto M, dar-se-ia o seu colapso espontâneo (nucleação homogênea) e a pressão subiria concomitantemente para a sua pressão de vapor, $p_v(T_4)$.

Esta nucleação homogênea no seio do líquido dar-se-á sempre a uma tensão ligeiramente inferior à correspondente ao ponto M, pois as variações locais de densidade no líquido, provocam o aparecimento de microbolhas gasosas, que aumentam consideravelmente em número e tamanho junto à linha limite de metaestabilidade.

Nas porções das curvas tipo (54), o potencial termodinâmico (ou energia de Gibbs) a elas associado é ainda um mínimo relativamente a pequenas alterações do volume, mas já não é um mínimo absoluto.

O uso de equação de van der Waals como ferramenta para a interpre-

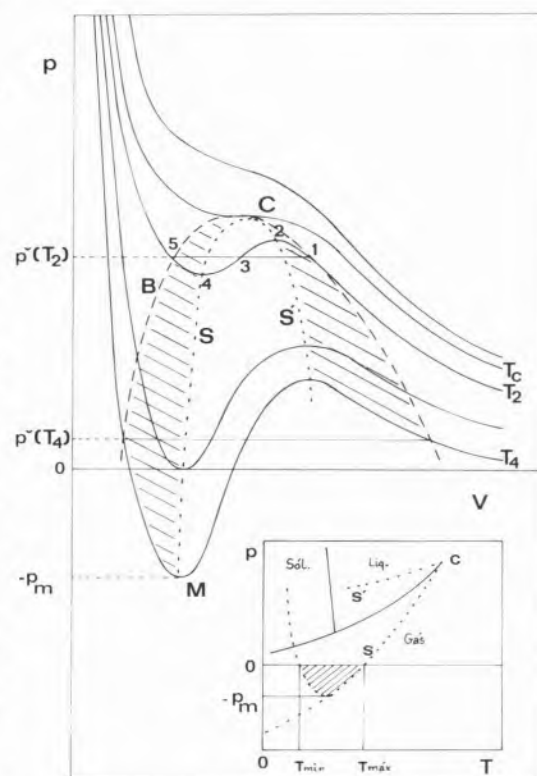


Fig. 7 — Isotérmicas tipo van der Waals projectadas no plano p, V para uma substância pura e projecção no plano p, T do diagrama de fases em condições de equilíbrio (linhas a cheio) e dos limites de metaestabilidade do líquido (linhas a pontilhado). C: ponto crítico; B: linha de equilíbrio (binodal). S e S': linhas do limite de metaestabilidade (espinodais). M: pressão negativa máxima de tensionamento do líquido para a temperatura T_4 (ver texto).

tação teórica de experiências em líquidos a pressões negativas é obviamente questionável. Para além das conhecidas insuficiências desta equação para a correcta modelação do comportamento dos líquidos, esta assume a inexistência de forças atractivas entre as moléculas do fluido e as paredes do recipiente que o contém (Fig. 6b); a única força que é contabilizada nesta interfase, é simplesmente a resultante dos choques das moléculas que atingem a superfície. Na ausência de qualquer força de adesão entre o líquido e a parede, não é fisicamente concebível uma pressão externa negativa. A realidade da existência de pressões negativas é no entanto experimentalmente demonstrável e está portanto fora de causa questioná-la.

Com um interesse pelo menos qualitativo, apresentam-se na tabela 1, resultados para a tensão máxima teórica ($-a/b^2$) e temperatura máxima crítica

Tabela 1. Parâmetros a e b da equação de van der Waals, tensão teórica máxima, p_{\max} e temperatura máxima crítica de tensão, T_{\max} para cinco substâncias seleccionadas

Líquido	$a(\text{l}^2\text{atm} / \text{mol}^2)$	$b(\text{l} / \text{mol})$	P_{\max} / atm	T_{\max} / K
He	0.0341	0.0237	-60.7	4.4
N_2	1.39	0.0391	-909	108
CO_2	3.59	0.0427	-1968	256
H_2O	5.46	0.0305	-5869	545
Hg	8.09	0.017	-28000	1450.

de tensão ($a/4bR$) para uma série de fluidos de van der Waals.

Ao aumento do parâmetro atractivo a , corresponde um aumento (aproximadamente) exponencial da tensão máxima de ruptura do líquido. Este resultado era qualitativamente esperado, visto a pressão ser a derivada parcial da energia de Helmholtz em ordem ao volume a temperatura constante e, a energia ser, por sua vez, proporcional ao integral duma função exponencial do potencial intermolecular; por outro lado, p_{\max} é pouco sensível a b .

À medida que se caminha no sentido de uma maior simplicidade molecular, desce-se na temperatura crítica a partir da qual se pode observar o aparecimento de uma pressão negativa.

