

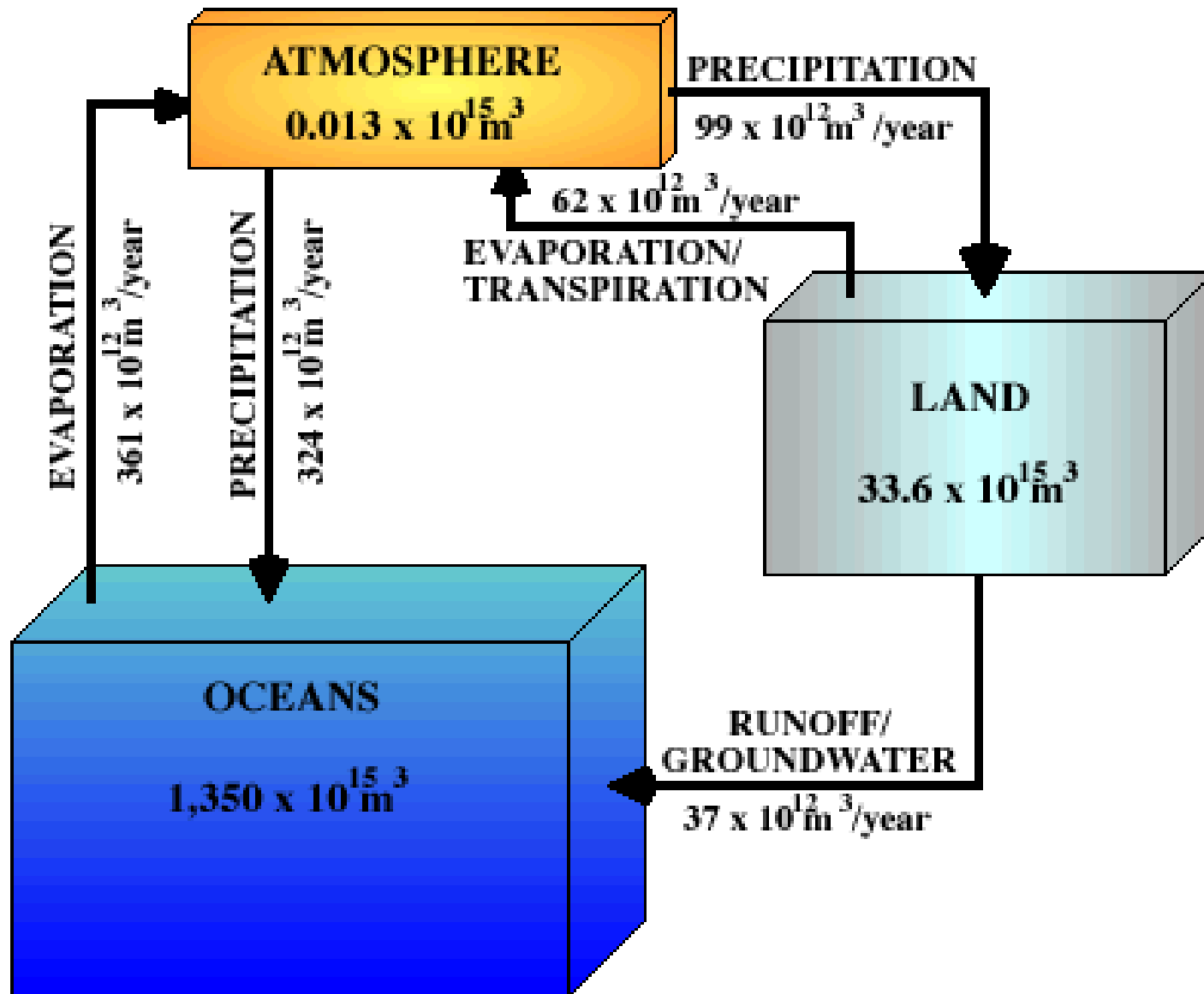
Água do mar

Vanessa Hatje

Tópicos

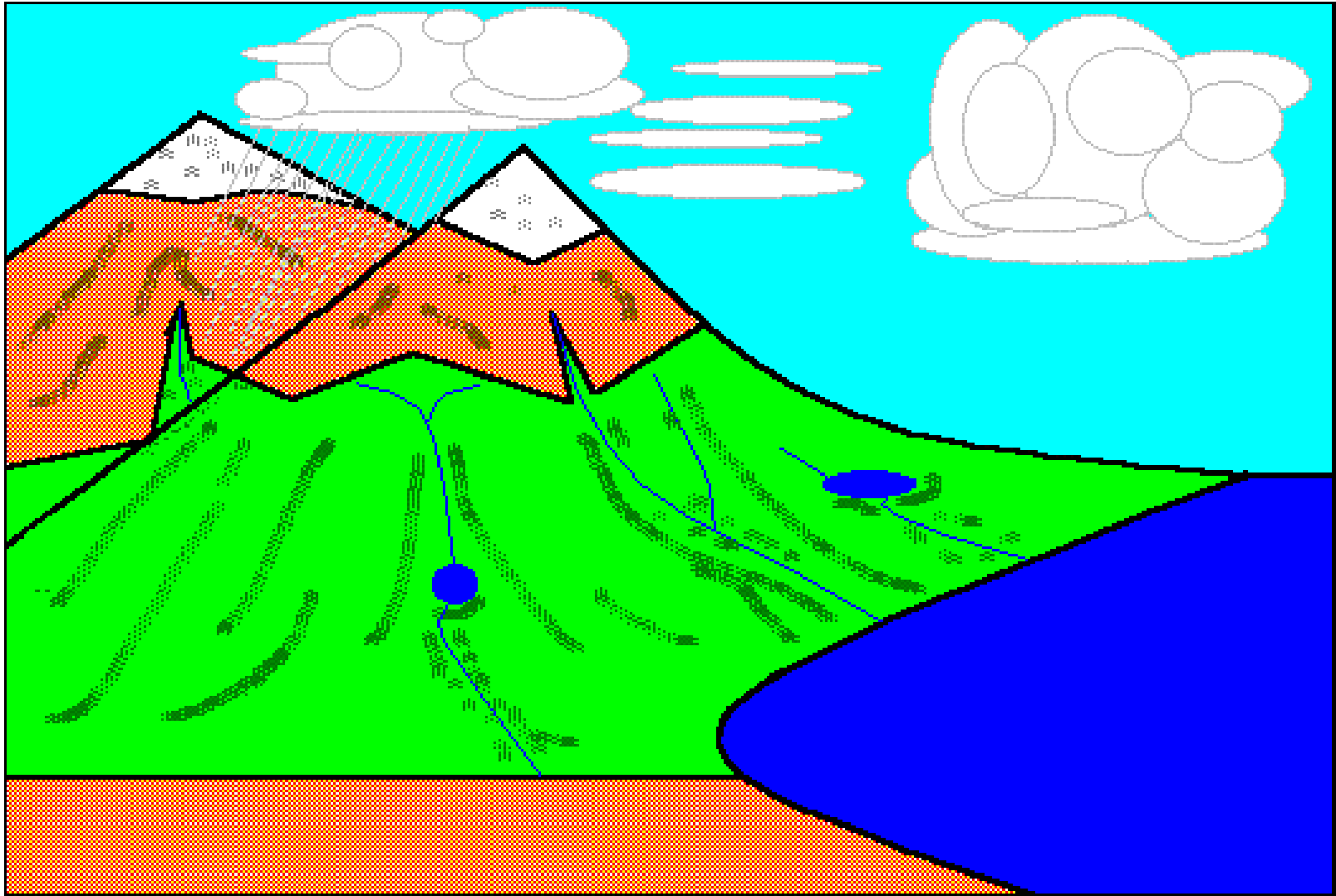
- Ciclo hidrológico
- Padrões estruturais da água
- Presença de sal na água
 - Propriedades coligativas
 - Pressão osmótica
- Atividade e coeficiente de atividade
- Interações íon-íon em soluções contendo 1 eletrólito
- Interações íon-íon em soluções contendo mistura de eletrólitos
- Propriedades de transporte

Ciclo hidrológico

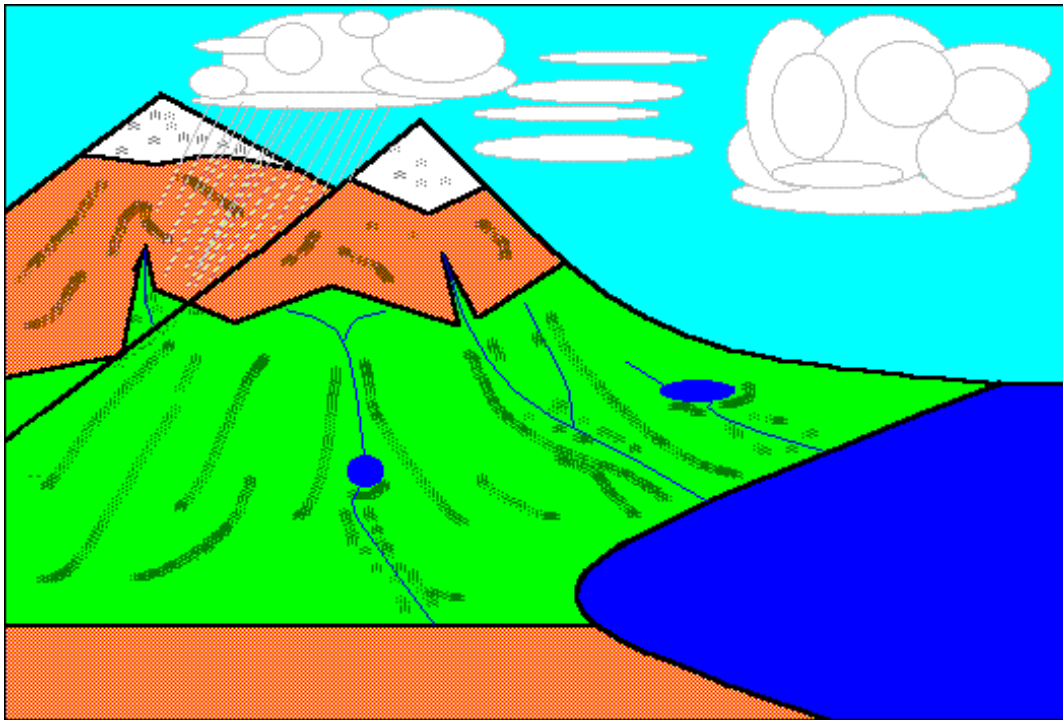


Environment	Water Volume (km ³)	Percentage of Total (%)
Surface Water		
Freshwater Lakes	125,000	0.01
Saline Lakes and Inland Seas	104,000	0.009
Rivers and Streams	1,200	0.0001
Total	230,000	0.0191
Subsurface Water		
Soil Moisture	67,000	0.005
Ground Water (shallow, <750m)	4,000,000	0.30
Ground Water (deep, 750-4000m)	5,000,000	0.38
Total	9,067,000	0.685
Ice Caps and Glaciers	29,000,000	2.05
Atmosphere	13,000	0.001
Biosphere	600	.00004
Oceans	1.37 x 10 ⁹	97.25
Total	1.408 x 10 ⁹	

