

Apesar de a água ser a substância que nos é mais familiar, algumas das suas propriedades físico-químicas continuam por conhecer e muitos problemas que lhe estão associados continuam completamente abertos à investigação e mesmo à especulação.

JOSÉ TEIXEIRA

Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS)

Cea Saclay

Batiment 563

91191 Gif - Sur - Yvette Cedex

França

teix@llb.saclay.cea.fr

AS ANOMALIAS A BAIXA TEMPE

A água é certamente a substância que nos é mais familiar. O nosso planeta é um "planeta azul" coberto pelos oceanos e pelas nuvens. A biosfera, de que fazemos parte, é também composta de água (70% da massa dos organismos vivos). Um dos dogmas da Biologia é que a vida só é possível nos locais onde houver água. A água é a única substância que existe naturalmente nos três estados, sólido, líquido e gasoso. Portanto, poder-se-ia pensar que as propriedades físico-químicas da água fossem particularmente bem conhecidas. Ora, na realidade, muitos problemas continuam completamente abertos à investigação e mesmo à especulação.

Na Física Estatística a água faz parte da classe dos líquidos "anormais", o que já em si é paradoxal. A anormalidade da água manifesta-se na maior parte das suas propriedades termodinâmicas e de transporte, que são muito diferentes das dos líquidos "simples", sobretudo a baixas temperaturas. Podemos dar dois exemplos, um muito familiar e o outro menos conhecido. O primeiro é a densidade, que aumenta normalmente (contração) quando a temperatura diminui mas, a 4 °C passa por um máximo e, a temperaturas inferiores, diminui rapidamente. Assim, a densidade da água a -20 °C (em sobrefusão) é 0,994 g/cm³, que é também o valor da densidade a 35 °C. A densidade do gelo corrente (forma hexagonal I_h) é cerca de 10% inferior à densidade do líquido, uma propriedade bem conhecida que faz com que os *icebergs* flutuem e se fundam e... com que os canos de água rebentem nos dias

DA ÁGUA RATURA

mais frios. Uma outra propriedade, talvez ainda mais surpreendente, refere-se à viscosidade que, a baixas temperaturas, diminui quando a pressão aumenta.

LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO

A explicação de todas estas propriedades específicas da água só é possível levando em conta as interações entre as moléculas - as chamadas ligações de hidrogénio. Num líquido simples (por exemplo, o argon), a interação entre átomos (ou moléculas) é, por um lado, muito fraca e tem, sobretudo, simetria esférica, isto é, o potencial de interação entre duas moléculas depende só da distância entre elas. No caso da água, duas moléculas vizinhas podem estabelecer uma ligação relativamente forte se estiverem convenientemente orientadas uma em relação à outra. Concretamente, se um dos átomos de hidrogénio de uma das moléculas se encontra mais ou menos alinhado entre os dois átomos de oxigénio, a ligação faz-se e, em princípio, deveria ser muito estável dado que a energia correspondente é igual a cerca de 2,5 kcal/mol, ou seja equivalente a uma temperatura de mais de 1000 K! Portanto, se não fossem as ligações, a água deveria ser um gás, o que aliás acontece com outros compostos da mesma família (H_2S , H_2Se , H_2Te), um facto já assinalado em 1960 por L. Pauling. Mas, por outro lado, tendo em conta a energia das ligações, à temperatura ambiente, a água deveria ser um sólido. Ora a água é líquida, à pressão atmosférica,

entre 0 e 100 °C, embora as suas propriedades dependam fortemente da temperatura. Há pois que resolver este primeiro paradoxo.

Duas propriedades da molécula de água desempenham um papel fundamental. A primeira, que resulta da hibridização das orbitais moleculares, é a forma da molécula: um V com os dois átomos de hidrogénio nas extremidades e a cerca de 0,1 nm do átomo de oxigénio formando um ângulo HOH de cerca de 104°, portanto quase igual ao ângulo de 109° formado pelas diagonais dum cubo ($\cos 109^\circ = -1/3$), característico da simetria tetraédrica. Esta propriedade da molécula e a formação de ligações intermoleculares faz com que o número de moléculas que se encontram à volta duma dada molécula (a coordinação) seja da ordem de quatro, um número muito pequeno, se tivermos em conta que num empilhamento compacto de esferas a coordinação é igual a 12 (Fig 1).