Os valores de p_{\max} e T_{\max} apresentados na tabela 1., devem ser interpretados como meros indicativos das áreas máximas, numa superfície p , T , onde se pode encontrar, para cada tipo de substância, um regime de pressão negativa. Servem portanto para definir as «balizas» das condições experimentais em que se podem realizar estudos termodinâmicos em líquidos tensionados, assunto que se abordará na secção seguinte. Na prática, estas «balizas» estão substancialmente reduzidas, não só devido às dificuldades de índole experimental já mencionadas (impurezas e adesão do líquido às paredes), mas também devido à controvérsia em torno da temperatura mínima de tensionamento de um líquido (Fig. 7). A projecção na superfície p , T do diagrama de fases de uma substância pura representada na Fig. 7, mostra duas situações limites possíveis para o andamento da curva espinodal, S . Esta, tanto se poderia estender até uma vizinhança perto de 0 K (fluido de van der Waals) como pode mudar o seu declive em torno do ponto triplo, mergulhando na zona de fase sólida (Speedy (1982a,b)). Nesta última situação T_{\min} será substancialmente

superior a 0 K. Este ponto é ainda hoje objecto de estudos experimentais e teóricos (Sorensen (1992)), numa tentativa da sua completa clarificação.

TERMODINÂMICA A PRESSÕES NEGATIVAS. CURVAS ESPINODAIS

A maioria dos trabalhos referidos anteriormente sobre o tensionamento de líquidos, abordam a determinação da tensão máxima que uma amostra pode sustentar antes da cavitatar. Devido à dificuldade em manter amostras sob tensão, não há muitos trabalhos sobre medidas de propriedades físicas em líquidos tensionados. De entre estes, a grande maioria diz respeito à água.

A interpretação, ao nível microscópico, das propriedades singulares da água, tem sido um contínuo desafio para químicos e físicos. Trabalhos realizados, fundamentalmente durante a segunda metade deste século, têm permitido um avanço significativo neste campo. A água expande por congelação; apresenta um máximo de densidade (Fig. 3) no estado líquido — uma «antecipação» da fase sólida — (somente em parceria com o SiO_2); a sua viscosidade diminui com o aumento de pressão a temperaturas baixas e apresenta valores específicos, constante dielétrica, ponto de fusão e ponto de ebulição anormalmente elevados.

É a parte repulsiva da função energia potencial que determina a estrutura e, portanto, em grande medida explica as propriedades macroscópicas da maioria dos líquidos em condições p, V, T usuais. Por exemplo, a entropia configuracional, S_{conf} de um fluido de van der Waals é dada por (Rebelo (1989)):

$$S_{\text{conf}} = R \int_{\infty}^V dV / (V-b) \quad (5)$$

ou seja, é independente do parâmetro

atractivo a .

No entanto, na água, como noutros fluidos associados, as forças de coesão atractivas passam a desempenhar um papel primordial. Principalmente a pressões negativas, é a parte atractiva da energia potencial que domina o comportamento do fluido, uma vez que este está a ser tensionado em oposição às forças de coesão. Neste sentido Eberhart (1976) propôs uma alteração na parte atractiva da equação de van der Waals, tendo mostrado a superioridade da sua equação na previsão do comportamento p, V, T de uma série de alcanos, alcoóis e água tensionados. O estudo das propriedades físicas de fluidos tensionados possibilita portanto uma melhor compreensão das interacções moleculares, em particular das atractivas, as quais são as menos bem conhecidas.

Levantam-se no entanto problemas paralelos, como este de saber com que legitimidade se podem considerar ainda válidos na região das pressões negativas os valores de « a » e « b » (fundamentalmente de « a ») que foram obtidos a pressões positivas, onde as forças repulsivas eram as dominantes. Aqui, os parâmetros « a » e « b » devem ser entendidos como quaisquer parâmetros moleculares de qualquer teoria que esteja a ser usada para modelar o estado líquido.

Em líquidos sob tensão, é de prever que o parâmetro « a » venha alterado relativamente ao obtido por ajuste em condições «normais», possibilitando assim uma melhor compreensão da natureza das atracções moleculares no estado líquido.

Só na década de 60 começaram a surgir trabalhos científicos questionando o comportamento dos líquidos sob tensão. Hayward (1964) mediu coeficientes de compressibilidade isotérmicos de alguns óleos a pressões negativas. Speedy e Angel (1976) mostraram que toda uma vasta variedade de propriedades da água apresentavam uma marcada divergência à medida que a temperatura decrescia no regime de líquido sobrearrefecido. De forma algo surpreendente, todas as propriedades estudadas divergem para temperaturas próximas dos -45°C ($p = 1 \text{ atm}$). Este comportamento tem sido interpretado (Speedy (1982a,b)) como uma antecipação ao aparecimento dum limite espinodal (a partir do qual o sistema é totalmente instável mecanicamente — $dV/dp = \infty$). Consequentemente, Speedy propôs («conjectura do limite de estabilidade»)

que teria de se verificar uma reentrada da curva espinodal (S) para dentro da zona de metaestabilidade líquido-sólido, ao contrário do comportamento de um líquido ideal de van der Waals, onde a curva S se prolonga até ao zero absoluto (Fig. 7b e Fig. 8).

