Utilização da mistura gelo-sal

— um aparente paradoxo

Luísa M.D.A. Abrantes,
M. Filomena C.F.C. Camões^a

Como pode o sal simultaneamente provocar a fusão do gelo nas estradas e favorecer a manutenção de temperaturas negativas nas misturas refrigerantes?

O recurso a misturas gelo-sal (NaCl) observa-se em situações de inegável interesse prático, como sejam:

— Adição a pavimentos sujeitos a baixas temperaturas atmosféricas, particularmente durante a noite, com o fim de evitar a formação de gelo, ou para provocar a fusão;

— Preparação de misturas frigoríficas que, à escala laboratorial, são um meio para atingir rapidamente a temperatura de 0°C e obter mesmo temperaturas inferiores, eventualmente necessárias para a realização de algumas experiências.

A interpretação de tais efeitos, aparentemente contraditórios baseia-se em princípios elementares de Termodinâmica Química.

O arrefecimento dum líquido puro (ex.: água), a pressão constante, provoca um abaixamento de energia cinética das suas moléculas; retirando-lhes calor, abrandam o movimento. Ao atingir 0°C as forças atractivas ultrapassam o efeito da energia cinética e as moléculas organizam-se geometricamente. Começa a cristalização com consumo de energia — ENTALPIA DE SOLIDIFICAÇÃO. Esta energia é fornecida pelas moléculas de água líquida vizinhas, que arrefecem. O número de moléculas que solidifica, vai aumentando até a solidificação ser completa. Quando um mole de água congela, a quantidade de energia perdida é 6,03 kJ (Fig. 1).

Numa situação intermédia — mistura gelo-água — isolando a mistura para evitar outras trocas de energia,

Fig. 1 — H₂O pura. Diagrama esquemático da curva de Aquecimento (a) — Arrefecimento (b) de 1 mole (p=1 atm)

tanto a temperatura como as quantidades de gelo e água se mantêm constantes. Na interface, algumas moléculas de gelo e de água trocam de posição constantemente a velocidades iguais — VERIFICA-SE UM EQUILÍBRIO. O equilíbrio é perturbado de cada vez que se retira energia do sistema; mais moléculas arrefecem, abrandam o movimento e juntam-se ao gelo restabelecendo-se o equilíbrio. Quando se aquece água sólida (gelo) pura, sucede o inverso: aumenta-se a energia cinética das moléculas, até que as forças de atracção são ultrapassadas. O sólido começa a fundir à mesma temperatura, 0°C, a que o líquido cristaliza. Para avançar na fusão há que fornecer-se energia às partículas — ENTALPIA DE FUSÃO. O calor adicionado leva o sólido a líquido, mas a temperatura não varia. Adicionando-se sal (NaCl) ao sistema água-gelo, o equilíbrio é momentaneamente destruído. Embora uma molécula de água seja electricamente neutra, tem um forte momento dipolar; o campo eléctrico rompe os cristais do sal, em Na⁺ e Cl⁻. Cada ião será rodeado por moléculas de água (Fig. 2)⁽¹⁾. Algumas destas moléculas estão tão ligadas que não aderem ao gelo, dimi-

Fig. 2 — Íões sódio e cloro hidratados

nuindo a frequência com que as moléculas de água entram na fase sólida, e mais gelo funde.

Na fusão há dois factores a considerar que, num SISTEMA ISOLADO favorecem a solidificação:

- i) a água da fusão dilui a solução salgada, aumentando a probabilidade de colisão gelo-água;
- ii) cada molécula de água liberta do gelo, precisa de energia que vai buscar ao líquido.

^a Departamento de Química — Faculdade de Ciências — Universidade de Lisboa.

A energia necessária à fusão provém do próprio sistema (energia cinética das moléculas), implicando a diminuição de T_e para T'_e onde o equilíbrio é restabelecido (Fig. 3).

Fig. 3 — Sistema isolado: Variação de T_e (equilíbrio) devido à adição de sal. No equilíbrio verifica-se igualdade dos potenciais químicos da água e do gelo
 v_f — velocidade de fusão
 v_s — velocidade de solidificação

Para SISTEMAS NÃO ISOLADOS a situação é diferente. Por exemplo, quando no inverno se salpicam as estradas de sal

- a água com o sal forma uma solução com temperatura de solidificação (T_s) inferior a 273,15 K, mas talvez superior às baixas temperaturas nocturnas, evitando-se assim a formação de gelo;
- se o sal salpicar o gelo em equilíbrio com a água, poderá provocar arrefecimento inicial, porque a água vai fornecer energia para a fusão, mas essa energia rapidamente é resposta pelo meio ambiente provocando a fusão do gelo (Fig. 4) mantendo-se a temperatura constante (Fig. 5).