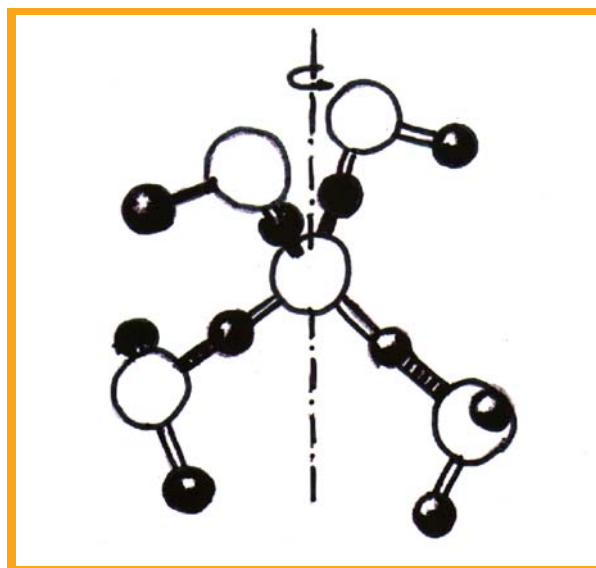


Fig. 1 - Representação esquemática de cinco moléculas de água e das ligações de hidrogénio. Os círculos brancos e pretos representam os átomos de oxigénio e de hidrogénio, respectivamente. O ângulo entre duas ligações é 109° (reproduzido de G.E. Walrafen, *Water: A Comprehensive Treatise*, F. Franks (ed.), Plenum, New York, 1972, vol. 1).

A segunda propriedade é um pouco mais subtil. Os átomos de hidrogénio implicados numa ligação vibram em todas as direcções. Como a massa do hidrogénio é muito pequena e, como vimos, há muito espaço livre à volta, as vibrações na direcção perpendicular à direcção da ligação ($H-O \cdots H$) têm uma amplitude anormalmente grande. Em consequência, o átomo de hidrogénio afasta-se da orientação segundo a qual o potencial é forte e daí a ruptura da ligação. Em média, o "tempo de vida" de uma ligação é muito curto: cerca de 1 ps = 10^{-12} s. Esta "fragilidade" da ligação de hidrogénio explica que o estado sólido só apareça abaixo de 0 °C.

A ÁGUA SOBRE-ARREFECIDA



Todas as propriedades da água dependem fortemente da temperatura, pois o número médio de ligações intactas diminui quando a temperatura aumenta. (Este número depende evidentemente da definição que se fizer duma "ligação intacta" e da técnica utilizada para o determinar. À temperatura T , a probabilidade p duma ligação intacta entre duas moléculas vizinhas é da ordem de $1,8 - 0,004 T$). É, pois, a baixa temperatura que o comportamento "anormal" da água é mais evidente. Daí o interesse em prolongar os estudos e as experiências abaixo da temperatura de fusão, apesar das dificuldades inerentes ao estudo dos estados metastáveis. A temperatura de nucleação homogénea da água é -42 °C , sendo portanto possível manter um pequeno volume em sobrefusão durante um tempo razoável até cerca de -30 °C . (A probabilidade de nucleação da fase sólida aumenta com o volume da amostra e quando se baixa a temperatura).

Em 1976, R. Speedy e C. A. Angell publicaram um artigo (*J. Chem. Phys.* 65, 851) que teve um enorme impacto. Nesse artigo, reproduziam várias propriedades termodinâmicas e de transporte da água a baixa temperatura, em função da temperatura, numa representação logarítmica, como se faz normalmente no estudo de fenómenos críticos de maneira a linearizar leis da forma $X=A(T-T_c)^{\gamma}$, onde X representa uma propriedade e T_c é uma "temperatura crítica". Curiosamente, com os dados disponíveis da literatura que, segundo as propriedades, iam até -25 ou -30 °C , obtinham rectas supondo que o valor do parâmetro T_c é -45 °C . A conclusão era que, provavelmente, deveria haver uma linha de decomposição espinodal a esta temperatura. Desde então muitos experimentadores tentaram verificar a validade de leis críticas na descrição do comportamento da água a baixas temperaturas. No entanto, como vimos, é praticamente impossível efectuar experiências abaixo de -30 °C , isto é, suficientemente perto de T_c , para se poder verificar a validade do comportamento crítico. Por outro lado, os expoentes γ não correspondiam às leis de universalidade bem conhecidas dos fenómenos críticos. No entanto, todos estes estudos forneceram uma quantidade enorme de dados experimentais sobre a água sobre-arrefecida.