Muito recentemente, Poole et al. (1992) simularam por métodos de dinâmica molecular, o comportamento da água tensionada. A vantagem consiste em poderem-se explorar profundamente os regimes de metaestabilidade sem as limitações reais dos fenómenos de nucleação precoce líquido-sólido e/ou líquido-gás. A desvantagem óbvia consiste em ter de se admitir que o modelo computacional representa correctamente o comportamento da água real. Os autores concluíram que a sua «água computacional» não apresenta espinodal líquido-sólido e que o comportamento anómalo desta no regime de sobrearrefecimento se deve a uma nova transição de segunda ordem: o aparecimento de um ponto crítico entre as duas formas amorfas do gelo (as fases de elevada e baixa densidade). Embora, tal como a espinodal, este ponto crítico não seja acessível experimentalmente, as flutuações a ele associadas influenciam os estados metaestáveis na sua vizinhança.

A água parece ser a única substância em que se fala da possibilidade de aparecimento de um ponto crítico entre duas fases sólidas. Esta possibilidade parece ser plausível devido à baixa simetria destas duas fases amorfas (Sorensen (1992)).

Henderson e Speedy (1987a) determinaram experimentalmente a temperatura de densidade máxima (TDM) da água líquida até pressões de -250 bar (que corresponde somente a uma expansão volumétrica de 2%), com e sem substituição isotópica (H_2O , D_2O e HDO). Usaram o princípio do tubo de Berthelot ligado a um capilar enrolado helicoidalmente e quantidades de água da ordem dos 10^{-3} g. A esta temperatura singular, o coeficiente de expansão térmica é zero, $\alpha = 1/V(dV/dT)_p = 0$, sendo $\alpha > 0$ para $T > TDM$ e $\alpha < 0$ para $T < TDM$ (Fig. 8). Valores negativos de coeficientes de expansão térmica só são conhecidos para H_2O e SiO_2 . À pressão atmosférica, estas temperaturas estão bem determinadas para a água (3.99 °C — Fig. 3)) e água pesada (11.19 °C). Para todas as três formas isotopoméricas da água verificou-se que a TDM aumenta de uma forma quase linear com a diminuição de

pressão. Por exemplo, à pressão de -250 bar $TDM = 8.5$ e 15.0 °C, para a água líquida (H_2O) e água pesada (D_2O) líquida, respectivamente.

Consequentemente, prevê-se que a viscosidade da água aumente à medida que o líquido é tensionado a pressões cada vez mais negativas — ao contrário dos outros líquidos, onde a viscosidade aumenta por aumento da pressão — uma consequência da TDM aumentar por diminuição de pressão.

O andamento da curva $TDM = f(T)$ extrapolada para pressões ainda mais negativas, mostra inequivocamente que se irá dar uma intersecção entre esta e a curva espinodal S (Fig. 8). Mas, neste ponto, a derivada da curva espinodal em ordem à temperatura tem de ser nula, $(dp_s/dT)_V = 0$, pois na espinodal, por definição, $(dp_s/dV)_T = 0$ e na TDM, por definição, $(dV_s/dT)_p = 0$. Fica então não só definida a pressão negativa máxima a que a água pode ser tensionada, mas também são reforçados os argumentos a favor da especulação de Speedy de que a espinodal vai curvar para reentrar na zona sólida: a temperaturas superiores a esta intersecção tem-se $(dp_s/dT)_V > 0$; no ponto de intersecção a derivada é nula e, presumivelmente, passa a ter um declive negativo para temperaturas inferiores. Este ponto foi estimado por extrapolação dos dados experimentais: $(p_s, T)_{min} = (-1500 \pm 200 \text{ bar}, 40 \text{ °C})$. A reentrada da espinodal na zona sólida é reforçada pela divergência das propriedades da água a -45 °C e 1 atm, de que falámos anteriormente, mas em 1971 T.J. Hayward ainda se referia à aparente contradição existente na diminuição da tensão máxima por diminuição da temperatura (entre 5 e 0 °C), facto totalmente inexplicável ainda há vinte anos atrás.

Em extraordinária concordância com estas previsões, Zheng et al. (1991) obtiveram pressões negativas para a água nunca anteriormente atingidas e verificaram que a tensão experimental máxima que a água podia sustentar se situava nos -1400 bar para uma temperatura de 42 °C. Usaram quantidades de cerca de 10^{-9} g para minimizar a probabilidade de nucleação.