Ciclo hidrológico

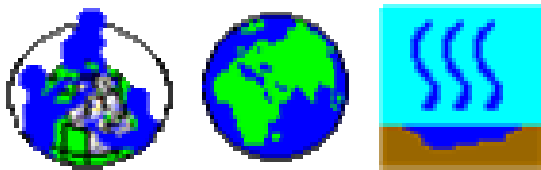


Evaporação



- 80% oceanos
- 20% águas interiores e vegetação
- Transporte: vento
- Transpiração (10% de toda evaporação)

Evaporação: áreas quentes - trópicos

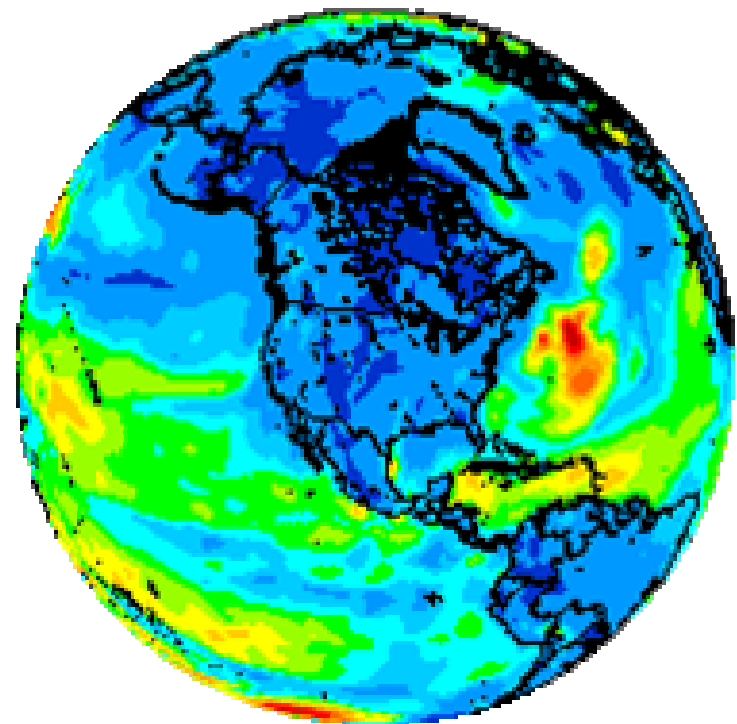


**North
America**

Evaporation

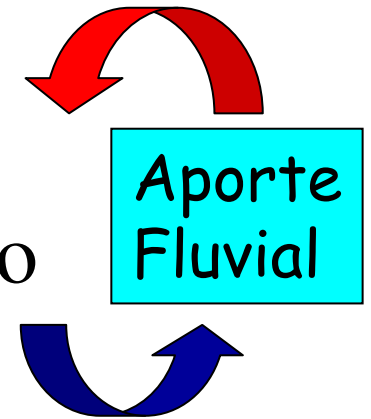
27 April 1997

Data supplied by the
Environmental Modeling Center
As of 1997-04-27 04:39 GMT



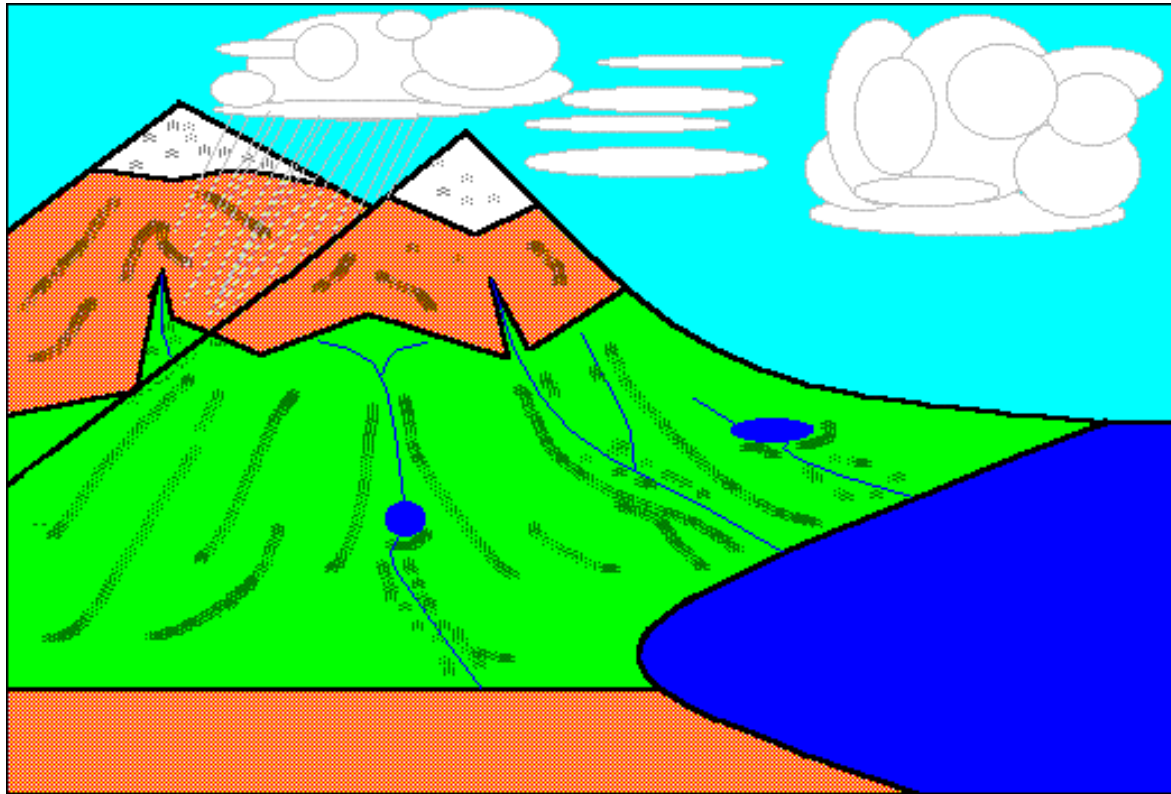
Evaporação

- Oceano: evaporação > precipitação
- Continente: precipitação > evaporação



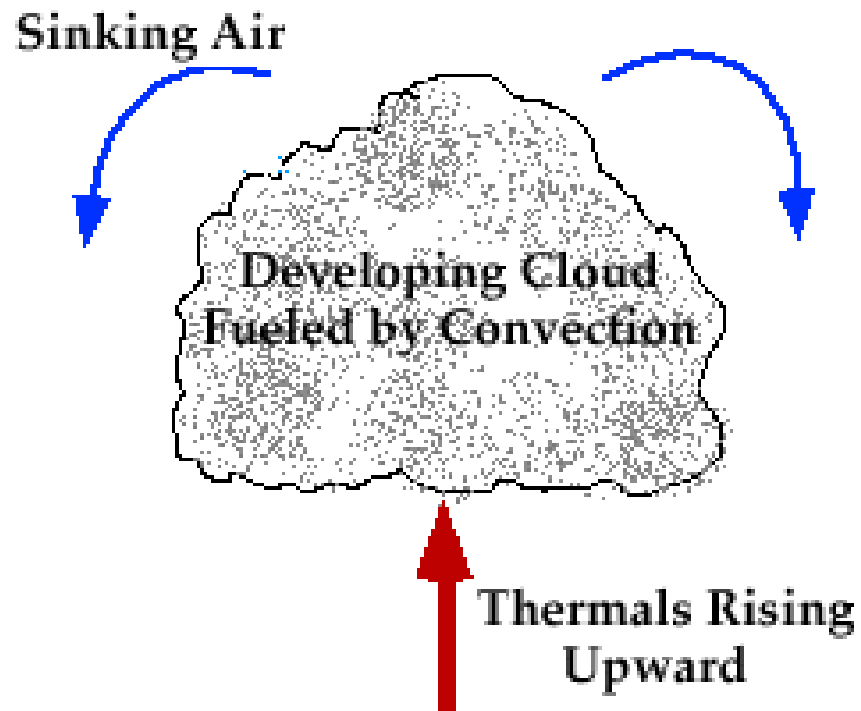
Fluxo	Km ³ /ano
Evaporação oceano	423.000
Precipitação oceano	385.600
Evaporação Terrestre	72.900
Precipitação terrestre	110.300
Escoamento superficial	37.400