A aparente divergência das propriedades da água a -45 °C conduz a um certo número de problemas, dos quais o mais complexo é uma inevitável "catástrofe da entropia". Com efeito, como o calor específico da água sobre-arrefecida aumenta também a baixa temperatura segundo uma "lei crítica", a correspondente diminuição de entropia conduz a valores inferiores à própria entropia do sólido a cerca de -40 °C , o que é incompatível com a existência dum estado amorfo a temperatura mais baixa. Ora, sabe-se que o estado amorfo da água se obtém normalmente por arrefecimento rápido do líquido a temperaturas inferiores a 140 K , valor da temperatura T_g de transição vítrea.

Seria muito longo descrever todas as peripécias das investigações feitas, neste contexto, durante os últimos 30 anos. Mas, para compreender a situação actual do problema, vale a pena lembrar que, tradicionalmente, existem dois tipos de modelos da água. Num primeiro tipo - modelos de mistura, proposto pela primeira vez por W.C. Roentgen, supõe-se que a água é heterogénea, isto é, que há uma mistura de duas fases. Na sua forma mais rudimentar, e de maneira um pouco caricatural, pode dizer-se que a água seria uma mistura de um líquido "ideal", isto é, sem anomalias e de partículas de gelo de densidade inferior à do líquido e em concentração dependente da temperatura. É evidente que, impondo (aliás sem grande justificação) uma densidade do gelo inferior à densidade do líquido ideal, é possível obter todas as densidades intermédias entre as duas fases e reproduzir a posição do máximo da curva representando a variação da densidade com a temperatura. Num segundo tipo de modelos - modelos "contínuos" - admite-se que as ligações de hidrogénio inter-moleculares são mais ou menos distorcidas consoante a temperatura. Só em 1974 experiências de raios X mostraram de maneira irrefutável que nenhum modelo de mistura pode ser compatível com a experiência (R.W. Hendricks, P. G. Mardon and L.B. Schaffer, *J. Chem. Phys.* 61, 319). No entanto, muitos estudos teóricos continuaram e continuam a propor versões mais ou menos elaboradas e complexas de modelos de mistura tentando um compromisso entre as vantagens conceptuais deste tipo de modelos e a realidade experimental.

FORMAS AMORFAS DA ÁGUA

Um líquido arrefecido a uma temperatura inferior à temperatura de fusão encontra-se num estado metastável, isto é, a sua energia livre é superior à do cristal e uma perturbação pode conduzir de maneira irreversível à solidificação. No entanto, se se arrefece um líquido muito puro (sem germes de nucleação do sólido) suficientemente depressa e a temperatura suficientemente baixa (como se faz, por exemplo, aquando da têmpera dum metal), obtém-se muitas vezes um estado amorfo ou vidro. Um vidro é caracterizado por uma estrutura análoga à do