Relembrando, por exemplo, que a compressibilidade isotérmica, $\beta_T = -1/V(dV/dp)_T$, apresenta para a água um valor mínimo a 46 °C (à pressão atmosférica), é-se imediatamente tentado a inferir que as singularidades no compor-

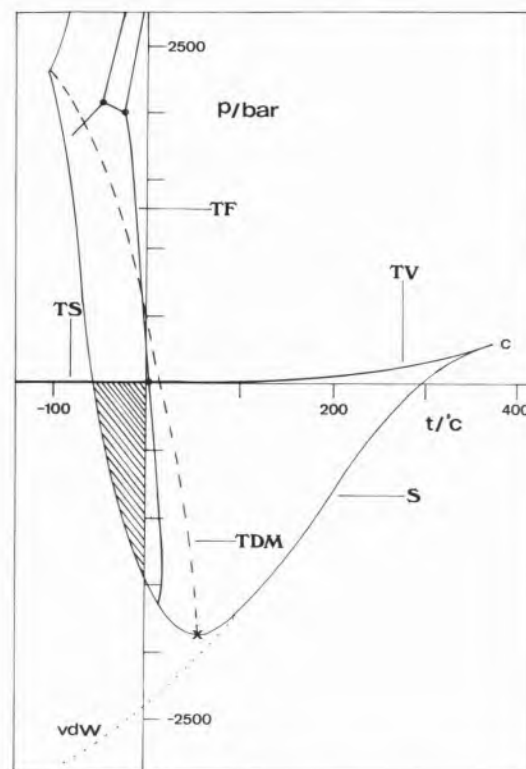


Fig. 8 — Diagrama de fases para a água. TF: linha de fusão sólido I — líquido (notar a previsão de mudança do sinal do declive a pressões negativas); TS: linha de sublimação; TV: linha de vaporização; S: limite de metaestabilidade do líquido ($\beta_T = \infty$) — para pressões superiores $\beta_T > 0$ e para pressões inferiores fica definida a região de instabilidade mecânica. TDM: linha de densidade máxima líquida ($\alpha_p = 0$) — para temperaturas superiores $\alpha_p > 0$ e para temperaturas inferiores $\alpha_p < 0$. (x): tensão máxima aplicável à água líquida. (•): pontos triplos. (c): ponto crítico. A região a tracejado representa o regime de dupla metaestabilidade e a curva a ponteado uma representação qualitativa do limite de metaestabilidade previsto para um fluido de van der Waals.

tamento das grandezas termodinâmicas que ocorrem nestes regimes metaestáveis, perto do limite espinodal, são reflectidas nas propriedades do fluido de equilíbrio.

Uma análise cuidada à Fig. 8 permite-nos ainda compreender que para produzir uma situação simultânea de sobrearrefecimento-arrefecimento será necessário tensionar o líquido até à região de pressões negativas e, cuidadosamente, arrefecê-lo abaixo da sua temperatura de fusão (região traçada na Fig. 8).

No mesmo ano, mas num artigo independente, Henderson e Speedy (1987b) determinaram o locus da temperatura de fusão da água para o H_2O e D_2O , também até cerca de -250 bar (Fig. 8). A singularidade do conhecido declive negativo para a pressão de fusão em

função da temperatura (que se mantém em condições de tensionamento), permite que se forme gelo a temperaturas superiores a 0 °C (até $t = +6.5$ °C) se a pressão for inferior a zero. Estes estudos permitem também concluir que a interface, entre formas condensadas de uma mesma substância, pode suportar tensões da mesma ordem de grandeza que o fluido homogêneo. Usando uma equação de estado simples (Speedy (1982a)), e os valores de $p(T_i)$ obtidos até -250 bar, os autores estimaram que a -1500 bar $\Delta_i V = 0$ (e portanto $dp_i/dT = \infty$); se o fluido puder sustentar ainda maiores pressões negativas, a água líquida metaestável deve tornar-se menos densa que o gelo metaestável, com o qual está em (meta)equilíbrio. Obviamente que esta conclusão só tem realidade física, se for verdade que o limite de metaestabilidade do gelo se situa a maiores valores de pressão negativa que o correspondente limite do líquido.

Solis e Navarro (1992) determinaram valores de velocidade do som para os dois isótopos do Hélio até ao limite experimental de metaestabilidade ($p = -9$ e -3 atm para o ^4He e ^3He , respectivamente). Neste limite, a velocidade do som tende para zero.

