

CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE LÍQUIDOS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Luiz Carlos Gomide Freitas

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Cx. P. 6154 - 13.083-970 - Campinas - SP

Lúcia de Fátima Botelho

Programa de Pós-Graduação em Química - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - Cx. P. 676
13.565-905 - São Carlos - SP / LAC-Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - Companhia Paranaense de Energia
Universidade Federal de Paraná - Centro Politécnico - Jardim das Américas - Curitiba - PR

Monte Carlo statistical mechanics calculation of liquids is discussed. Results for water-acetonitrile binary mixture calculated in the isothermic and isobaric ensemble at $T=298\text{K}$ and $p=1\text{atm}$ are compared with experimental data. The combination of statistical perturbation theory and Monte Carlo method is presented. Results for the free energy of solvation of water in pure water, methanol and acetonitrile are compared. The present results are in good agreement with experimental and other theoretical data.

Keywords: liquid simulation; isothermic and isobaric Monte Carlo; free energy of solvation.

INTRODUÇÃO

Desde a sua formulação no século passado, as equações da termodinâmica clássica tem sido amplamente utilizadas para estabelecer vínculos entre propriedades experimentais de sistemas químicos. Entretanto, dado ao seu caráter geral, o formalismo da termodinâmica não permite a previsão quantitativa de propriedades e a interpretação dos vínculos obtidos a partir de modelos moleculares. Com a afirmação em bases científicas da teoria atômica, a evolução da Química está intimamente ligada à investigação das relações existentes entre a composição e estrutura das moléculas com o comportamento macroscópico da matéria. Esta característica da Química moderna confere uma importância estratégica a uma teoria que estabeleça elos de ligação entre propriedades moleculares e funções termodinâmicas^{1,2}.

A história mostra que, em geral, progressos obtidos nas ciências implicam em uma ruptura com conceitos e modelos pré-existentes. A teoria da evolução das espécies, a mecânica quântica, a teoria da relatividade constituem alguns exemplos marcantes. Em um livro recente, *Ruelle*³ emite uma opinião muito interessante a respeito das propostas de *Ludwig E. Boltzmann*, que vieram a culminar na criação da mecânica estatística. Este autor observa que o formalismo proposto por *Boltzmann* não invalidou os modelos físicos pré-existentes: *Boltzmann* utilizou estes modelos para, a partir de uma crença objetiva na teoria atômica, introduzir novos conceitos e criar uma nova ciência para interpretar o comportamento da matéria. *Boltzmann* introduziu a estatística em um universo governado pelas leis determinísticas da mecânica clássica, sem entretanto invalidar leis e conceitos estabelecidos. Visto sob este prisma, é surpreendente constatar que as idéias de *Boltzmann* tenham sido tão severamente combatidas por pesquisadores consagrados da Física e Química de sua época⁴. (veja também o artigo de Penha Maria Cardoso Dias, nesta edição). Em um artigo onde relata danos causados pela avaliação inicial inadequada que várias descobertas importantes em ciência e tecnologia receberam, *Seybold*⁵ mostra que tragédias pessoais semelhantes à de *Ludwig E. Boltzmann* não são, infelizmente, casos isolados. Estes relatos conferem uma nova dimensão à tenacidade com que *Boltzmann* defendia a necessidade do pensamento plural para assegurar o progresso da investigação científica⁴ (veja também o artigo de Antonio A. P. Videira nesta edição). Neste contexto, é muito provável que o cientista norte

americano *Josiah Willard Gibbs*, à distância dos acontecimentos que se passam no continente europeu, tenha encontrado na *Yale University* uma atmosfera mais tranquila para desenvolver suas contribuições fundamentais para a consolidação da mecânica estatística.

Esta nova mecânica estabelece, em bases físico-matemáticas, as relações existentes entre propriedades moleculares e o comportamento macroscópico de sistemas formados por estas moléculas. Dado um sistema a ser investigado, propriedades termodinâmicas de equilíbrio podem ser calculadas, conhecendo-se a função de partição. O cálculo desta função requer o conhecimento prévio da superfície de energia potencial e a resolução de integrais multidimensionais, ou para sistemas quantizados, somas sobre níveis de energia. Logo, a função de partição é o elo de ligação entre forças intermoleculares e as observáveis termodinâmicas do sistema^{1,2}.

Para a grande maioria dos sistemas de interesse para a Química, a complexidade da interações intermoleculares conduz a equações matemáticas insolúveis por métodos analíticos ou numéricos convencionais. Para contornar este problema, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de métodos numéricos alternativos, entre os quais destacamos o de *Monte Carlo* e a dinâmica molecular^{6,7}. Para uma apresentação resumida destes métodos, vamos supor um sistema contendo N moléculas que interagem segundo uma superfície de potencial conhecida e que estão submetidas a condições externas (temperatura, pressão, etc) controladas. Configurações espaciais deste sistema, compatíveis com a distribuição de *Boltzmann*, são geradas e valores das observáveis mecânicas de interesse são calculados para cada uma destas configurações. No final deste processo, os valores médios destas observáveis são obtidos. Com este procedimento, pode-se calcular a energia interna, entalpia, volume, etc, do sistema investigado. Outras propriedades, como a capacidade calorífica, coeficientes de expansão, etc, podem ser obtidas como flutuações de variáveis mecânicas^{2,6}. As configurações acessadas neste processo podem ser utilizadas para gerar informações sobre a distribuição espacial média das moléculas do sistema. Estas distribuições são úteis para a construção de correlações entre as interações moleculares e os valores médios obtidos.