Para apreciação global do comportamento do sistema água-NaCl, apresenta-se o respectivo diagrama de fases (Fig. 6), representando a curva valores de t_{equil} , nos quais se igualam as velocidades de fusão e de solidificação.

Fig. 4 — Sistema não Isolado: O ambiente repõe a energia consumida, mantendo-se a temperatura constante

Fig. 5 — Diagrama esquemático da curva de arrefecimento ($p = 1$ atm) quando se adiciona NaCl ao equilíbrio H_2O — gelo
A — Equilíbrio inicial; $T = 273,15$ K, $p = 1$ atm
B — Ponto Eutético

A partir dos conceitos básicos de equilíbrio químico, justifica-se analiticamente o abaixamento da temperatura de fusão duma solução (relativamente à do solvente puro) em função da composição da mesma ⁽²⁾.

Fig. 6 — Diagrama de Fases do Sistema H_2O — NaCl

Um sólido e um líquido A puros, em equilíbrio a uma dada temperatura T_e observam igualdade de potenciais químicos

$$\mu_{A,S}(T_e) = \mu_{A,S}^0(T_e) = \mu_{A,L}(T_e) = \mu_{A,L}^0(T_e) \quad (1)$$

Quando se adiciona um soluto B, destrói-se o equilíbrio, que é restabelecido a outra temperatura $T'_e \neq T_e$, com novos valores de potenciais químicos

$$\mu_{A,L}(T'_e) \text{ e } \mu_{A,S}(T'_e).$$

Admitindo a solução como ideal,

$$\mu_{A,L}(T'_e) = \mu_{A,L}^0(T'_e) + RT'_e \ln x_A \quad (2)$$

onde x_A é a fracção molar de A na solução.

Para a fase sólida é,

$$\mu_{A,S}(T_e') = \mu_{A,S}^o(T_e') \quad (3)$$

e, dada a situação de equilíbrio,

$$\mu_{A,S}(T_e') = \mu_{A,L}(T_e') \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (2), vem

$$\mu_{A,S}^o(T_e') = \mu_{A,L}^o(T_e') + RT_e' \ln x_A \quad (5)$$

Como um potencial químico é uma energia de Gibbs molar $\mu^o = G^o$, a sua variação com a temperatura é uma entropia dada por

$$\left(\frac{\partial \mu^o}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^o}{\partial T}\right)_p = -S^o \quad (10)$$

$$\frac{G_{A,S}^o(T_e') - G_{A,S}^o(T_e)}{(T_e' - T_e)} = -S_{A,S}^o \quad (7)$$

$$\frac{G_{A,L}^o(T_e') - G_{A,L}^o(T_e)}{(T_e' - T_e)} = -S_{A,L}^o \quad (8)$$

$$G_{A,L}^o(T_e') = G_{A,S}^o(T_e) - S_{A,S}^o(T_e' - T_e) \quad (9)$$

$$G_{A,L}^o(T_e') = G_{A,L}^o(T_e) - S_{A,L}^o(T_e' - T_e) \quad (10)$$

Substituindo as equações (9) e (10) em (5), verifica-se a relação

$$G_{A,S}^o(T_e) - S_{A,S}^o(T_e' - T_e) = G_{A,L}^o(T_e) - S_{A,L}^o(T_e' - T_e) + RT_e' \ln x_A \quad (11)$$

que, atendendo a (1),

$$(S_{A,L}^o - S_{A,S}^o)(T_e - T_e') = -RT_e' \ln x_A \quad (12)$$

Como a mudança de estado de agregação é um processo reversível, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$. Portanto

$$\frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{T_e}(T_e - T_e') = -RT_e' \ln x_A = -RT_e' \ln(1 - x_B) \approx RT_e' x_B \quad (13)$$

Para T_e' não muito diferentes, procede-se ainda à aproximação

$$T_e - T_e' \approx \frac{RT_e'^2}{\Delta H_{\text{fusão}}} x_B \quad (14)$$

ou, convertendo a concentração em moles de soluto por Kg de solvente (molalidade, m_B), e englobando as constantes, surge a forma tradicional da lei Raoult da Crioscopia

$$\Delta T = T_e - T_e' = K_c \cdot m_B \quad (15)$$

A constante de proporcionalidade, K_c , denominada constante crioscópica adquire assim significado.