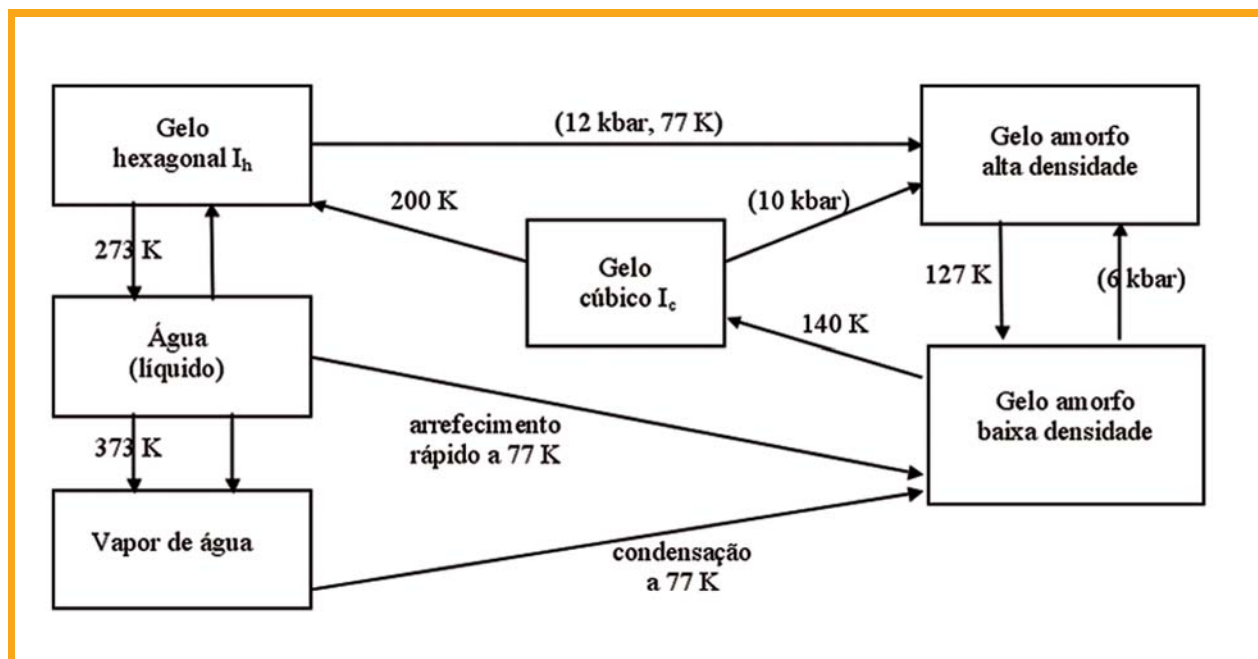


Fig. 2 - Representação esquemática das principais fases metastáveis da água e do modo de as preparar.

líquido (não há ordem a grande distância) e propriedades macroscópicas típicas dum sólido, em particular, a elasticidade. Os vidros à base de sílica são-nos extremamente familiares e, desde os tempos mais recuados, constituem um material corrente. Ora, como já dissemos, é também possível obter um estado amorfo da água arrefecendo uma amostra de pequeno volume a uma temperatura inferior a 140 K. Este "gelo amorfo", que tem o mesmo aspecto que a neve, é bem conhecido desde 1980 (P. Brüggeller and E. Mayer, *Nature* 288, 569). A 135 K transforma-se numa fase sólida metastável de gelo (forma cúbica I_c) que, por sua vez, a 200 K se transforma na fase sólida estável: a forma hexagonal I_h.

Em 1984 uma experiência de E. Whalley e colaboradores veio perturbar este esquema clássico (O. Mishima, L.D. Calvert and E. Whalley, *Nature* 310, 393). Comprimito o gelo I_h a 12 kbar, portanto directamente a partir do estado sólido, eles obtiveram uma nova fase amorfa muito diferente da já conhecida, e caracterizada, em particular, por uma densidade muito mais elevada (1,17 g/cm³), isto é, cerca de 25 por cento maior do que as densidades dos gelos cristalino ou amorfo. Esta nova forma amorfa da água tem um tempo de vida infinito, mesmo quando a pressão se reduz à pressão atmosférica. Mas a 127 K transforma-se numa fase amorfa de baixa densidade, em princípio idêntica à que se obtém por arrefecimento brusco do líquido.

A Fig. 2 esquematiza as transições principais entre as diferentes fases observáveis à pressão atmosférica. Note-se que uma terceira fase amorfa de densidade ainda maior foi obtida em 2001 por aquecimento sob pressão da for-