Em geral, os modelos teóricos utilizados para estabelecer relações entre propriedades moleculares e o comportamento termodinâmico e cinético de sistemas químicos requerem que variações na energia livre e entropia sejam determinadas.

Entretanto, estas funções termodinâmicas não podem ser calculadas como uma média de valores obtidos ao longo de uma sequência de configurações do sistema, como foi descrito acima. Para contornar este problema, a *teoria de perturbação termodinâmica* tem sido utilizada⁸. Esta teoria pode ser implementada através dos métodos de *Monte Carlo* e dinâmica molecular, sendo adequada para calcular a variação de energia livre quando modificações controladas são impostas a um sistema previamente conhecido. Experiências acumuladas com a aplicação destes métodos numéricos indicam que a qualidade dos dados obtidos está fortemente relacionada com os modelos escolhidos para representar moléculas e interações intermoleculares. Quando estes são adequados, informações valiosas são obtidas para correlacionar o nível molecular com o comportamento macroscópico do sistema estudado⁹. Estratégias para o refinamento do cálculo de superfícies de potencial, utilizando métodos modernos de química quântica, têm sido amplamente discutidas na literatura¹⁰. Com as facilidades recentes de acesso a estações de trabalho e computadores de alto desempenho, um número crescente de aplicações direcionadas para estudar propriedades termodinâmicas de líquidos puros, misturas binárias, soluções, polímeros, biomoléculas, sólidos, etc, têm sido reportadas na literatura¹¹⁻¹³. Investigações sobre processos químicos, incluindo efeitos do meio, têm sido também apresentadas¹⁴⁻¹⁶.

Discutiremos a seguir a implementação do método de *Monte Carlo*, incluindo a *teoria de perturbação termodinâmica*, para calcular propriedades termodinâmicas de líquidos e soluções. Na sequência, vamos ilustrar pontos desta metodologia com a apresentação de dados obtidos para a mistura binária água-acetonitrila e a solvatação da água em alguns solventes. Antes, apresentaremos uma forma adequada para a representação do potencial de interação intermolecular.

O POTENCIAL DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR

Neste trabalho vamos admitir que as moléculas são objetos clássicos, interagindo segundo potenciais locais. Considerando-se somente a interação entre dois corpos, o potencial de interação efetivo V para um sistema de N moléculas pode ser decomposto na soma de energias de interação E_{ab} entre moléculas a e b . Esta energia E_{ab} é geralmente escrita na forma:

$$E_{ab} = \sum_i^{n_a} \sum_j^{n_b} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

onde o somatório é efetuado sobre n_a sítios na molécula a e n_b sítios na molécula b . Nesta equação, r_{ij} é a distância entre o sítio i da molécula a e o sítio j da molécula b . Para um dado sítio k , os parâmetros A_{kk} e B_{kk} são escritos como $A_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^{12}$ e $B_{kk} = 4\epsilon_k \sigma_k^6$, onde ϵ_k e σ_k são os parâmetros da equação de Lennard-Jones para este sítio. Parâmetros para uma interação não diagonal $[ij]$ podem ser obtidos via regra de cruzamento onde, $A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}$ e $B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}$. Os sítios são distribuídos sobre a estrutura molecular de forma a assegurar a definição correta da simetria da superfície de potencial. As cargas pontuais q_k são utilizadas para representar sistemas iônicos e/ou possíveis assimetrias na densidade de carga. O potencial expresso na equação 1 é conveniente para considerar a interação entre moléculas rígidas. Para moléculas com graus de liberdade internos, tais como, rotação, estiramento de ligações, etc, é necessário acrescentar à equação 1 outros termos de energia potencial¹⁷. Em geral, os parâmetros necessários para definir a equação 1 são calculados utilizando-se métodos de química quântica e/ou ajustes para reproduzir dados experimentais¹⁰.

O MÉTODO DE MONTE CARLO

Em mecânica estatística, o valor médio $\langle A \rangle$ de uma propriedade $A(p, q)$, onde p e q representam coordenadas generalizadas, pode ser calculado conhecendo-se a função de partição no *ensemble* considerado². Para sistemas contendo moléculas poliatómicas que interagem segundo uma superfície de potencial realística, a função de partição não pode ser calculada. *Metropolis* e colaboradores¹⁸ propuseram uma forma alternativa para contornar este problema: configurações espaciais do sistema são geradas e valores de propriedades que dependem destas configurações são calculados. Utilizando este procedimento, a média configuracional de uma propriedade $A(p, q)$ é obtida com a equação:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_i^M A(X_i) \quad (2)$$

onde X_i representa uma configuração espacial do sistema. Para forçar a convergência desta soma, é necessário que as configurações X_i sejam representativas. A alternativa proposta por *Metropolis* e colaboradores permite obter amostragens com esta característica. O procedimento resultante é conhecido como método de *Monte Carlo* com algoritmo de *Metropolis*^{6,18}. Apresentaremos em seguida um algoritmo para gerar uma sequência de configurações espaciais X_i no *ensemble* canônico, NVT (número de partículas, volume e temperatura fixos). Para um dado sistema contendo N moléculas, considere a repetição sucessiva do seguinte conjunto de etapas:

- 1 - especifique uma configuração espacial X_0 ;
- 2 - calcule a energia total $E(X_0)$ desta configuração;
- 3 - através de uma operação de rotação e/ou translação aleatória de uma molécula escolhida ao acaso, gere uma nova configuração X_i ;
- 4 - calcule a energia total $E(X_i)$ desta nova configuração
- 5 - gere um número aleatório R no intervalo $[0,1]$;
- 6 - se $\exp(-\beta[E(X_i) - E(X_0)]) > R$, aceite a nova configuração, faça $X_0 = X_i$ e volte à etapa 3;
- 7 - caso contrário, conte a configuração X_0 novamente e volte à etapa 3;