Green et al. (1990), usando o mesmo método que Zheng et al. (1991) — aprisionamento de inclusões microscó-

picas de água em interstícios de cristais de quartzo — realizaram estudos espectroscópicos (Raman) sobre as frequências dos modos vibracionais internos, ν_i , até cerca de -1000 atm. Demonstraram que a correspondente tensão volumétrica (cerca de 7% em volume) tem um fraco efeito nas características do espectro; ou seja, a denominada constante de Grüneisen, $\gamma_i = d\ln \nu_i / d\ln V$, tem um valor baixo (negativo) e idêntico ao obtido a pressões positivas. Este resultado era esperado (Rebello (1989) e Calado et al. (1993)), prevendo-se, ao contrário, que os estudos sobre as propriedades físico-químicas de líquidos em regimes de pressão-temperatura dominados pela componente atractiva do potencial intermolecular, mostrem um muito maior efeito sobre propriedades como sejam os modos vibracionais de baixa frequência (constantes de Grüneisen externas correspondentes a frequências das translações e rotações impedidas) ou a compressibilidade.

Decomposições espinodais a pressões negativas foram por nós mesmos observadas em soluções de (acetona + poliestireno) (Rebello e Van Hook (1993a), quando se estudavam os efeitos de substituição H-D e de pressão sobre os diagramas de separação de fases destas soluções, numa célula que não estava projectada para se obterem estes regimes (Szydlowski, Rebello e Van Hook (1992)). Mesmo assim detectaram-se pressões de cerca de -10 bar, mas sendo mais fácil o tensionamento das soluções que o do solvente puro: por um lado, a elevada dimensão das cadeias poliméricas favorece o aparecimento de micronúcleos gasosos durante o processo de dissolução, mas, por outro, as soluções poliméricas apresentam maiores valores de viscosidade que o solvente puro, e é certamente este último efeito que prevalece.

O estudo da separação de fases em regime de pressões negativas nestas soluções, é de especial interesse, pois

para muitas das soluções estudadas ou a estudar, verifica-se a ocorrência de um ponto hipercrítico da solução tensionada. Neste ponto (Fig. 10), onde a derivada dT/dp da transição de fases é infinita, verificam-se grandes distorções no diagrama de fases e valores anormalmente elevados para os desvios da temperatura de separação de fases por substituição isotópica (Rebello e Van Hook (1993b)).

Na Fig. 9, está representado um esquema típico da termodinâmica de separação de fases tipo UCST/LCST (*) que ocorre nestes sistemas. Detectam-se duas zonas de miscibilidade parcial, uma a baixas temperaturas (UCST) e a outra a temperaturas mais elevadas (LCST). O paralelismo dos critérios termodinâmicos de estabilidade/instabilidade entre componentes puros (Fig. 7) e misturas (Fig. 9), torna-se evidente: nos primeiros, a coexistência de fases é obtida pela igualdade das energias de Gibbs (G), enquanto nas misturas é a igualdade dos potenciais químicos (μ_i) de cada espécie i que define o equilíbrio (pontos A, D, E e H). O limite de metaestabilidade, ou curva espinodal, é definido para os componentes puros como $(\delta^2 A / \delta V^2)_T = - (dp / dV)_T = 0$ e para soluções como $(\delta^2 G_m / \delta x_2^2)_{T,p} = 0$ (pontos B, C, F e G). Finalmente, o ponto crítico é dado por:

$$(\delta^2 A / \delta V^2)_T = - (dp/dV)_T = 0;$$

$$(\delta^3 A / \delta V^3)_T = - (d^2 p / dV^2)_T = 0$$

para substâncias puras, tendo o seu paralelo para misturas:

$$(\delta^2 G_m / \delta x_2^2)_{T,p} = 0;$$

$$(\delta^3 G_m / \delta x_2^3)_{T,p} = 0$$

Neste ponto, as curvas bidonais e espinodais são coincidentes, aparecendo às temperaturas críticas T_{CU} e T_{CL} , respectivamente para a transição UCST e LCST.

Um aumento de pressão do aumenta a capacidade de dissolução do solvente, afastando as curvas UCST e LCST uma da outra; uma diminuição de pressão terá o efeito oposto, pelo que, por descompressão da mistura, os dois pontos críticos podem vir a tocar-se e, a pressões ainda mais baixas, dá-se a coalescência das duas curvas (fig. 10d). Para as condições p, T, x em que a UCST e a LCST se tocam, todos os pontos A a H são coincidentes e estamos em condições hipercríticas (Fig. 10a).