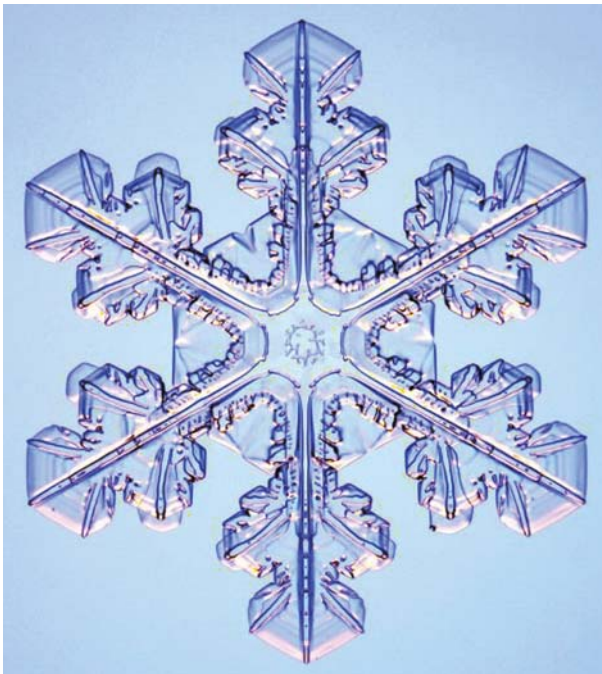
ma de alta densidade (T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer and A. Hallbrucker, *Chem. Phys.* 3, 5335).

UM PONTO CRÍTICO A BAIXA TEMPERATURA?

Neste contexto, O. Mishima apresentou em 1994 uma ideia extremamente original, embora com reminiscências de modelos de mistura. A ideia é a seguinte: se há dois gelos amorfos e, normalmente, uma fase amorfa é simplesmente um líquido para o qual a dinâmica é infinitamente lenta, é plausível que existam também dois líquidos correspondentes. Estes dois líquidos seriam de densidades muito diferentes. Combinando esta ideia com as anomalias das propriedades termodinâmicas da água sobre-arrefecida, H. E. Stanley e O. Mishima publicaram em 1998 um artigo muito original e bastante polémico (O. Mishima and H.E. Stanley, *Nature*, 396, 329). Nesse trabalho, os autores supõem que a linha de separação dos domínios de existência dos dois gelos amorfos num diagrama de fase (P, T) é uma linha de transição de primeira ordem e que essa linha se prolonga na região entre 140 K e 230 K. Como vimos, esta região é atravessada rapidamente durante a preparação do gelo amorfo de baixa densidade, mas não é acessível à experiência, razão pela qual eles a designam sugestivamente por *no man's land*, isto é, uma região na qual todas as especulações podem ser feitas sem grande risco de contradição experimental! A etapa seguinte consiste em supor que a linha de transição de fase termina algures nesta região num "ponto crítico" de coordenadas (P_c, T_c). Desta forma, dois problemas são automaticamente resolvidos. Por um lado, o comportamento anormal das propriedades da água resultaria da relativa proximidade do ponto crítico. Por outro lado, como a água líquida se encon-

tra a pressões e temperaturas superiores a P_c e T_c , respectivamente, é evitada a crítica aos modelos de mistura.

A ideia duma possível transição de fase líquido - líquido atraiu evidentemente a atenção de muitos teóricos da Física Estatística, tanto mais que os potenciais habitualmente utilizados para simular de maneira *ad hoc* as propriedades da água não contradiziam a existência de um ponto crítico algures na região de -50 °C e 1 kbar. No entanto, o cálculo destas coordenadas do ponto crítico no plano (P, T) dava um resultado não muito conforme aos dados termodinâmicos da água sobre-arrefecida. Com efeito, sabe-se que os efeitos de divergência aparente das propriedades termodinâmicas a baixa temperatura diminuem quando a pressão aumenta. Ora, o cálculo feito a partir de diversos potenciais dava valores para a pressão crítica bastante superiores à pressão atmosférica.



Era evidentemente impossível explorar experimentalmente a região do diagrama (P, T) entre 140 e 230 K pelo que vários experimentadores tentaram estudar em pormenor a linha de transição entre as duas formas amorfas de alta e baixa densidade. Uma experiência decisiva foi efectuada por C. A. Tulk e colaboradores em 2002, que conseguiram interromper o processo de transição e estudar, por difusão de raios X, as estruturas intermediárias (C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidí, D. D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli and P. A. Egelstaff, *Science* 297, 1320). Se a transição fosse realmente de primeira ordem, o resultado deveria ser uma combinação linear das estruturas das duas formas amorfas visto que, durante uma transição de primeira ordem, as duas fases coexistem. Ora, o resultado obtido era completamente diferente, o que mostra que não há só duas

mas, provavelmente, um número infinito de formas amorfas, algumas mais estáveis do que outras.