O algoritmo de *Metropolis* apresentado acima pode ser modificado para gerar configurações em outro *ensemble*. Por exemplo, no *ensemble* isotérmico e isobárico, NpT (número de partículas, pressão e temperatura fixas), o volume v do sistema é uma variável. Neste caso, na etapa 3, uma nova configuração X_i pode ser obtida variando-se também o volume do sistema de uma quantidade aleatória Δv . Com esta modificação, o cálculo da energia configuracional $E(X_i)$ deve incluir também o trabalho mecânico $p\Delta v$.

À medida que a sequência de configurações é gerada, os valores de $A(X_i)$ são calculados e o valor médio $\langle A \rangle$ é obtido no final, segundo a equação 2. Em geral, a convergência para os valores médios é obtida com aproximadamente 3×10^6 vezes configurações do sistema⁶.

Em aplicações práticas, o número N de moléculas que constituem o sistema não pode ser maior que algumas centenas, o que é certamente inadequado para atingir o limite termodinâmico. Para contornar este problema, define-se uma célula de referência onde as N moléculas são colocadas. Esta célula, cujas paredes são fictícias, é então envolvida por um número infinito de réplicas⁶. Dependendo do alcance radial do potencial de interação molecular, uma molécula na célula de referência pode interagir também com moléculas contidas nas células réplicas. Com estas condições de contorno, quando uma molécula sob o efeito dos movimentos aleatórios determinados pelo algoritmo de *Metropolis* escapar da célula de referência, a saída será compensada pelo movimento de uma molécula proveniente da célula imagem oposta. Consequentemente, o número de moléculas em cada célula é conservado.

Uma representação bidimensional desta condição de contorno é apresentada na figura 1.

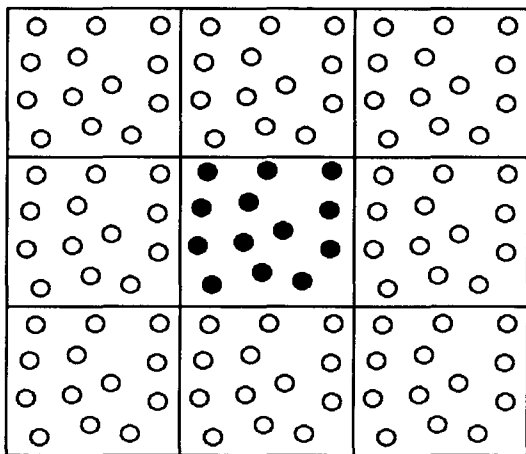


Figura 1. Condição de contorno periódica para um sistema bidimensional. As paredes das caixas são fictícias. Dependendo do alcance do potencial de interação, moléculas contidas na caixa central podem interagir com moléculas das caixas imagens.

A TEORIA DE PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA

Métodos de simulação computacional, tais como Monte Carlo e dinâmica molecular tem sido utilizados com sucesso para calcular valores médios de propriedades mecânicas de sistemas modelos. Como foi exposto acima, estes métodos não podem calcular diretamente valores médios de grandezas não mecânicas, tais como, a entropia e a energia livre. Proposta por Zwanzig⁸ em 1954 e 'redescoberta' em anos recentes, a teoria de perturbação termodinâmica estabelece um patamar adequado para tratar o cálculo da variação de energia livre através de procedimentos que são de fácil implementação computacional^{9,19,20}.

O formalismo proposto por Zwanzig é matematicamente exato: sejam *A* e *B* dois sistemas contendo *N* moléculas e descritos por Hamiltonianos H_A e H_B , respectivamente. Segundo o formalismo básico da mecânica estatística, a energia livre de um sistema *i* no ensemble isotérmico e isobárico, NpT , pode ser calculada pela equação²:

$$G_i = -kT \ln Z_i \quad (3)$$

onde *k* é a constante de Boltzmann, *T* a temperatura absoluta e Z_i a função de partição neste ensemble, calculada a partir do Hamiltoniano H_i .

Supondo-se que os Hamiltonianos H_B e H_A estejam relacionados segundo a condição:

$$H_B = H_A + U \quad (4)$$

onde *U* é um termo perturbativo, é fácil demonstrar que a diferença de energia livre [$G_B - G_A$] para a transformação $A \Rightarrow B$ é dada pela equação:

$$G_B - G_A = -kT \ln \langle \exp(-\beta U) \rangle_A \quad (5)$$

onde β é o inverso de *kT*. Note que o valor médio $\langle \exp(-\beta U) \rangle_A$ é calculado em relação ao Hamiltoniano definido pelo sistema *A*. A equação 5 representa a essência da teoria de perturbação termodinâmica^{8,19}. Note que o valor médio do termo $\langle \exp(-\beta U) \rangle$ pode ser calculado segundo o esquema apresentado anteriormente. A convergência desta média amostral é obtida com facilidade quando a perturbação *U* é da ordem de

$\approx 2kT$. Para sistemas *A* e *B* cujas diferenças sejam significativas, pode-se definir um Hamiltoniano intermediário $H(\lambda)$:

$$H(\lambda) = \lambda H_B + (1 - \lambda) H_A \quad (6)$$

Nesta equação, quando λ variar de forma adequada no intervalo [0,1], o sistema *A* é transformado adiabaticamente em *B* e a diferença *U* entre os dois sistemas intermediários λ_i e λ_{i+1} pode ser mantida da ordem de $\approx 2kT$ ¹⁹. A variação total na energia livre é calculada somando-se as contribuições obtidas em cada intervalo na variável λ_i . Sendo a energia livre uma função de estado, o resultado final não depende da escolha do parâmetro de acoplamento λ . A entalpia é uma variável mecânica, e conseqüentemente, sua variação $\Delta H(\lambda)$ ao longo de uma transformação pode ser obtida através da equação 2. Para um processo a pressão constante, pode-se utilizar a relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para calcular a variação de entropia, $\Delta S(\lambda)$, ao longo do caminho definido por λ .