Condensação: vapor → líquido



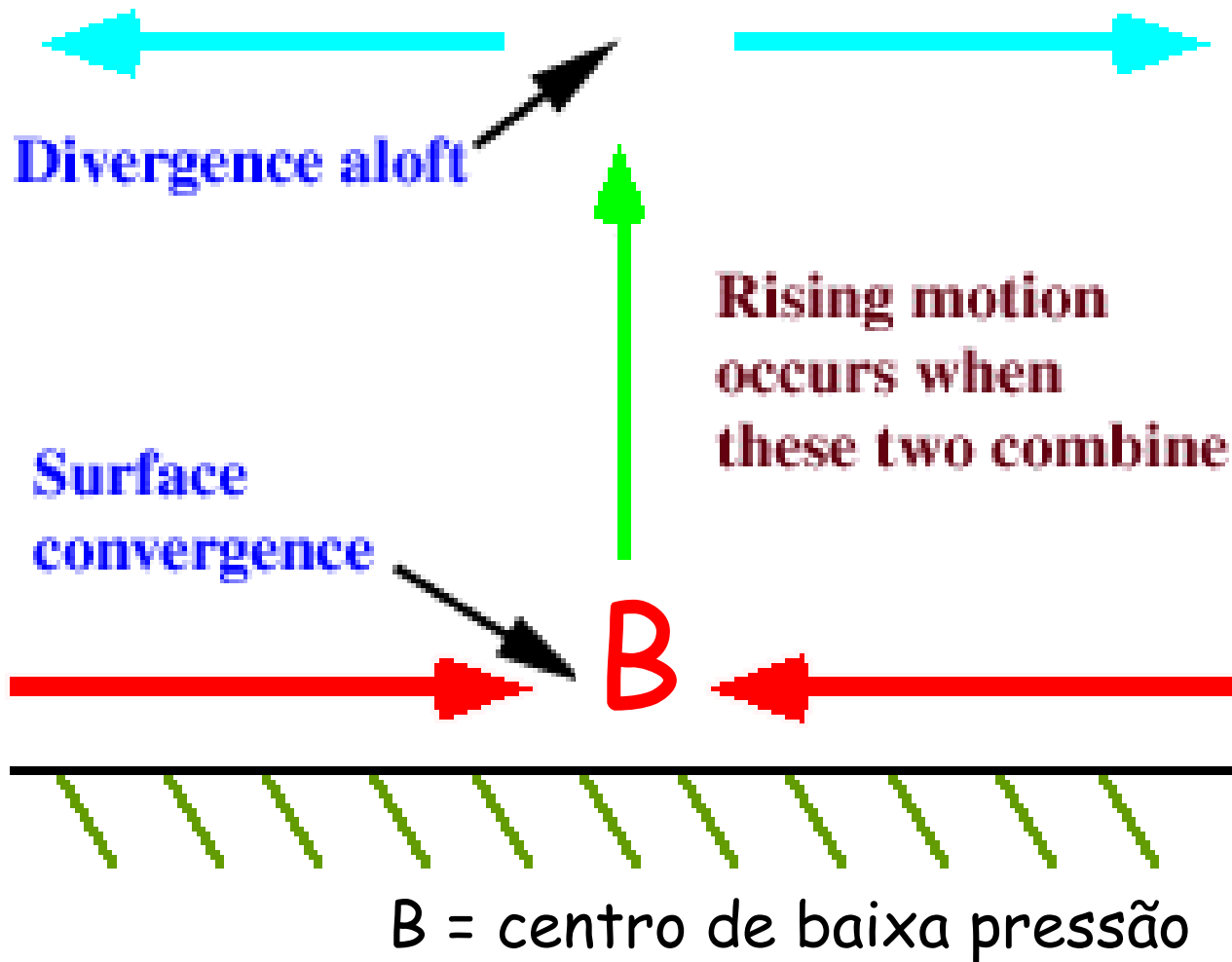
- Convecção
- Convergência
- Frentes
- Topografia

Convecção

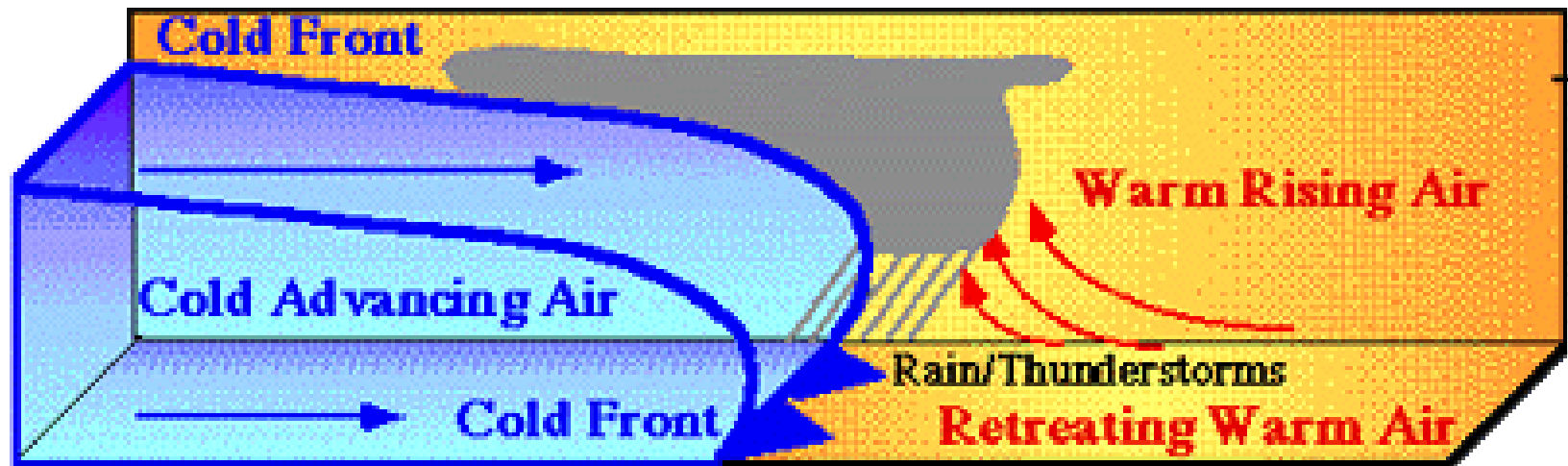


- Aquecimento do ar
- Diminuição da densidade
- Movimento vertical
- Termal

Convergência associada com ciclones



Frentes



- Encontros de massa de ar de diferentes características (e.g. temperatura e umidade)
- Chuvas de verão (