Como explicar então o comportamento estranho das propriedades da água a baixa temperatura? E, sobretudo, como resolver o paradoxo da "catástrofe da entropia"? Estas interrogações continuam abertas a especulações. Só um estudo mais preciso, isto é, ao nível molecular e das ligações do hidrogénio, poderá dar uma resposta definitiva.

DINÂMICA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO

Em 1985, utilizando o fluxo intenso de neutrões do Institut Laue-Langevin em Grenoble, fizemos uma medida de alta precisão do espectro quase-elástico incoerente de neutrões da água, entre a temperatura ambiente e -20 °C (J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel and A.J. Dianoux, *Phys. Rev. A* 31, 1913). Como a secção eficaz incoerente dos átomos de hidrogénio é muito grande, esta técnica de observação permite medir a função $\langle \sum r_i(0).r_i(t) \rangle$, onde $r_i(t)$ representa a posição dum átomo i de hidrogénio no instante t e $\langle \dots \rangle$ representa a média calculada sobre todos os átomos. Trata-se pois de uma função de correlação donde se podem deduzir um ou mais tempos característicos dos movimentos dos átomos de hidrogénio devidos quer a movimentos das moléculas quer a movimentos internos (intra-moleculares).

É evidente que a contribuição mais importante para esta função se deve à difusão molecular. As moléculas de água difundem e, no quadro dum modelo clássico de difusão, ao nível molecular, uma dada molécula encontra-se mais ou menos imóvel durante um tempo τ_0 (tempo de "residência") numa espécie de gaiola formada pelas moléculas vizinhas e escapa-se a seguir, num salto brusco para uma nova posição, em geral por rotação de 109° em torno duma ligação. Numa escala de tempo macroscópica, a molécula difunde de acordo com a lei de Fick: a distância a um ponto de partida arbitrário aumenta proporcionalmente a \sqrt{t} . Mas, se a observação se faz a uma escala de tempo mais curta, observa-se uma sequência de tempos de residência, em média iguais a τ_0 , alternando com saltos muito rápidos entre sítios vizinhos.

A experiência de difusão de neutrões permite medir simultaneamente a difusão a grande escala e o tempo de residência τ_0 em função da temperatura. A Fig. 3 representa este tempo e mostra que ele depende fortemente da temperatura, o que aliás é mais uma manifestação das anomalias termodinâmicas da água, desta vez observada à escala molecular. Mas a precisão da experiência permite também medir uma segunda contribuição para a função de correlação dos movimentos dos átomos de hidrogénio. A análise matemática desta segunda contribuição confirma que os átomos de hidrogénio têm movimentos de vibração de

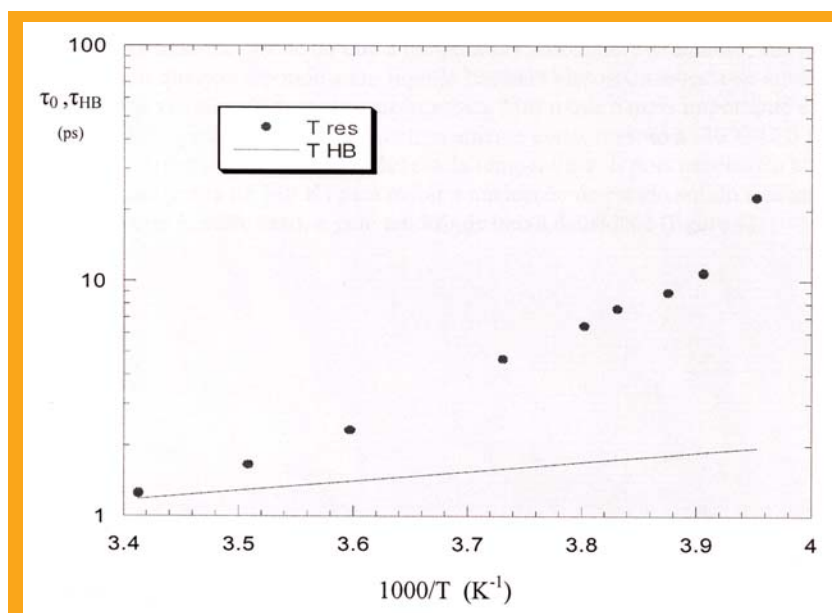


Fig. 3 - Representação do tempo de residência da molécula de água, T_{res} , e do tempo de vida da ligação hidrogénio, T_{HB} , em função da temperatura (diagrama de Arrhenius).