Mostramos acima que o método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis é adequado para implementar o formalismo da mecânica estatística para calcular propriedades termodinâmicas de equilíbrio. Com a utilização adicional da teoria de perturbação termodinâmica, obtém-se uma metodologia com potencialidade para calcular propriedades termodinâmicas de sistemas químicos, incluindo a variação de energia livre ao longo de um caminho arbitrário. Na próxima seção, apresentaremos alguns exemplos ilustrativos.

IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

Um programa computacional para o método de Monte Carlo, incluindo a teoria de perturbação termodinâmica, foi desenvolvido por um dos autores²¹. Este programa foi denominado *Diadorim*, possui uma estrutura modular e está escrito em linguagem Fortran, podendo ser compilado normalmente em estações de trabalhos com sistema padrão Unix. Em micros da linha PC-386/486, com sistema operacional DOS, o programa pode ser compilado utilizando-se compiladores que acessam a memória estendida. O programa *Diadorim* foi projetado para calcular propriedades termodinâmicas de líquidos puros, misturas binárias e soluções diluídas. Cálculos para misturas binárias podem ser efetuados para fração molar arbitrárias. Para sistemas contendo soluto e solvente, o programa pode monitorar a aplicação da teoria de perturbação termodinâmica em processos envolvendo uma ou duas moléculas de soluto. Nestes casos, o solvente pode ser um líquido puro ou uma mistura binária de líquidos com a fração molar desejada. Este programa inclui facilidades para calcular a distribuição espacial média das moléculas que compõem o sistema. Desde que, conforme a equação 1, o potencial de interação intermolecular é representado por uma soma sobre sítios, pode-se obter correlações radiais de pares com informações sobre as formas preferenciais de interação entre as moléculas que constituem o sistema. Uma interface foi escrita para acoplar os dados gerados pelo programa *Diadorim* com o programa de visualização molecular *RasMol*²². Os resultados que apresentaremos a seguir foram obtidos com o programa *Diadorim* implementado em uma estação de trabalho HP Apollo 720.

APLICAÇÕES

1 - A Mistura Binária Água-Acetonitrila

Em anos recentes, nosso grupo tem estudado a termodinâmica de líquidos e soluções via simulação computacional. Parte significativa destes estudos foi direcionada para investigar a formação de pontes de hidrogênio entre moléculas em líquidos, buscando correlações entre estas e o comportamento macroscópico do sistema²³⁻²⁶. Resultados obtidos para um sistema

clássico, a mistura água-metanol, mostram que a exotermia e a contração de volume observadas experimentalmente para esta mistura podem ser correlacionadas com a população de dímeros que interagem via pontes de hidrogênio²⁷. No presente trabalho apresentaremos resultados obtidos para a mistura binária água-acetonitrila, em função da fração molar de mistura. Sob o ponto de vista de modelos dielétricos para a representação de solventes, metanol e acetonitrila deveriam possuir propriedades semelhantes, pois as constantes dielétricas destes líquidos diferem de apenas 5 unidades. Entretanto, resultados experimentais mostram desvios importantes com relação às previsões do modelo dielétrico para o comportamento destes líquidos. Discutiremos a interação destes solventes com a água, mostrando que as diferenças observadas podem ser explicadas quando detalhes da estrutura molecular destes compostos são considerados.

Procedimento

Propriedades termodinâmicas da mistura binária água-acetonitrila foram calculadas no *ensemble* isotérmico e isobárico, NpT , a $T=298\text{K}$ e $p=1\text{atm}$. Utilizamos os modelos TIP4P e TIP3P²⁸ para representar moléculas de água e um modelo de 3 sítios (ACTN3) para a molécula de acetonitrila²⁹. A energia de interação entre moléculas de água e acetonitrila foram calculadas utilizando-se a equação 1. Um total de 128 moléculas foram utilizadas na caixa de referência, com a proporção entre moléculas de água e acetonitrila escolhida para produzir a fração molar desejada. Segundo o algoritmo de *Metropolis* para o *ensemble* isotérmico e isobárico, novas configurações foram geradas pela translação/rotação de moléculas escolhidas aleatoriamente e movimentos de volume. Os limites máximos para a translação, rotação e movimentos de volume foram fixados, respectivamente, em $\Delta r=\pm 0,15\text{ \AA}$, $\Delta\theta=\pm 15^\circ$ e $\Delta v=\pm 130\text{ \AA}^3$. Estes limites foram ajustados para fixar a percentagem de aceitação de novas configurações em 45%. As interações moleculares foram truncadas com um raio de corte de 8,5 \AA . Para cada fração molar de mistura, $1,0 \times 10^6$ configurações foram geradas para equilibrar o sistema. Após atingir o equilíbrio, $4,0 \times 10^6$ novas configurações foram utilizadas para efetuar o cálculo dos valores médios.