Precipitação

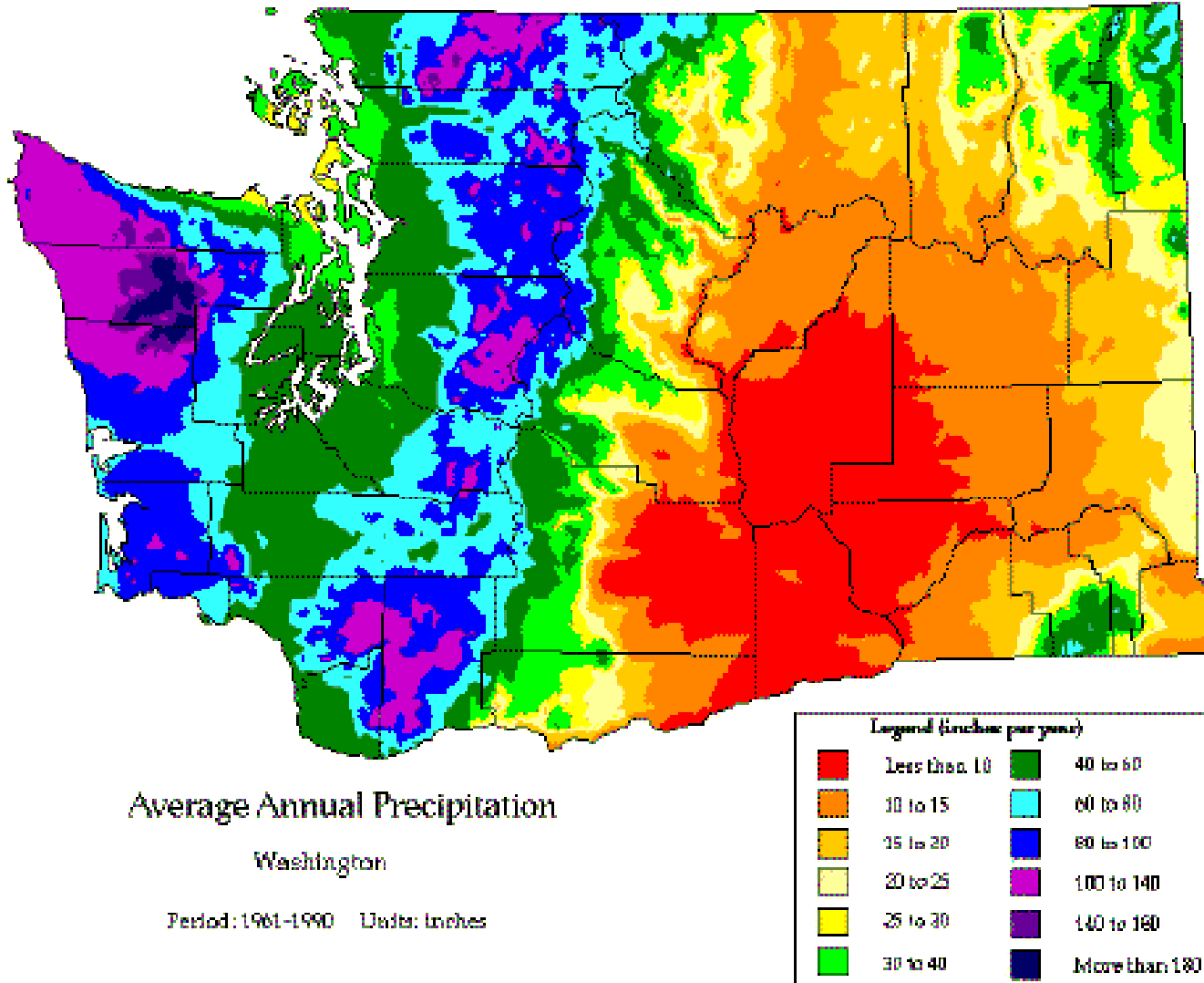
Transporte atmosfera → superfície

Tipos: chuva, neve, granizo

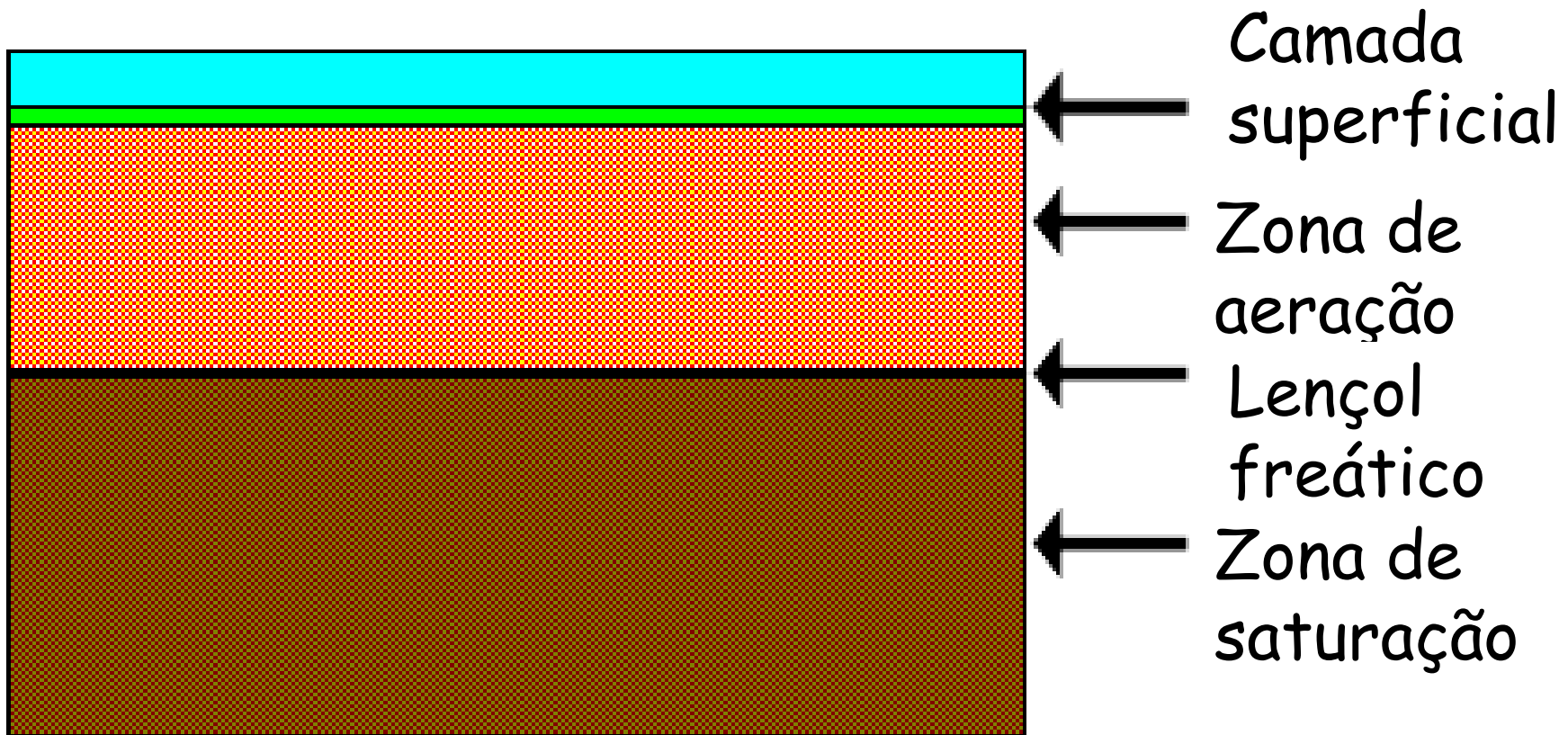
Variação: - espacial

- temporal: sazonal, inter- e
intra-anual

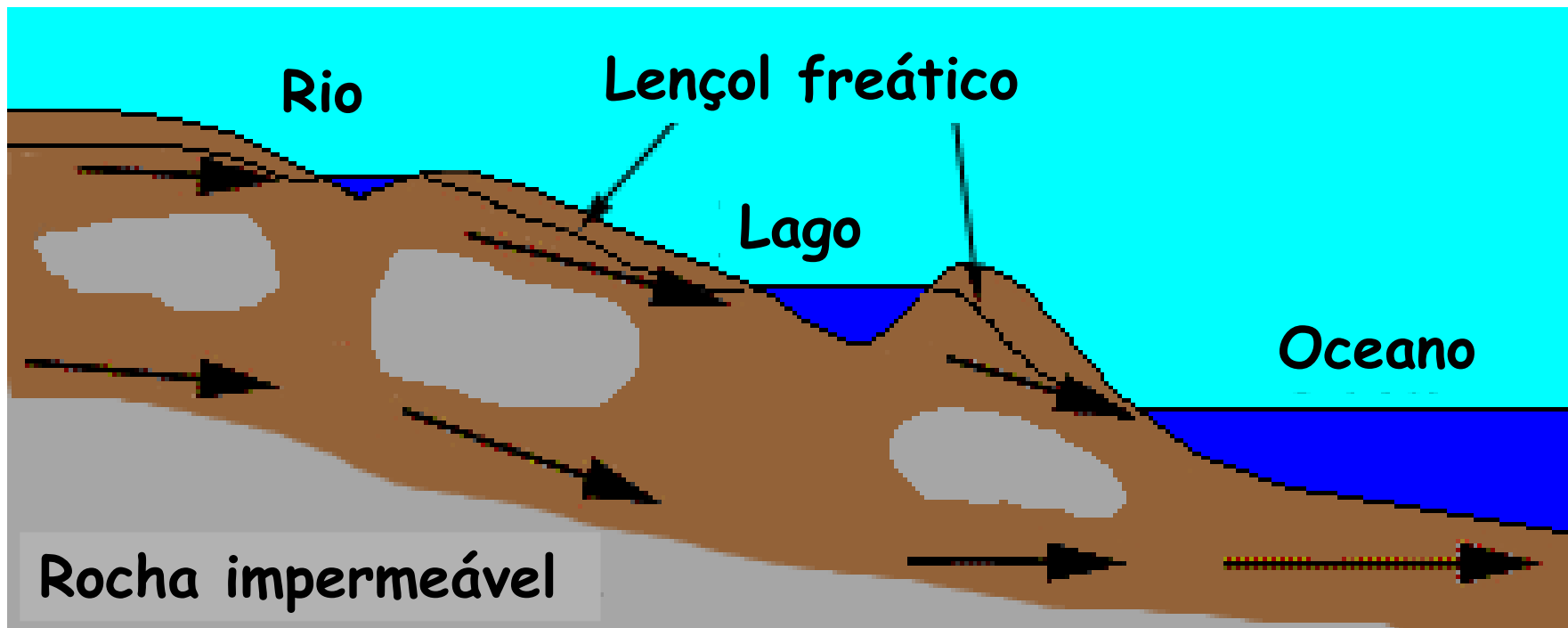
Precipitação



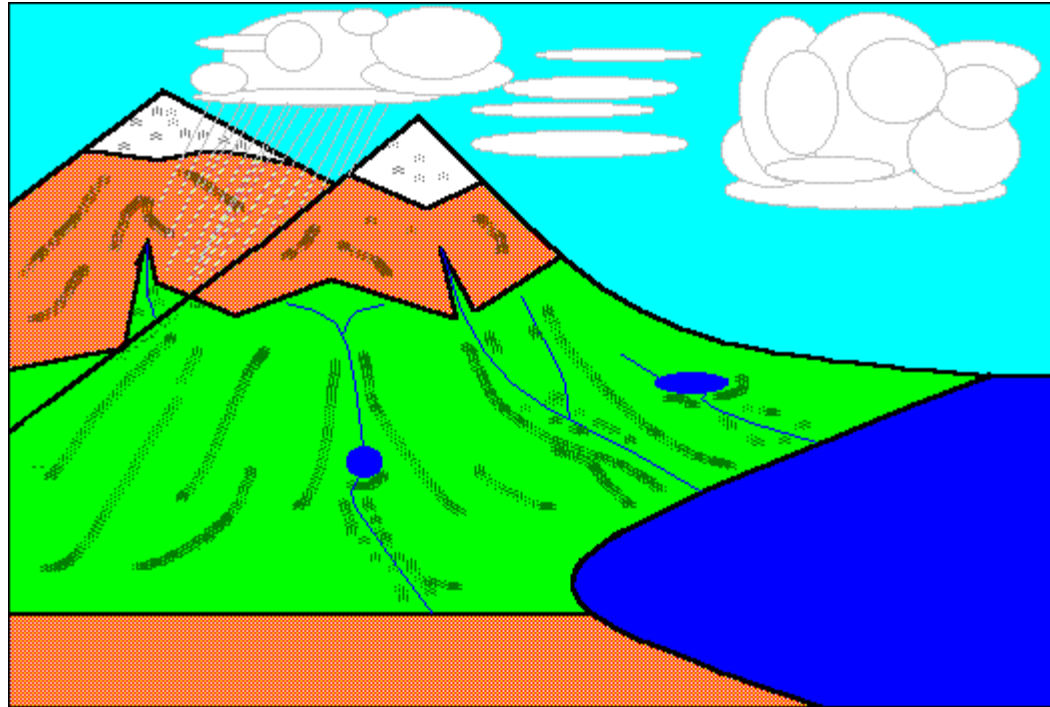
Água Subterrânea



Água Subterrânea



Escoamento superficial



É a água que precipitou, não evaporou, não sofreu transpiração, não foi absorvida pelo solo e escoar na superfície chegando aos corpos d'água interiores e oceano

'Turneover time'

- É o tempo que seria necessário para encher os oceanos se eles estivessem totalmente secos. Ele é definido como a massa dentro de um reservatório/taxa de entrada ou saída do sistema.

- Oceano: 37,000 anos (considere o aporte fluvial).
- Atmosfera: 10 dias (considere evaporação terrestre e continental).