Desvios de cerca de 70 K na temperatura crítica foram observados tanto

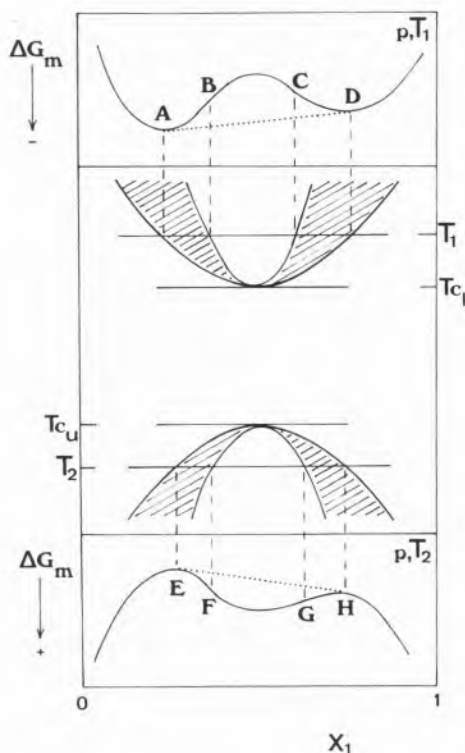


Fig. 9 — Diagrama de fases líquido-líquido do tipo UCST/LCST para uma mistura binária na representação T, x e correspondentes diagramas da variação da energia de Gibbs de mistura com a composição. T_{C1} e T_{C2} são as temperaturas críticas da mistura e T_1 e T_2 duas temperaturas de separação de fases na LCST e na UCST, respectivamente. A, D e E, F são pontos de coexistência de fases e B, C, F e G são pontos de decomposição espinodal. A zona a tracejado representa a região de metaestabilidade da mistura (relativamente à separação de fases).

(*) Do inglês «Upper Critical Solution Temperature» (UCST) e «Lower Critical Solution Temperature» (LCST)

na UCST como na LCST por substituição H/D tanto no solvente como no polímero (embora de sinais opostos). Usando argumentos termodinâmicos simples (Prausnitz et al. (1986)) é possível mostrar que $T_c = (G_m^E / x_1 x_2) / 2R$. O efeito isotópico na energia molar de excesso de Gibbs destas misturas é portanto aproximadamente igual a 1100 J. mol⁻¹ (20%). Corresponde a uma amplificação extraordinária dos valores usualmente encontrados (1%) para este tipo de efeito, permitindo assim correlacioná-lo, com elevada precisão, com os efeitos estruturais moleculares (vibracionais) que lhe estão subjacentes.

Para uma larga faixa de pesos moleculares médios de poliestireno, estes pontos hiper críticos só são atingíveis a pressões negativas. Como a interpretação do comportamento isotópico de misturas líquidas vai contribuir para a compreensão do comportamento de misturas líquidas de interesse muito mais geral, depreende-se a importância do estudo termodinâmico a pressões negativas destes e de outros sistemas com características semelhantes.

CONCLUSÃO

Ao contrário dos gases, os sólidos e os líquidos podem ser tensionados, gerando-se desta forma pressões negativas. Os estudos de líquidos a pressões negativas são raros e só muito recentemente começaram a ser racionalizados.

Os regimes de pressão negativa ocupam uma vastíssima porção da superfície representativa do diagrama de fases de uma substância quando esta se encontra num estado de metaestabilidade. São portanto estados de metaestabilidade onde, em particular, a pressão é inferior a zero. Uma sub-região de pressões negativas é a denominada zona de dupla metaestabilidade, onde um líquido se encontra, simultaneamente, sobreaquecido e sobrearrefecido.

Na natureza encontram-se vários exemplos de fenómenos termodinâmicos que ocorrem a pressões negativas. Um deles está na base de uma técnica laboratorial recente de obtenção de elevadas pressões. Para a água foram atingidas pressões até cerca de -1500 atm, valor este que se acredita estar muito próximo do valor teórico máximo que a água pode sustentar antes de cavar. Mas, mais importante que a determinação da tensão máxima de ruptura de um líquido, é a medida de propriedades termodinâmicas

em líquidos sob tensão. Em regimes de pressão negativa, o comportamento termodinâmico dos líquidos passa a ser determinado pela componente atractiva do potencial intermolecular, ao contrário do que acontece em estados de equilíbrio onde as forças repulsivas vão determinar a estrutura da fase líquida.

O acumular de dados experimentais sobre as propriedades da água quando sujeita a pressões negativas, tem permitido interpretar e compreender as conhecidas «anomalias» que este líquido apresenta em condições usuais de equilíbrio. Essas «anomalias» são uma antecipação e uma projecção do comportamento deste fluido em regimes de tensionamento.

Torna-se importante aproveitar os avanços (teóricos e experimentais) obtidos fundamentalmente na última década e determinar a extensão dos domínios de pressão negativa para outros líquidos, assim como obter medidas de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas de líquidos neste regime.

Em particular, a aplicação de técnicas de dispersão de luz, neutrões ou difracção de raios-X a líquidos tensionados, abre novas áreas científicas conducentes ao conhecimento da estrutura e energética molecular nestas condições.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. M. Nunes da Ponte, que fez despontar num dos autores (L.P.N.R.) o interesse por esta área.