Resultados

Dados experimentais para a entalpia de excesso, H^E , da mistura água-acetonitrila em função da fração molar são disponíveis na literatura³⁰. A partir de dados experimentais para a entalpia de excesso e o calor de vaporização da água e da acetonitrila, a energia configuracional média para a mistura em função da fração molar pode ser estimada²⁴. Dados 'experimentais' para a energia configuracional média e os valores teóricos obtidos neste trabalho estão comparados na tabela 1.

Os dados da tabela 1 mostram que a concordância entre

Tabela 1. Energia configuracional média para a mistura água-acetonitrila em função da fração molar da água (fma). Resultados em kJ/mol.

fma	ACTN3/TIP3P	ACTN3/TIP4P	exp. ^a
0,91	-39,75	-40,46	-42,17
0,75	-37,32	-38,83	-40,13
0,25	-31,73	-32,27	-34,23
0,10	-30,72	-30,22	-33,11

a - ref. 30

resultados teóricos e experimentais para a energia configuracional média é notável: em geral, a diferença entre ambos está abaixo de 3,0 kJ/mol, o que pode ser considerado um resultado muito bom para este problema de muitos corpos. Estes resultados mostram a confiabilidade dos modelos moleculares e da estratégia de cálculo que estamos discutindo.

A energia configuracional média calculada com o programa *Diadorim* pode ser decomposta em componentes, indicando a contribuição parcial das interações entre moléculas iguais e diferentes para a energia configuracional total. Esta decomposição é uma consequência da aproximação de dois corpos que foi assumida para representar a interação intermolecular, via equação 1, e não pode ser obtida experimentalmente. Apresentamos na tabela 2 resultados para energias de interação média entre água-água, água-acetonitrila e acetonitrila-acetonitrila, em função da fração molar de mistura. É conveniente notar que os resultados da tabela 2 estão normalizados em relação ao número de moléculas, ou seja, são obtidos dividindo-se a energia de interação total considerada pelo número de moléculas. Desta forma, a soma simples dos mesmos não reproduz a energia total da mistura.

Os dados da tabela 2 mostram que a interação máxima entre moléculas de água e acetonitrila ocorre para a mistura equimolar e nunca é mais negativa que -10,16kJ/mol. Estes dados esclarecem porque o processo de mistura água-acetonitrila é endotérmico: as ligações que se formam na mistura, principalmente para a água, são mais fracas que no líquido puro. Para entender melhor o que ocorre neste processo de mistura, dados do sistema água-acetonitrila são comparados com resultados calculados para a mistura água-tetrahydrofurano (THF) em nosso laboratório³¹. O processo de mistura água-THF é exotérmico para concentrações de THF até 40%³². Comparativamente ao sistema água-THF, observa-se que a energia de interação água-água no sistema água-acetonitrila é menos negativa. Neste sistema, a diminuição na energia de interação água-água não é compensada pela energia obtida na interação água-acetonitrila. Cabe ressaltar que a energia envolvida (absorvida ou liberada) nestes processos de mistura é da ordem de $\approx 0,5$ a 4,2kJ/mol. Conseqüentemente, pequenas diferenças na energia de interação entre os componentes da mistura alteram o balanço energético do processo. Uma explicação

Tabela 2. Decomposição da energia configuracional média e número de coordenação [NC] para as misturas água-acetonitrila e água-tetrahydrofurano em função da fração molar da água (fma). Resultados em kJ/mol.

fma	NC [#]	E(água-água)	E(acet-acet)	E(água-acet)	E _{total} ◆
1,0	4,95 [4,9]*	-41,30 [-41,30]*	---	---	41,30
0,90	3,31 [3,5]*	-38,00 [-39,71]*	-4,89	-5,43	-40,36
0,73	2,93 [3,3]*	-34,23 [-35,61]*	-15,47	-9,20	-38,83
0,50	2,35 [2,9]*	-26,79 [-31,22]*	-22,74	-10,16	-34,94
0,24	1,40 [2,3]*	-15,34 [-24,24]*	-26,84	-8,28	-32,27
0,10	0,82 [1,2]*	-7,94 [-16,72]*	-28,59	-3,51	-30,22
0,0	---	---	-30,89	---	-30,89

número de coordenação para a interação água-água.

* dados entre [] calculados para o sistema água-THF, ref. 31.

◆ a soma simples dos número nas colunas não reproduz a energia total.

possível para esta diferença nos valores de energia pode ser encontrada na variação do número de coordenação para a interação água-água em função da fração molar. O cálculo deste número de coordenação será discutido a seguir. Na tabela 2 observa-se que o número de coordenação para a interação água-água é menor na mistura binária água-acetonitrila, quando comparado aos valores obtidos para o sistema água-THF. Podemos inferir que esta diminuição no número de coordenação contribui para que a energia de interação água-água seja menos negativa.