- O papel dos oceanos controlando a quantidade de água na atmosfera tem implicações importantes para o clima presente, passado e futuro da Terra.
- O vapor d'água é o gás mais importante do efeito estufa.
- Devido ao alto calor latente de evaporação e alta capacidade calorífica, a água controla o transporte e estocagem do calor.

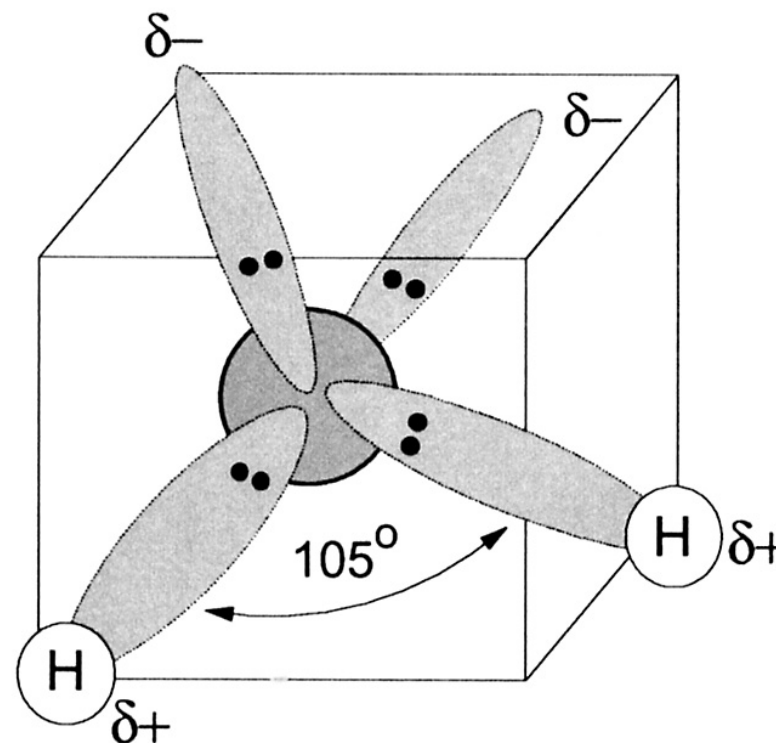
Padrões estruturais as água

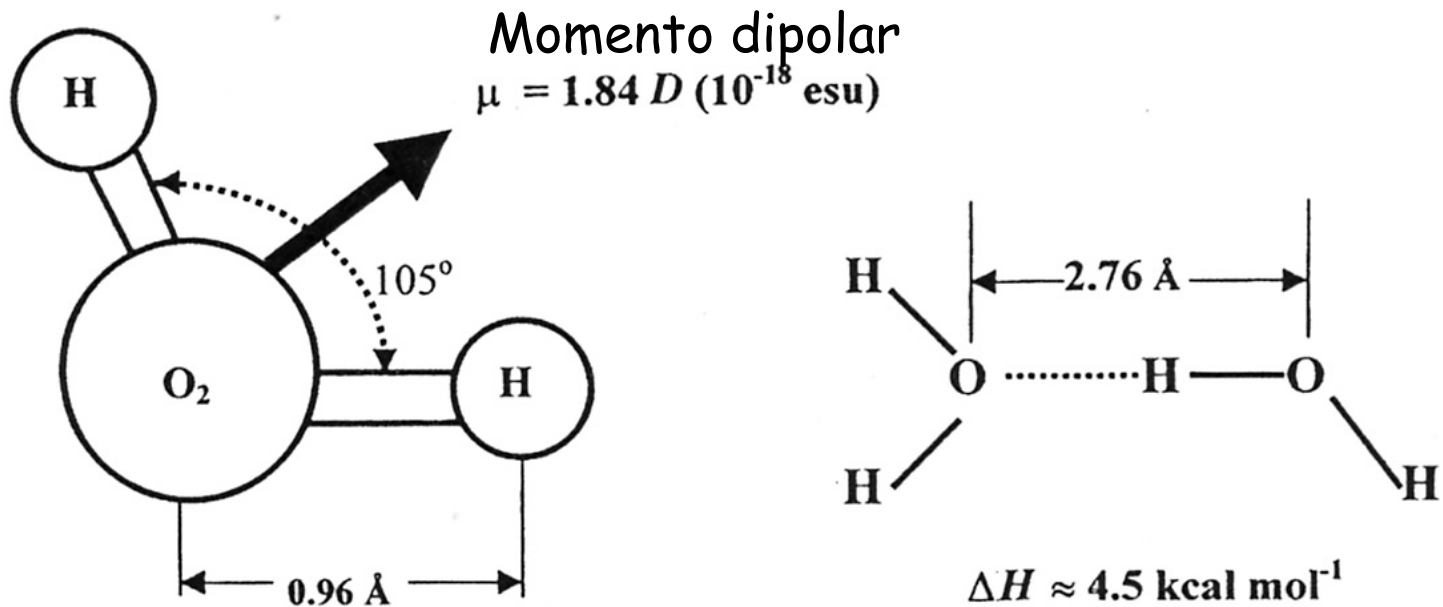
1 átomo de O = $6e^-$

2 átomos de H = $2e^-$

total de $8e^-$

- Carga não é bem distribuída (polar)





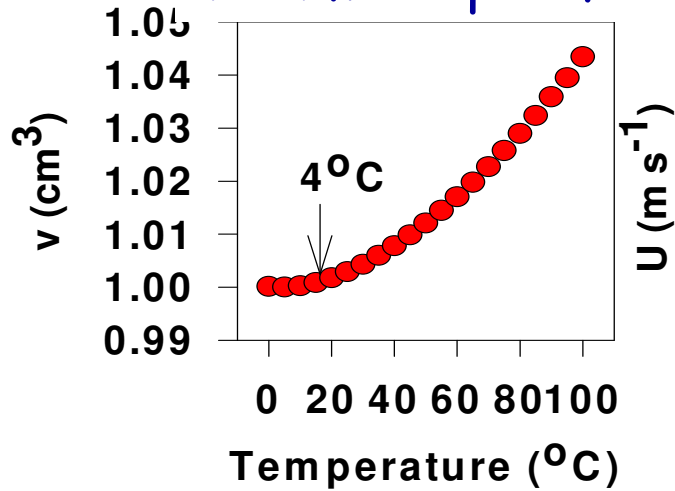
Ângulo H-O-H é de 105°, o que não é ideal (109°);

A água é uma molécula polar, e devidos as interações dipolares tem a propriedade de formar Pontes de H.

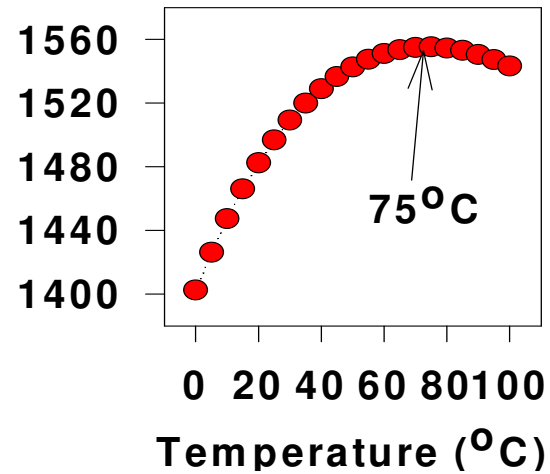
Pontes de H

- Relativamente fortes $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$;
- 90% eletrostática e 10% covalente;
- Propriedades anômalas da água.