¹ Centro de Química Estrutural da UTL e Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL, Lisboa, Portugal.

² Department of Chemistry, University of Tennessee, Knoxville, TN, USA.

³ Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA.

REFERÊNCIAS

- Apfel R.E., *Scient. Am.* **227** (1972) 58.
 Berthelot M., *Ann Chim. Phys.* **30** (1850) 232.
 Briggs L.J., *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 721.
 Calado J.C.G., Jancsó G.; Lopes J.C.N.; Markó L., Nunes da Ponte M.; Rebelo L.P.N. e Staveley L.A.K., *J. Chem Phys.* (1993) — aceite para publicação.
 Donny F., *Ann. Chim. Phys.* **16** (1846) 167.

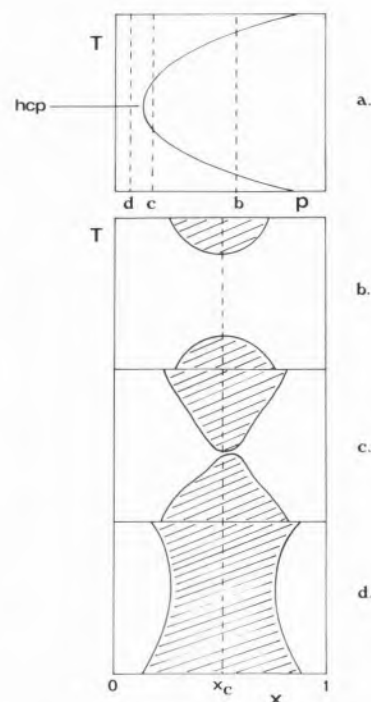


Fig. 10 — (a) Representação da relação T, p da separação de fases para a concentração crítica da mistura. hcp — ponto hiper crítico. (b), (c) e (d) representam cortes isobáricos, mostrando as três ilustrações inferiores o andamento típico da dependência T(x). As zonas a tracejado correspondem aos regimes de separação de fases. À medida que a pressão diminui, diminui a «janela» de miscibilidade.

Donoghue J.J.; Vollrath R.E. e Gerjuoy E., *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 55.

Eberhart J.G., *J. Coll. Int. Sci.* **56** (1976) 262.

Green J.L.; Durben D.J.; Wolf G.H. e Angell C.A., *Science* **249** (1990) 649.

Hayward A.T.J., *Nature* **202** (1964) 481.

Hayward A.T.J., *J. Phys. D:Appl. Phys.* **3** (1970) 574.

Hayward A.T.J., *Am. Scientist* **59** (1971) 434.

Henderson S.J. e Speedy R.J., *J. Phys. E:Sci. Instrum.* **13** (1980) 778.

Henderson S.J. e Speedy R.J., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3062 e 3069.

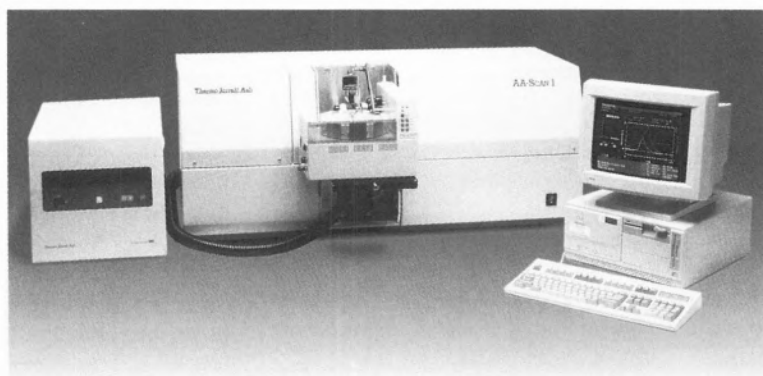
Heydt H. e Stendle E., *Planta* **184** (1991) 389.

Huygens C., *Philos. Trans.* **7** (1672) 5027.

Kell G.S., *Am. J. Phys.* **51** (1983) 1038.