Na figura 2 apresentamos distribuições radial de pares obtidas para a água pura e as misturas equimolares água-metanol e água-acetonitrila. Nas distribuições para a água pura e a mistura equimolar água-metanol, observa-se na distância $d=1,8 \text{ \AA}$ uma correlação forte entre os sítios Hidrogênio (água ou metanol) e O (água ou metanol). Correlação semelhante é observada para a interação entre o Hidrogênio da água e o Nitrogênio da acetonitrila na posição $d=2,0 \text{ \AA}$. O formato destas curvas de correlação é típico de sistemas que interagem através de pontes de hidrogênio^{7,9,13,27}. Outras informações importantes são também apresentadas na figura 2: as correlações entre átomos de Oxigênio, para a água pura e a mistura água-metanol, e entre Oxigênio e Carbono- sp^2 na mistura água-acetonitrila. Estas correlações também estão associadas com dímeros ligados via pontes de Hidrogênio. Para um dado sítio de referência, o número de sítios de coordenação pode ser obtido integrando-se a curva de correlação de pares correspondente, em coordenadas esféricas. Nos exemplos acima, a integral em torno do primeiro máximo fornece o número de sítios na primeira camada de solvatação. Obtivemos para a água pura, integrando a curva para a correlação Oxigênio-Oxigênio, o número de coordenação $\sim 4,95$, enquanto a medida experimental com difração de raio-X fornece ≈ 5 ⁷. O mesmo resultado teórico foi obtido por Jorgensen e colaboradores²⁸.

2 - Cálculo da Energia Livre de solvatação

Consideremos dois solutos, *a* e *b*, cujos conjuntos de parâmetros para descrever o potencial de interação com moléculas do solvente, segundo a equação 1, sejam $\{A, B, q\}_a$ e $\{A, B, q\}_b$, respectivamente.

Com auxílio da equação 6, podemos definir a transformação $A \rightarrow B$ e calcular $[G_B - G_A]$ quando λ variar no intervalo $[0,1]$: para $\lambda=0$ temos o sistema {solvente+soluta-*a*} e para $\lambda=1$ o sistema {solvente+soluta-*b*}. Conseqüentemente, a variação de energia livre obtida quando λ percorre o intervalo

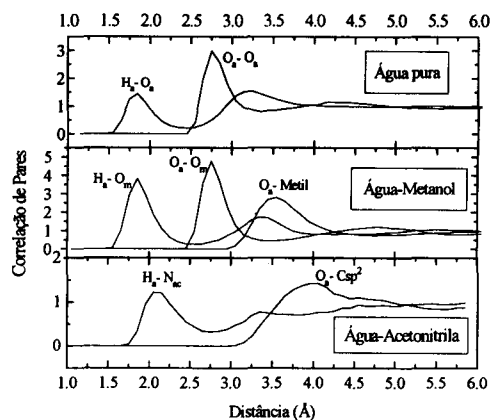


Figura 2. Correlações radial de pares calculadas para a água pura e misturas equimolares água-metanol e água-acetonitrila.

Legenda

a=água; *m*=metanol; *ac*=acetonitrila; *Metil*=grupo metil do metanol; *Csp²* = Carbono *sp²* da acetonitrila.

$[0,1]$ corresponde à diferença entre a energia livre de solvatação dos solutos *b* e *a* no solvente considerado. Na linguagem técnica da área, este procedimento é conhecido como a 'mutação' do soluto *a* em *b*. Esta operação é estabelecida transformando-se gradativamente o conjunto de parâmetros $\{A, B, q\}_a$ em $\{A, B, q\}_b$. A energia de solvatação 'absoluta' do soluto *a*, com o sinal invertido, é obtida quando o soluto *b* é uma espécie que não interage com o solvente. Este procedimento é conhecido como 'aniquilação' do soluto. Quando efetuado no *ensemble* isotérmico e isobárico, NpT , obtém-se a energia livre de Gibbs. Vejamos um exemplo deste procedimento.

A energia livre de Gibbs para a hidratação da água

Um formalismo rigoroso para conceituar a termodinâmica de solvatação, a partir de modelos moleculares, é apresentado por Ben-Naim³³. Vamos utilizar a solvatação de uma molécula de água em seu próprio líquido para ilustrar a aplicação da teoria de perturbação termodinâmica para calcular a energia livre de solvatação. Segundo a discussão anterior, o procedimento adotado corresponde a 'aniquilação' de uma molécula de água no interior do solvente.

Procedimento

Por razões técnicas de convergência do cálculo, a 'aniquilação' da molécula de água é efetuada em duas etapas:

1ª etapa: 'mutação' da molécula de água para CH_4 .

2ª etapa: 'aniquilação' da molécula de CH_4 .

O modelo TIP4P foi utilizado para representar a molécula de água. A molécula de metano foi representada por um único sítio, o chamado modelo de átomos unidos²⁹. Os cálculos foram efetuados no *ensemble* isotérmico e isobárico, NpT , a $T=298K$ e $p=1atm$, com 128 moléculas na caixa de referência. Os limites para translação, $\Delta r = \pm 0,12 \text{ \AA}$, rotação, $\Delta \theta = \pm 15^\circ$ e movimentos de volume, $\Delta v = \pm 50 \text{ \AA}^3$, foram escolhidos para ajustar o limite de aceitação de novas configurações em 45%. Em cada uma das etapas, a perturbação foi dividida em 10 intervalos, ou seja, $\Delta \lambda = 0,10$.

Resultados

Os dados obtidos para estas duas etapas estão apresentados na tabela 3. Para o processo de 'aniquilação' do metano, observa-se uma concordância excelente entre os valores teóricos e o experimental. A energia livre de hidratação do CH_4 é positiva, o que pode ser esperado a partir da apolaridade desta molécula. (Note que este valor é obtido invertendo-se o sinal para a variação de energia livre no processo de 'aniquilação'). Entretanto, cabe observar que a entalpia de hidratação do metano é negativa³³. Conseqüentemente, o valor positivo para

Tabela 3. Cálculo da energia livre de Gibbs para a hidratação da água. Cálculo no *ensemble* NpT , a $T=298K$ e $p=1atm$. Dados em kJ/mol.