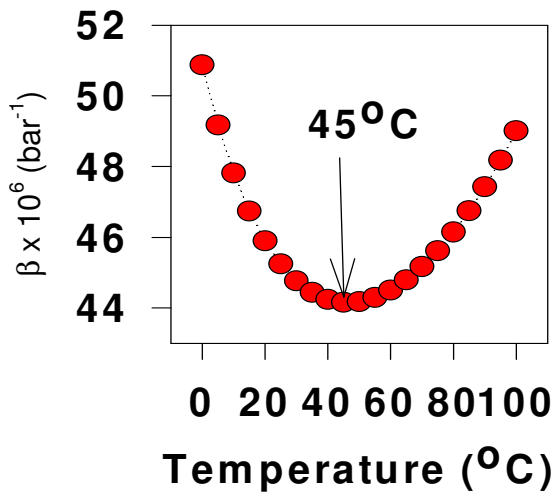
Volume específico



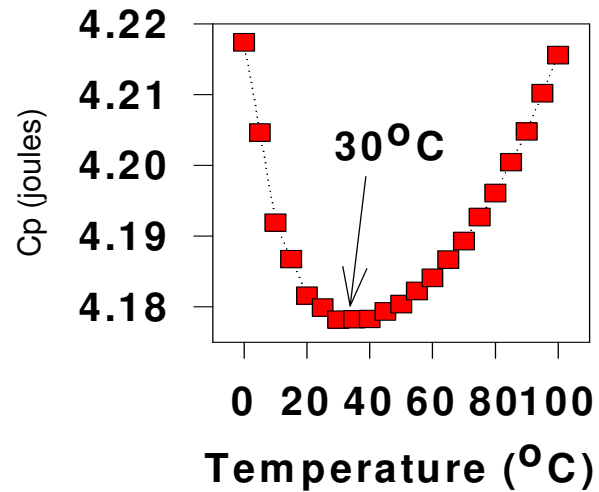
Velocidade do som



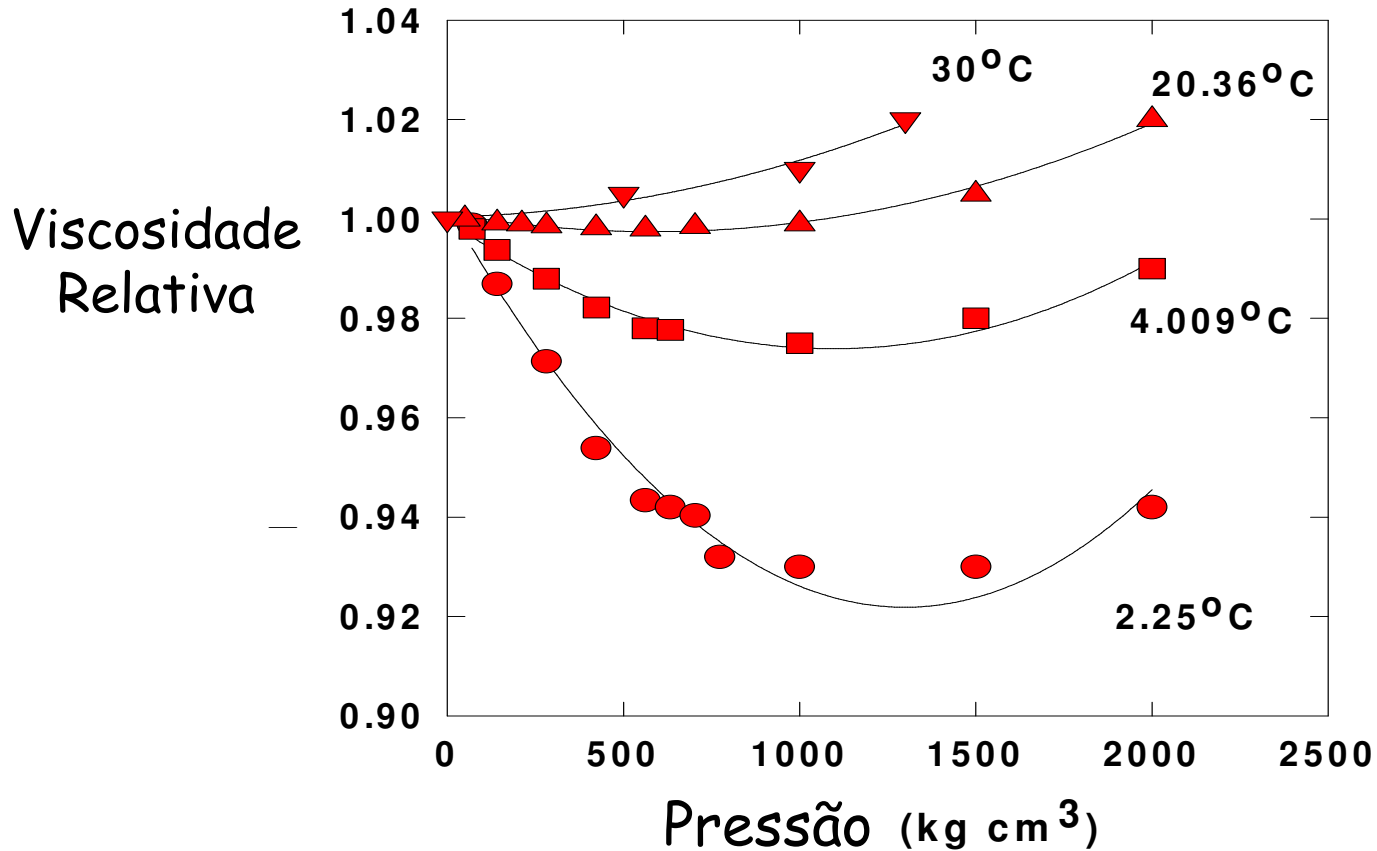
Compressibilidade



Calor específico



Efeito da pressão na viscosidade da água



Propriedades anômalas da água

Propriedade	Outras substâncias	Importância
Alta capacidade calorífica	Mais alta que todas as substâncias	Previne grande variação de temperatura
Alto calor latente de evaporação	Mais alta que todas as substâncias	Transferência de calor e água na atmosfera
Tensão superficial	Mais alta que todas as substâncias	Fisiologia celular
Transparência	Alta	Absorção IV e UV
Constante dielétrica	Mais alta que todos os líquidos	Comportamento de subs. inorgânicas dissolvidas
Compressibilidade	baixa	Pequena variação da densidade com pressão

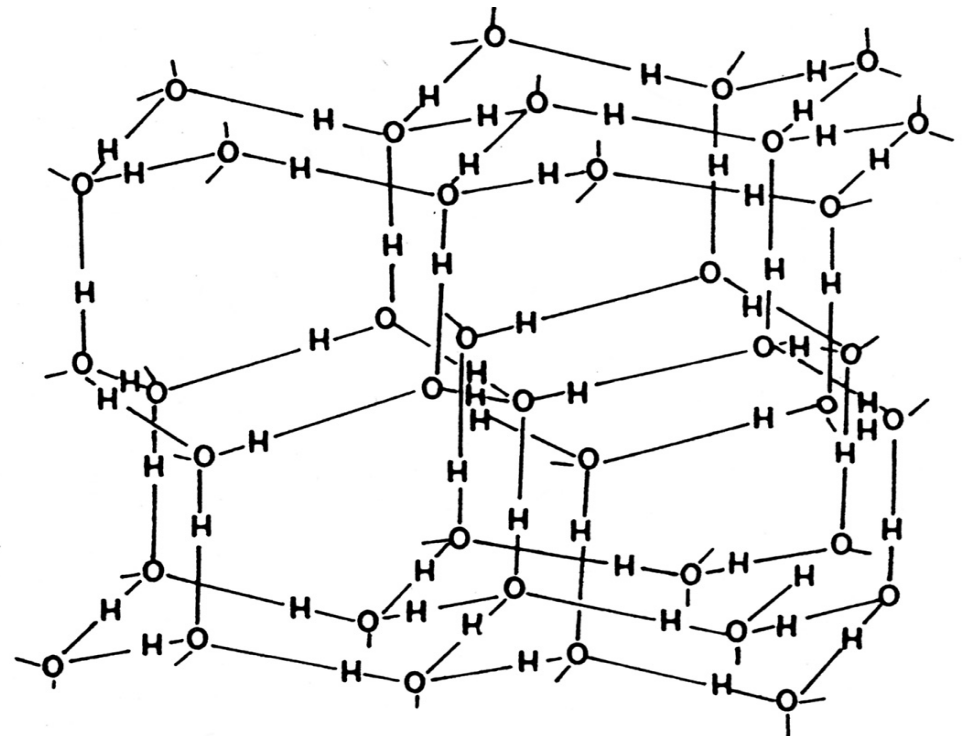
Padrões estruturais da água

1. Modelos uniformistas
2. Modelos de mistura

Dois modelos: água é um líquido muito estruturado;
Modelo de mistura: co-existência de dois estados de água.

1. Modelo uniformista ou mediano

- A molécula de água se comporta como as moléculas estão se comportando a sua volta;
- O líquido é homogêneo em todas as temperaturas
- Água I: Gelo ($T < 4^{\circ}\text{C}$)

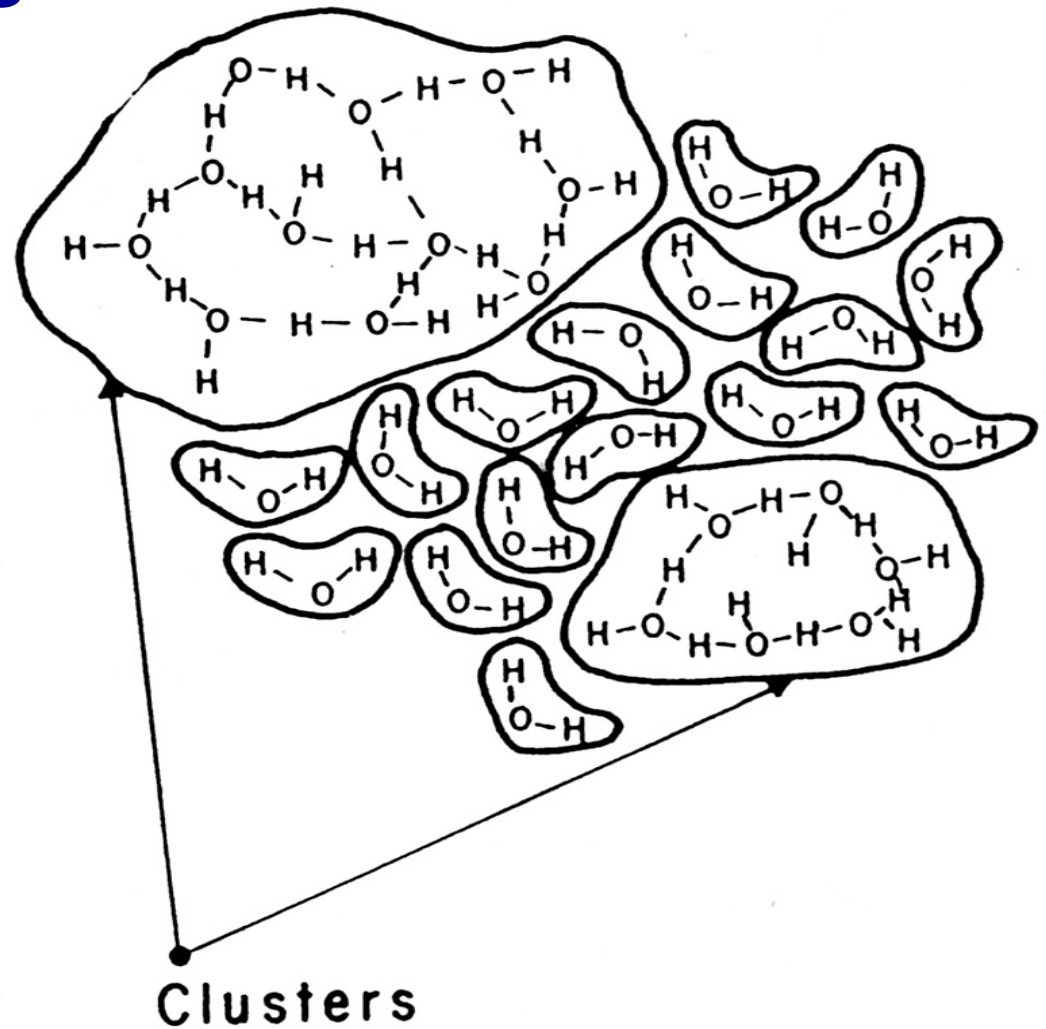


2. Modelos de mistura

Pelo menos duas formas de água co-existem. A grande parte sendo representada por uma estrutura e uma espécie densa como monômero.