grande amplitude, dos quais já falámos. Se admitirmos que estes movimentos são mais eficazes para romper as ligações, o tempo característico (cerca de 1 ps) é uma medida do tempo de vida médio duma ligação de hidrogénio. O resultado mais interessante desta medida é que este tempo depende "normalmente" da temperatura (Arrhenius), como se vê na Fig. 3.

Como vimos, o número de ligações "intactas" aumenta quando a temperatura diminui, o que significa que, baixando a temperatura, as moléculas se encontram cada vez mais ligadas entre elas e que o número médio de ligações por molécula (um número que, em primeira aproximação, varia de 0 a 4) aumenta rapidamente a baixa temperatura. Ora, para difundir, isto é, para saltar dum ponto para outro, uma molécula não pode ter mais do que uma ligação com as moléculas vizinhas e a difusão vai, portanto, diminuir rapidamente. Em paralelo, o tempo de residência aumenta de maneira semelhante. A mesma forte e anómala dependência da temperatura é observada para todas as propriedades de transporte da água.

Um pequeno cálculo do número médio de ligações em função da temperatura mostra que, efectivamente, por volta de -40 °C se converge para uma situação de "gelificação" da rede de ligações de hidrogénio, isto é, há uma ausência total de difusão. Ora, ao contrário do que acontece com um polímero, no caso da água as ligações intermoleculares têm exactamente as características geométricas da estrutura do gelo. Não é pois de admirar que a temperatura à qual, por extrapolação, a difusão tende para zero seja também a temperatura de nucleação homogénea, ou seja, a temperatura à qual a probabilidade de nucleação do sólido diverge. Embora possa parecer estranho, a coïn-

cidência das duas temperaturas (de divergência aparente e de nucleação homogénea) foi quase sempre considerada uma coincidência com pouco significado físico. Uma das explicações possíveis é a grande dificuldade da simulação computacional da nucleação.

UM MODELO COM DOIS TEMPOS DE RELAXAÇÃO

Que se passa abaixo da temperatura de nucleação homogénea em situações em que a velocidade de arrefecimento permite evitar a nucleação e observar a transição líquido-vidro? Que podemos dizer das propriedades da água entre 235 e 140 K, mesmo se, no estado actual dos nossos conhecimentos, as respostas são forçosamente um pouco especulativas? Como vimos, o tempo de residência aumenta muito rapidamente quando se baixa a temperatura. Por extrapolação, o seu valor é cerca de 30 vezes maior a -40 °C do que à temperatura ambiente. No entanto, em valor absoluto, é da ordem de 40 ps, o que corresponde a um líquido bastante viscoso, mas estamos ainda muito longe dos valores típicos da vizinhança duma transição vítrea. Mas o mais importante é verificar que o tempo de vida das ligações hidrogénio é extremamente curto, mesmo a -30 °C (2,3 ps), dado o comportamento Arrhenius da sua dependência da temperatura. É pois necessário atingir temperaturas muito mais baixas (cerca de 140 K) para evitar a nucleação do estado sólido e obter um vidro de tempo de vida infinito, que é, neste caso, o gelo amorfo de baixa densidade (Fig. 4).

A situação é comparável à que se observa com alguns polímeros. Perto de T_g , a viscosidade diverge e as cadeias de polímeros perdem completamente a mobilidade