Etapa	Este trabalho ^a	Jorgensen ^b	Experimental ^c
$\Delta G(\text{Água} \Rightarrow CH_4)$	34,75	34,81	—
$\Delta G(CH_4 \Rightarrow \text{nulo})$	-9,51	-9,49	-8,28
$\Delta G_{\text{soliv}}(\text{Água})^*$	-25,24	-25,33	-26,43

* Valor Teórico de $\Delta G_{\text{soliv}}(\text{Água}) = -[\Delta G(\text{Água} \Rightarrow CH_4) + \Delta G(CH_4 \Rightarrow \text{nulo})]$.

a - cálculo com o programa *Diadorim*.

b - cálculo com o programa *Boss*, ref. 34, 35.

c - ref. 33.

♦ - o erro em ambos resultados teóricos é $\pm 1,3kJ/mol$.

esta energia livre de hidratação advém da contribuição $-T\Delta S$ ser positiva, indicando uma diminuição na entropia do sistema. O cálculo da energia livre de solvatação da água requer a soma dos valores totais de energia livre calculados nas etapas 1 e 2. O valor final obtido para a energia livre de hidratação da água, $-25,24$ kJ/mol, está em excelente concordância com o resultado experimental, $-26,43$ kJ/mol³³. Ressaltamos também na tabela 3 a concordância entre os dados obtidos com os programas *Diadorim*²¹ e *Boss*^{34,35}.

A energia livre de solvatação da água em metanol e acetonitrila

Utilizando o mesmo procedimento anterior, calculamos a energia livre de Gibbs para a etapa 1 ('mutação' de água para CH₄) nos solventes metanol e acetonitrila. Os cálculos foram efetuados no *ensemble* isotérmico e isobárico, NpT , a $T=298$ K e $p=1$ atm, com 128 moléculas na caixa de referência. Moléculas de metanol e acetonitrila foram representadas por modelos de 03 centros, ou seja, em ambas o grupo metil foi considerado como um sítio único²⁹.

Resultados

Dados obtidos, em função o parâmetro λ , são mostrados na figura 3, onde incluímos também os resultados para a hidratação da molécula de água. Observa-se uma diminuição progressiva na energia livre de solvatação na sequência de solventes água, metanol acetonitrila. Vamos comparar os dados obtidos para a solvatação da água nos solventes metanol e acetonitrila com as previsões do modelo de *Onsager-Kirkwood*^{36,37}. Neste modelo, o solvente é tratado como um dielétrico contínuo e a energia livre de solvatação fica mais negativa à medida que a constante dielétrica do meio aumenta. A constante dielétrica da acetonitrila (36,7) é maior que a do metanol (33,4). Espera-se a partir do modelo dielétrico que a energia livre de solvatação do soluto água, em valores absolutos, seja maior em acetonitrila que em metanol. Esta previsão está em desacordo com os dados obtidos neste trabalho e apresentados na figura 3. A inversão pode ser atribuída ao fato do modelo dielétrico não considerar interações específicas que ocorrem entre moléculas de soluto e solvente. A integral das curvas de correlação obtidas para os sítios H_a-O_m e H_a-N_{ac} mostram que, na solução diluída, o soluto água forma $\cong 4$ pontes de Hidrogênio em metanol e somente $\cong 2$ na acetonitrila. Esta diferença no número de pontes de Hidrogênio implica na maior estabilidade da água em metanol, embora a constante dielétrica deste líquido seja menor que a da acetonitrila. Resultados experimentais mostram que o processo de mistura água-metanol é exotérmico³⁸ e água-acetonitrila

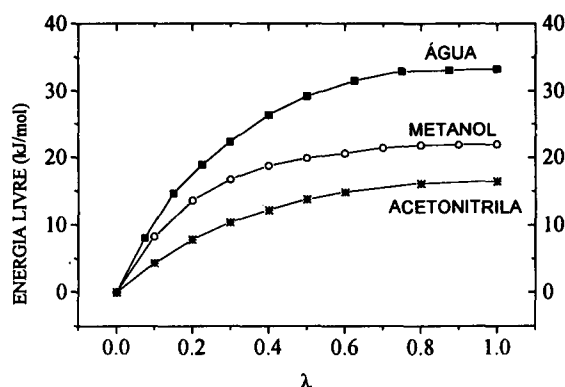


Figura 3. Variação da energia livre de solvatação, em função do parâmetro de acoplamento, para a transformação $\text{ÁGUA} \Rightarrow \text{METANO}$ em diferentes solventes. Dados calculados a $T=298$ K e $p=1,0$ atm.

endotérmico³⁰. Os resultados deste trabalho, apresentados na figura 3 e na tabela 2, fornecem subsídios, ao nível molecular, que esclarecem a maior estabilidade da água no solvente metanol, em acordo com os dados experimentais para a energia de excesso.