1. Modelo de matriz de gelo: unidades de gelo em equilíbrio com monômeros;
2. Modelos Gaiolas (Clathrate): estruturas tipo gaiolas estão em equilíbrios com monômeros
3. Estrutura significativa ou modelo de Eucken
4. Modelo de grupos: grupos ligados por pontes de H em equilíbrios com os monômeros;

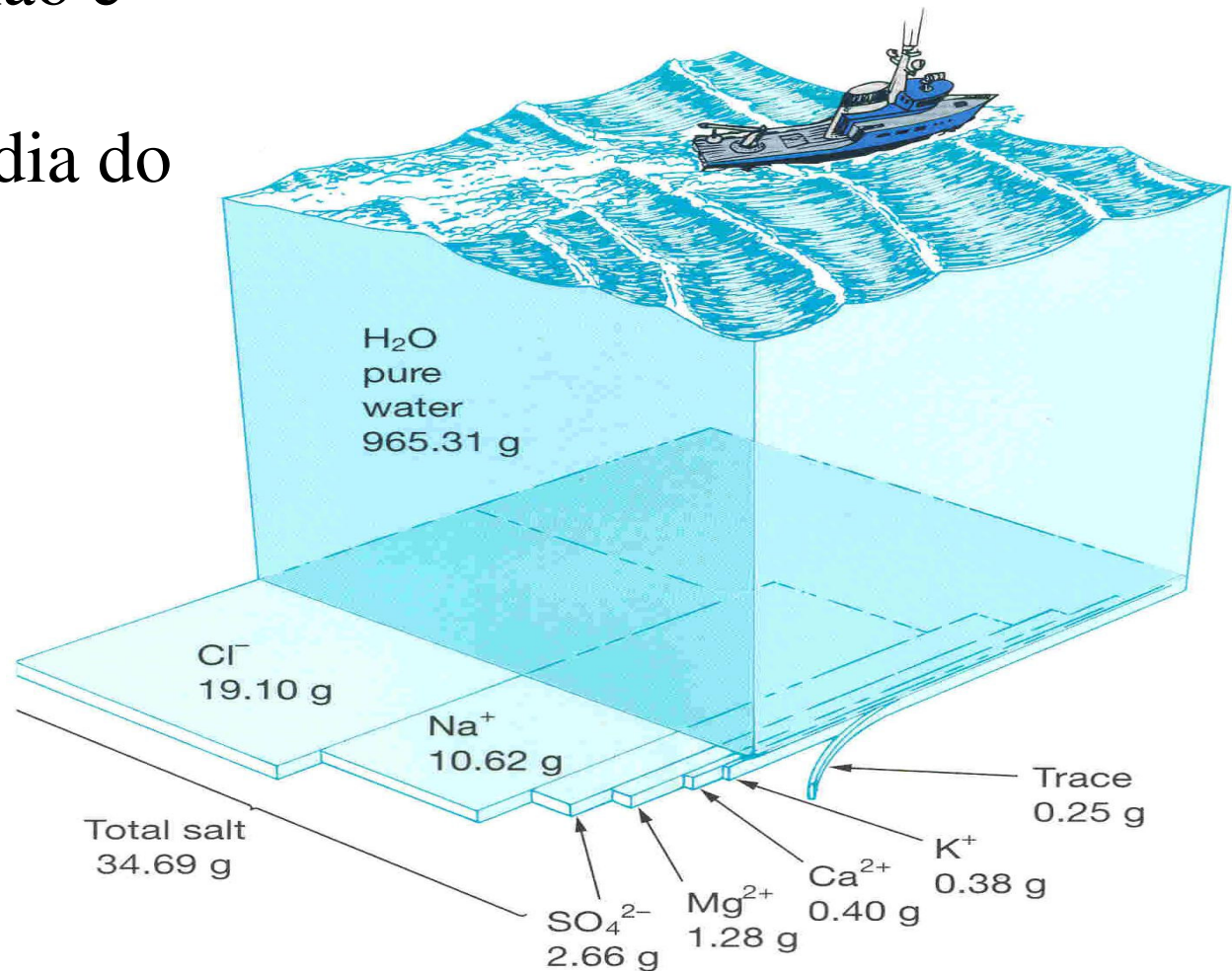
Modelo de Grupos



Millero, 1996

Salinidade

- A água do mar não é pura
- A salinidade média do oceano é de 35. (34.60-34.80)



Como a presença de sal altera as propriedades da água?

Propriedades coligativas: efeitos da adição de sal

- Dependem da concentração e não do tipo e identidade do soluto.
 - 0,1M NaCl comparado com 0,1M glucose $C_6H_{12}O_6$. A solução de sal tem o dobro de efeito de propriedade coligativa que a glucose.(conc. total de soluto NaCl = 0,2M)
- Não dependem da carga do soluto

Propriedades coligativas

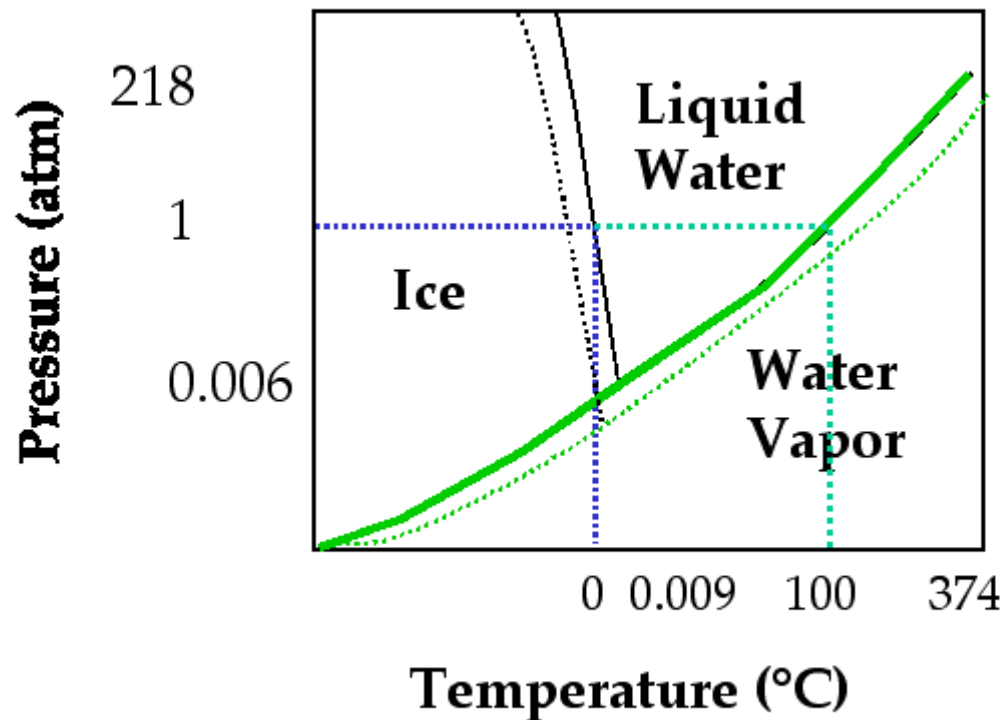
- Depressão do ponto de congelamento;
- Elevação do ponto de ebulição;
- Abaixamento da pressão de vapor;
- Pressão osmótica.

É possível calcular a magnitude de cada propriedade, sabendo-se a identidade do solvente e a concentração total dos solutos

Quando um soluto é adicionado na água. NaCl na água:

1. Altera o equilíbrio de fase

Por ex: Aumenta o ponto de ebulição



Pressão Osmótica

- Propriedade coligativa que aumenta com a concentração.

Pressão osmótica = molaridade dos solutos $\times R \times T$

Onde: R = constante do gás ($0,0821 \text{ atm mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) T é a temperatura em K.

Pressão Osmótica (π) é o equivalente ao movimento da membrana permeável para retornar a posição inicial

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \left(\frac{n}{V} \right) RT$$
$$= MRT$$

π = pressão osmótica; M = molaridade (mol/L)

R = Const. Gás ideal T = Temperatura (K)