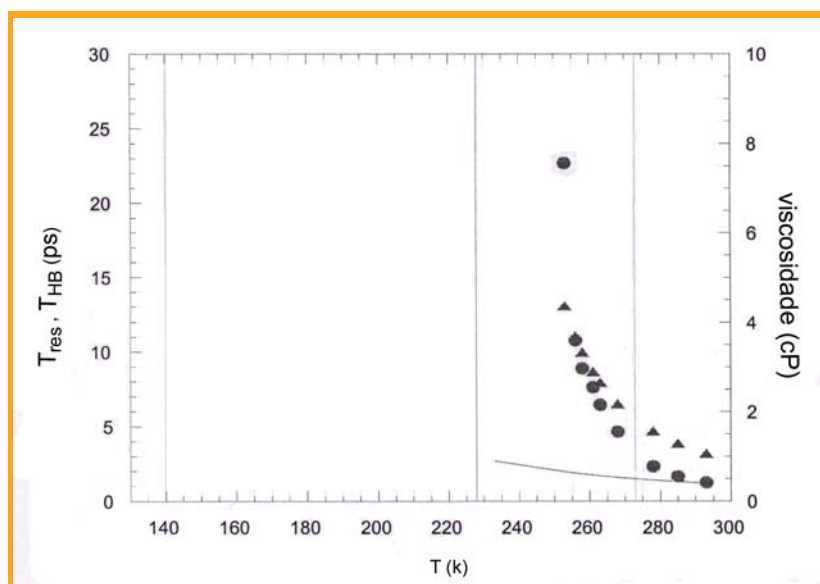


Fig. 4 - Tempo de residência (círculos), tempo de vida da ligação de hidrogénio (linha contínua) e viscosidade (triângulos) em função da temperatura. As linhas verticais indicam as temperaturas da transição vítrea (a 140 K), a temperatura de nucleação homogênea e de divergência aparente das propriedades termodinâmicas (228 K) e a temperatura de fusão (273 K). Não há dados experimentais para o líquido sobre-arrefecido entre 140 e 245 K.

macroscópica. Na literatura dos polímeros, este processo dinâmico chama-se relaxação α . Em compensação, mesmo abaixo de T_g é possível verificar que, a um nível mais local, as extremidades de cadeias assim como vários grupos químicos continuam a mover-se mais ou menos rapidamente. Trata-se da relaxação β que, ela também, depende em geral da temperatura segundo uma lei do tipo Arrhenius.

A rede de ligações de hidrogénio da água é, de certa maneira, uma rede polimérica de extensão infinita, se a observarmos à escala do picosegundo. Como vimos, tal como nos polímeros, é possível identificar dois tempos característicos, um a nível molecular, o outro a nível das ligações. A diferença essencial é que, enquanto, no caso dos polímeros, é a relaxação α que determina as propriedades macroscópicas, no caso da água é o equivalente da relaxação β (das ligações) que determina a passagem ao estado de vidro. E, por outro lado, a relaxação α favorece a nucleação do cristal, por causa essencialmente das propriedades de simetria da rede de ligações de hidrogénio.

Na nomenclatura da teoria da transição líquido-vidro, pode dizer-se que, à medida que se diminui a temperatura do líquido, abaixo de 0 °C, as propriedades termodinâmicas começam por ser do tipo líquido fraco (dependência da temperatura diferente do tipo Arrhenius) mas que, a cerca de -40 °C, se a nucleação for evitada, a dependência na temperatura passa a ser a de um líquido forte. E, desta maneira, não há qualquer espécie de divergência a -45 °C e o paradoxo da catástrofe da entropia é também resolvido.

Como a recolha de dados experimentais da água no estado de líquido sobre-arrefecido é impossível abaixo de -30 °C, uma parte deste modelo é especulativo. No entanto, há uma série de índices compatíveis, em particular em experiências em que a água se encontra confinada

num pequeno volume, e que não permite a cristalização. Há também que esperar uma melhoria da qualidade das simulações numéricas com potenciais mais realistas no que diz respeito às propriedades das ligações de hidrogénio. Enfim, técnicas de óptica não linear, utilizando impulsos de luz muito curtos (cerca de 10 a 100 fs) permitem um estudo cada vez mais preciso das ligações de hidrogénio. É possível pois que, pouco a pouco, acabe por se impor um modelo aceitável da água líquida a baixas temperaturas.




Telef.: 21 9588450/1/2/3/4 Telefax 351 21 9588455
 Rua Soeiro Pereira Gomes, 13 - R/C | <http://www.videeq.pt>
 BOM SUCESSO - 2615 ALVERCA
 PORTUGAL

MATERIAL DIDÁCTICO



FÍSICA