CONCLUSÕES

Discutimos a implementação do método de *Monte Carlo* para calcular propriedades termodinâmicas de líquidos, incluindo a *teoria de perturbação termodinâmica* para calcular variações de energia livre. Resultados calculados para a mistura binária água-acetonitrila foram comparados com dados experimentais. A variação da energia de coesão intermolecular, em função da fração molar de mistura, esclarecem o fato do processo de mistura destes líquidos ser endotérmico. Curvas de correlação radial de pares para este sistema foram apresentadas e comparadas com dados provenientes da água pura e mistura água-metanol. As correlações apresentadas mostram a formação de dímeros ligados por pontes de Hidrogênio nestes sistemas. Estudos comparativos com o sistema água-THF indicam que a endotermia do processo de mistura água-acetonitrila pode estar associado com a diminuição do número de coordenação água-água neste sistema. Para ilustrar a aplicação da *teoria de perturbação termodinâmica*, calculamos a energia livre de solvatação da água em seu próprio líquido, em metanol e acetonitrila. O resultado obtido para a energia livre de hidratação da água estão em ótima concordância com os dados experimentais. Resultados obtidos para a solvatação da água em metanol e acetonitrila indicam maior estabilidade em metanol, em contradição com a teoria clássica de *Onsager-Kirkwood*. Este desvio com relação ao modelo dielétrico proposto por estes autores é explicada pela formação de ligações específicas, pontes de Hidrogênio, entre o soluto e solvente: observa-se que o número de pontes de Hidrogênio água-solvente é $\cong 4$ em metanol e $\cong 2$ em acetonitrila. Os exemplos apresentados e a qualidade dos resultados obtidos mostram a grande potencialidade da metodologia utilizada. Com a ampliação das facilidades de acesso a recursos computacionais para cálculos e a geração de imagens, modelos ancorados na mecânica estatística, em associação com métodos de química quântica, serão em um futuro próximo, de uso corrente em laboratórios de Química. A utilização adequada destas metodologias contribuirá decisivamente para impulsionar a atividade de pesquisa e a abertura de novos caminhos em laboratórios interessados na relação entre estrutura e propriedades de sistemas moleculares.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o auxílio financeiro concedido pela FAPESP, *Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo*. Um dos autores (LFB) agradece ao CNPq, *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico*, pela concessão de uma bolsa de doutoramento.

REFERÊNCIAS

- Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.; 'Statistical Thermodynamics', Mir, Moscou (1958).
- Hill, T. E.; 'An Introduction to Statistical Thermodynamics', Dover, New York (1986).
- Ruelle, D.; 'Acaso e Caos', Ed. Unesp, São Paulo (1993).
- Cohen, E. G. D.; Thirring, W.; 'The Boltzmann Equation: Theory and Applications', Springer-Verlag, Berlin (1973).
- Seybold, P. G.; *J. Chem. Educ.*, (1994), 71, 392.
- Allen, M. P.; Tildesley, D.; 'Computer Simulation of Liquids', Clarendon Press, Oxford (1987).

7. Hansen, J. P.; McDonald I. R.; 'Theory of Simple Liquids', Academic Press, London (1986).
8. Zwanzig, R. W.; *J. Chem Phys.* (1954), **22**, 1420.
9. Jorgensen, W. L.; *Acc. Chem. Res.* (1989) **22**, 184.
10. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (1993), **90(12)**, número especial sobre superfícies de potencial e energias em caminhos de reação.
11. Richards, W. G.; ed.; 'Computer-Aided Molecular Design', IBC Tech. Ser. Ltd., London (1989).
12. Teixeira-Dias, J. J. C.; ed.; "Molecular Liquids: New Perspectives in Physics and Chemistry", NATO ASI series, Kluwer Acad. Pub. (1991).
13. Landanyi, B. M.; Skaf, M. S.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1993), **44**, 335.
14. Jorgensen, W. L.; Gao, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; (1988), **110**, 4212.
15. Longo, R. L.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 1988.
16. Gomide Freitas, L. C.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1992), **88**, 189.
17. Barkert, U.; Allinger, N. L.; 'Molecular Mechanics', ACS monograph 177, Washington, (1982).
18. Metropolis, N.; Rosebluth, A. W.; Rosebluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E.; *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1087.
19. Beveridge, D. L.; diCapua, F. M.; *Annu. Rev. Biophys. Chem.*; (1989), **18**, 431.
20. Jorgensen, W. L.; CHEMTRACTS-ORGANIC CHEMISTRY; (1991), **4**, 91.
21. Programa Diadorim, escrito em linguagem Fortran por Luiz Carlos Gomide Freitas, Departamento de Química, UFSCar, 1992.
22. Programa RasMol, versão 2.4, escrito por Roger Sayle, Biomolecular Structures Group, Glaxo Research & Development, UK, 1994.
23. Sinoti, A. L. L.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 1993.
24. Botelho, L. F.; Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 1994.
25. Cordeiro, J. M. M.; Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 1994.
26. Politi, J. R. S.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 1994.
27. Gomide Freitas, L. C.; *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, (1993), **282**, 151.
28. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R.; Klein, M. L.; *J. Chem. Phys.*, (1983), **79**, 926.
29. Jorgensen, W. L.; Briggs, J. M.; Contreras, M. L.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 1683.
30. Moreau, C.; Douheret, G.; *J. Chem. Thermodyn.* (1976), **8**, 403.
31. Gomide Freitas, L. C.; Cordeiro, J. M. M.; *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, a ser publicado.
32. Glew, D. N.; Watts, H.; *Can. J. Chem.*, (1973), **51**, 1933.
33. Ben-Naim, A.; 'Solvation Thermodynamics', Plenum Press, New York, (1987).
34. Programa Boss, desenvolvido por W. L. Jorgensen, Department of Chemistry, Yale University.
35. Jorgensen, W. L.; Blake, J. F.; Buckner, J. K.; *Chem. Phys.*, (1989), **129**, 193.
36. Kirkwood, J. G.; *J. Chem. Phys.*; (1934), **2**, 351.
37. Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1936), **58**, 1486.
38. Åkerlöf, G.; *J. Am. Chem. Soc.* (1932), **54**, 4125.

Publicação financiada pela FAPESP