- Maxwell J.C., *Nature* **11** (1875) 357.
- Meyer J., *Abh. Dt. Buns. Ges.* **6** (1911) 1.
- Ohde Y.; Hiro K.; Ono M.; H. e Watanabe H., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25** (1992) 1096.
- Poole P.H.; Sciorto F.; Essmann U. e Stanley H.E., *Nature* **360** (1992) 324.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. e Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd., Prentice-Hall Inc., NJ, 1986.
- Rebelo L.P.N., *Dissertação de Doutoramento*, FCT-UNL, Lisboa, 1989.
- Rebelo L.P.N. e Van Hook W.A., *Macromolecules* (1993) — submetido para publicação.
- Rebelo L.P.N. e Van Hook W.A., *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.* **31** (1993) 895.
- Rees E.P. e Trevena D.H., *Brit. J. Appl. Phys.* **15** (1964) 337.
- Reynolds O., *Mem. Manchr. Lit. Phil. Soc.* (1877) 232 e (1880) 394.
- Richards B.E. e Trevena D.H., *J. Phys D: Appl. Phys.* **9** (1976) 123.
- Roedder E., *Science* **155** (1967) 1413.
- Scholander P.F.; Hammel H.T., Bradstreet E.D. e Hemmingsen E.A., *Science* **148** (1965) 339.
- Solis M.A. e Navarro J., *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13080.
- Sorensen C.M., *Nature* **360** (1992) 303.
- Smith A.M., *J. Exp. Biol.* **157** (1991) 257.
- Speedy R.J. e Angell C.A., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 851.
- Speedy R.J., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 982 e 3002.
- Szydlowski J.; Rebelo L.P.N. e Van Hook W.A., *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1717.
- Temperley H.N.V. e Chambers L.L.G., *Proc. Phys. Soc.* **58** (1946) 420.
- Temperley H.N.V., *Proc. Phys. Soc.* **58** (1946) 436 e **59** (1947) 199.
- Trevena D.H., *Contemp. Phys.* **17** (1976) 109.
- Trevena D.H., *Ann. Sci.* **35** (1978) 45.
- Trevena D.H., *Am. J. Phys.* **47** (1979) 341.
- Wolf C., *Nuovo Cim.* **107B** (1992) 987.
- Zheng Q.; Durben D.J.; Wolf D.H. e Angell C.A., *Science* **254** (1991) 829.

THERMO JARREL ASH CORPORATION



AA - SCAN A NOVA FAMÍLIA DE ESPECTROFOTÓMETROS DE ABSORÇÃO ATÓMICA

Todos os Modelos:

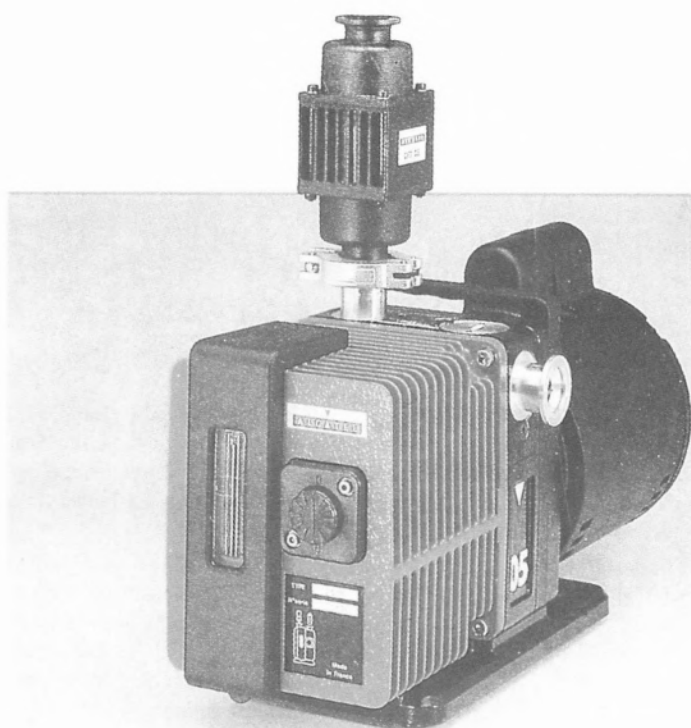
- podem trabalhar em Chama ou com Câmara de Grafite.
- são totalmente automáticos.
- incluem o corrector de Ruído de Fundo "SMITH-HIEFTJE"
- Software "ThermoSPEC".



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso • 1500 LISBOA
Tels.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 • Telex 62 419
Rua 5 de Outubro, 269 — Apartado 1327 — 4106 PORTO CODEX
Tels.: 609 30 69 / 606 86 82 / 600 30 48 • Fax: 600 08 34 • Telex: 26 049



▼
ALCATEL
 CIT

**INFORME-SE SOBRE AS
 NOVAS ROTATÓRIAS
 PASCAL
 DA ALCATEL.**

**UM DIA TODAS AS
 ROTATÓRIAS
 SERÃO ASSIM...**

EM QUALQUER POSIÇÃO

**27.000 r. p. m.
 apenas**

**O QUE NOS PERMITE
 FAZER LOCALMENTE,
 TOTAL SERVIÇO E
 MANUTENÇÃO**

**VERIFIQUE QUE 90%
 DO EQUIPAMENTO DE
 VÁCUO, EM PORTUGAL,
 DESDE 1991, É
 ALCATEL**



— CRIOLAB —

**PRAÇA D. AFONSO V, 120
 4100 PORTO (PORTUGAL)
 TELEFONE 68 20 29
 FAX: 6102406**