O raciocínio anterior é válido para soluções não electrolíticas. Para soluções electrolíticas, como é o caso

da solução aquosa de cloreto de sódio, verificam-se afastamentos a esta relação ⁽¹³⁾, expressos pelo factor de Van't Hoff

$$\Delta T = K_c \cdot i \cdot m_B = K_c \cdot \phi \cdot v \cdot m_B \quad (16)$$

Tal deve-se ao facto de

- as moléculas de soluto se dissociarem, dando origem a uma concentração superior de partículas (v);
- soluções electrolíticas, particularmente se concentradas (ex.: 20% NaCl em água > 4m), se afastarem da idealidade (ϕ).

Para ilustrar a capacidade do sal diminuir a temperatura do sistema gelo-água sugere-se uma experiência elementar que simultaneamente será uma boa base de discussão dos princípios envolvidos

“Verificação da Capacidade de um Sal Diminuir a Temperatura do Sistema Gelo-Água”

Material:

- Garrafa Termo
- Rolha de cortiça
- Termómetro (−10 −0°C)

Reagentes:

- Gelo
- Água
- Sal comum (NaCl)

Execução

1. Leia a temperatura atingida quando dentro do termo coloca:

- a) Cubos de gelo
- b) Gelo moído ou partido finamente
- c) Gelo partido e um pouco de água

2. Partindo da situação de gelo partido e água, registre-se as temperaturas de equilíbrio correspondentes a quantidades conhecidas de NaCl adicionado

Exemplo: Para 100 g (90 g de gelo + 10 g de água) e 15 g de NaCl, é $t_e' = -9^\circ\text{C}$

3. Trace o diagrama T-composição, que representa o equilíbrio gelo-água.

4. Haverá uma temperatura abaixo da qual maior arrefecimento conduzirá à solidificação de todo o sistema em gelo e cloreto de sódio hidratado — Esta observação introduz o conceito de Ponto Eutético, que para este sistema, é $-21,1^\circ\text{C}$.

Notas: A rolha deve adaptar-se bem à boca do termo. Faça-lhe um orifício para a passagem do termómetro.

O reservatório de mercúrio do termómetro deve atingir a zona da garrafa onde se colocam os reagentes.

O efeito ilustrado com NaCl pode obter-se com diferentes misturas frigoríficas de gelo-sal, como a tabela ilustra ⁽⁴⁾.

Misturas frigoríficas de Gelo-Sal (anidrido) — Condições Eutéticas —	
Sal (% ponderal)	Temperatura/°C
Cloreto de Potássio (19,75)	− 11,1
Cloreto de Amónio (18,6)	− 15,8
Nitrato de Amónio (41,2)	− 17,35
Nitrato de Sódio (37)	− 18,5
Cloreto de Sódio (23,3)	− 21,13
Cloreto de Cálcio (29,8)	− 55

Fig. 7 — Montagem experimental para refrigeração

No entanto, na utilização de misturas frigoríficas obtidas por dissolução de sais, deve atender-se a alguns requisitos experimentais (Fig. 7):

- A — O contacto gelo-sal deve ser favorecido, usando gelo moído ou mistura gelo-água; cubos ou grandes pedaços de gelo não se ajustam bem.
- B — A proporção de gelo e sal é importante:
 - i) Muito sal pode provocar exagerado arrefecimento junto às paredes do recipiente,
 - ii) Demasiado sal pode prejudicar o efeito pretendido, invertendo o andamento da curva (Fig. 6).
- C — O isolamento do exterior é importante. Na sua ausência a temperatura manter-se-á aproximadamente a 0°C e a fusão do gelo será rápida.

REFERÊNCIAS:

- (1) J. Walker, Scientific American, 110, 250 (4), (1984).
- (2) M. Filomena G.F.C. Camões, "Equilíbrio em Solução I" — Monografia, FCL, (1982).
- (3) I. Levine, "Physical Chemistry" — McGraw-Hill, (1982).
- (4) Lange, "Handbook of Chemistry", 10-74, 12.º Ed., Ed. J.A. Dean — McGraw-Hill (1978).

em Fevereiro

**Ilya Prigogine
Isabelle Slengers**

**A Nova Aliança
A Metamorfose da Ciência**

Mais um livro fundamental

gradiva

Rua Almeida e Sousa, 21 r/c., esq.º
1300 Lisboa — Telef. 67 40 67