Pressão Osmótica (π) é o uma
medida sensível da molaridade

Água do mar contém = 3.4 g NaCl/L

$$M = 3.4 \text{ g} / 58.5 \text{ g/L} = 0.0582 \text{ M}$$

$$\pi = MRT$$

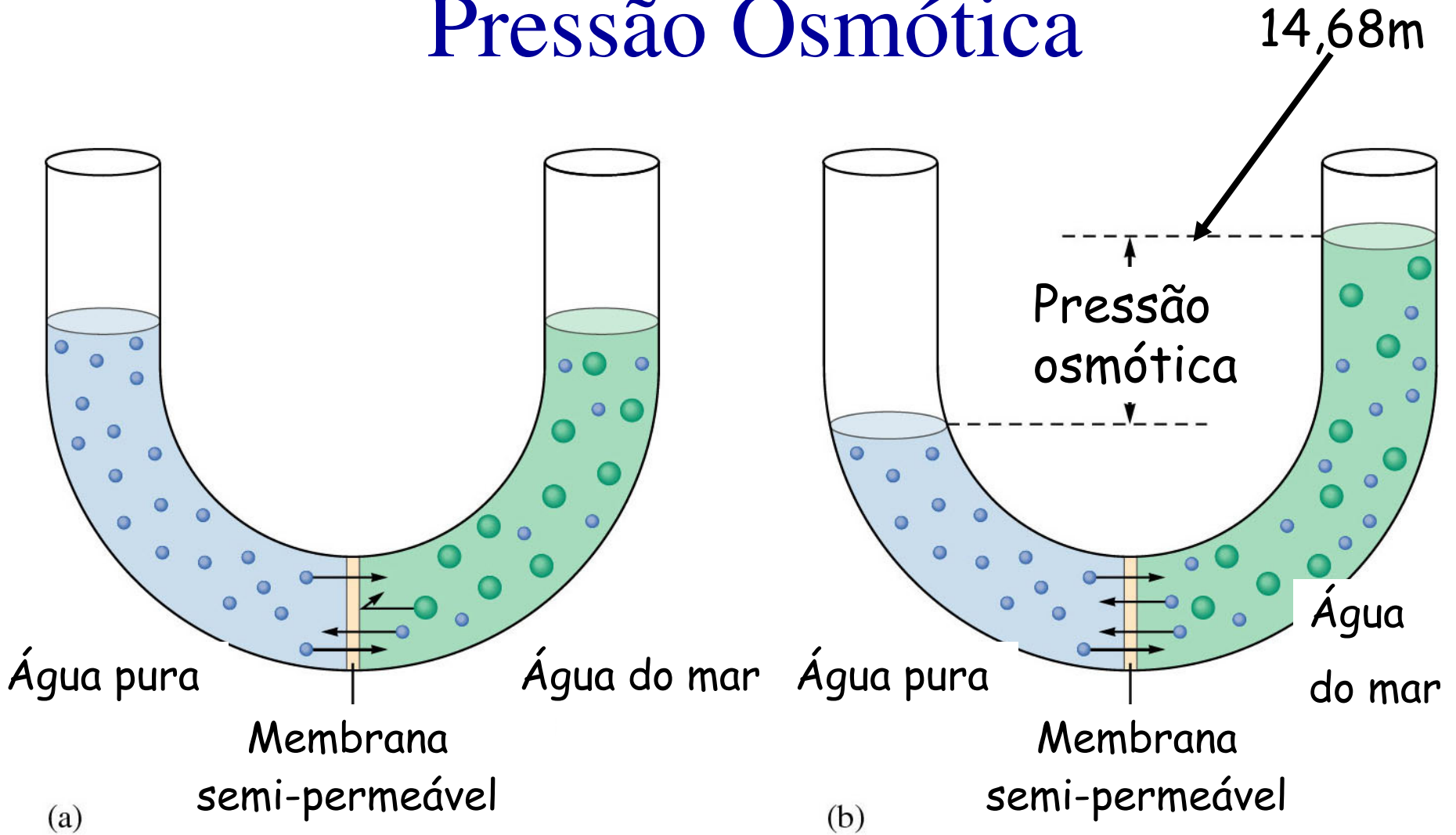
$$\pi = (0.0582 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})$$

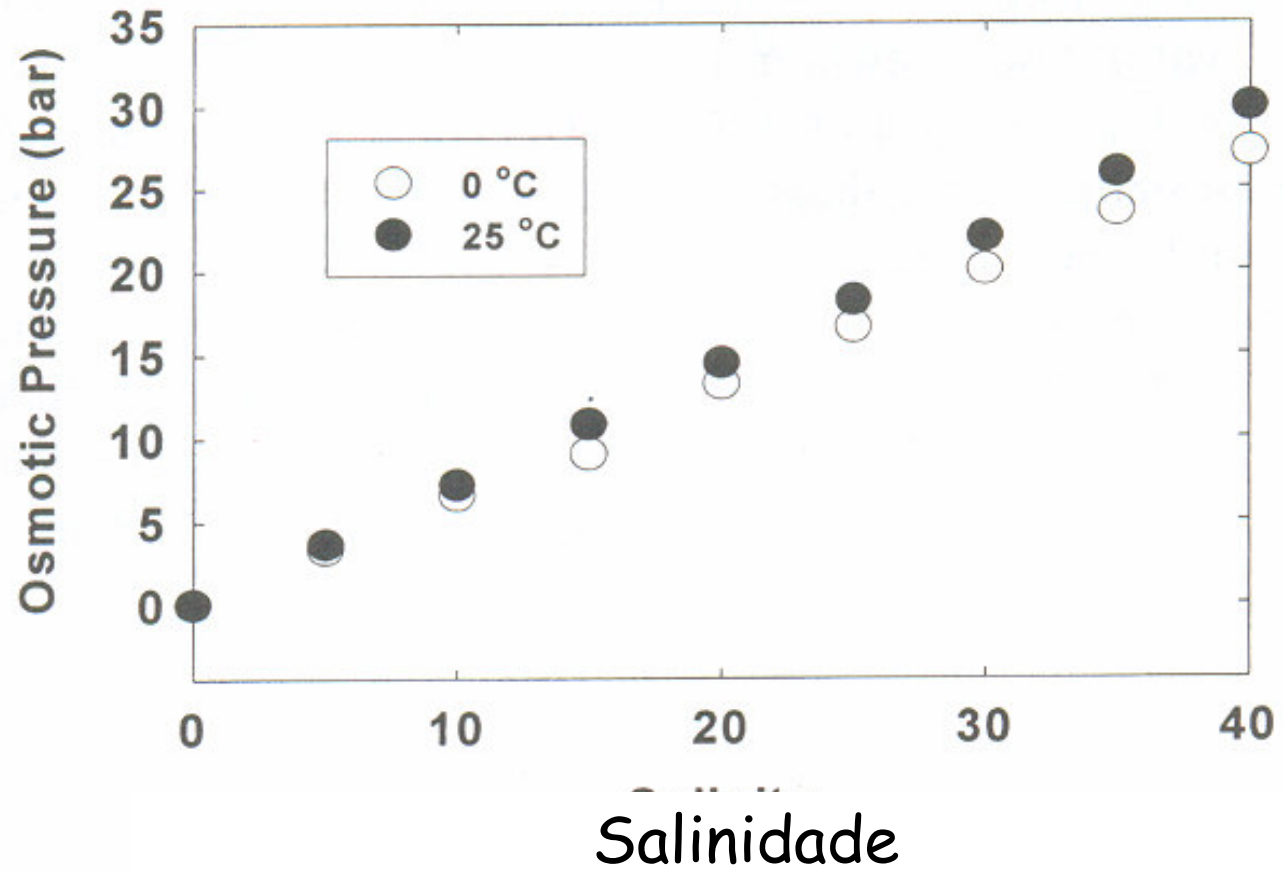
$$\pi = 1.42 \text{ atm}$$

1 atm suporta uma coluna d'água de 10m

$$(1.42 \text{ atm})(10.34 \text{ m/atm}) = 14.68 \text{ m}$$

Pressão Osmótica





Propriedades coligativas da água do mar (1 atm e S 35)

Salinity	-T _f (°C)	Temp (°C)	ϕ	a	p (mm Hg)	π (bar)
0	0	0	0.8925	0.9815	4.496	23.54
5	0.274	5	0.8954	0.9814	6.419	24.05
10	0.542	10	0.8978	0.9814	9.036	24.54
15	0.811	15	0.8996	0.9814	12.551	25.02
20	1.083	20	0.9009	0.9813	17.213	25.46
25	1.358	25	0.9017	0.9813	23.323	25.90
30	1.637	30	0.9023	0.9813	31.245	26.31
35	1.922	35	0.9025	0.9813	41.412	26.70
40	2.211	40	0.9025	0.9813	54.329	27.09

Note: T_f = Freezing Point
 ϕ = Osmotic Coefficient
a = Activity of Water
p = Vapor Pressure
 π = Osmotic Pressure

Definição: Atividade

- Íons em solução interagem entre si e com moléculas de águas.
- Quanto mais concentrada é a solução, mais interações específicas e não específicas ocorrem e menos apropriado se torna a utilização de concentração em cálculos termodinâmicos (Ex. produtos de solubilidade)

Concentração (c_i) = concentração total

Atividade (a_i) = concentração efetiva

Em soluções muito diluídas (soluções ideais):

$$a_i = c_i$$

Na água do mar (solução não ideal):

$$a_i < c_i$$

Problemas:

Interações eletrostáticas

Interações específicas

Coeficiente de atividade

Concentração Total de um elemento (m_T).

Primeiro: nós precisamos converter a concentração total (m_T) para a concentração do íon ou da espécie (m_i).

Para calcular o m_i a partir do m_T nós precisamos calcular a percentagem do íon livre (f_i).

$$m_i = m_T \times f_i$$

Ex: Nós temos Ca_T mas precisamos de Ca^{2+} :

$$\begin{aligned} f_{Ca^{2+}} &= [Ca^{2+}] / Ca_T \\ &= [Ca^{2+}] / ([Ca^{2+}] + [CaSO_4^\circ] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^\circ]) \end{aligned}$$

Segundo: Converter a **concentração do íon livre (m_i)** em **atividade do íon livre (a_i)**.

Usar o **coeficiente de atividade do íon livre (γ_i)**:

$$a_i = \gamma_i \times f_i \times m_T$$

Onde: $f_i = \%$ do m_T que é livre

Se o γ_i e o f_i estão combinados, é chamado de coeficiente de atividade total (γ_T).

Onde o coeficiente de atividade total $\gamma_T = \gamma_i f_i$

Então $a_i = \gamma_T m_T$

Como se obtém valores de γ_i e f_i ?

γ_i - Coeficiente de atividade do íon livre

Descreve a relação entre a atividade e a concentração da espécie iônica livre.

Utiliza-se equações do tipo Debye-Huckel

f_i - % da concentração total que é livre

Utiliza-se cálculos de especiação química (MINTEQA2 ou HYDRAQL).

Coeficientes de Atividades (γ)

- A atividade de solutos na água do mar depende:
 - Solutos
 - Força iônica
- Por isso, a **força iônica** da solução precisa ser caracterizada para calcular as atividades dos íons.

Força Iônica - I

$$I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

onde: m_i = concentração do íon livre; Z_i = carga do soluto i

A força iônica não têm unidade de concentração

Outros métodos podem ser usados para calcular o coeficiente de atividade

Approximation	Equation ^a	Approximate Applicability [ionic strength (M)]
Debye-Hückel	$\log f = -Az^2\sqrt{I}$	(1) $< 10^{-2.3}$
Extended Debye-Hückel	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	(2) $< 10^{-1}$
Güntelberg	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	(3) $< 10^{-1}$ useful in solutions of several electrolytes
Davies	$= -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$	(4) ^b < 0.5

^a I (ionic strength) = $\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$; $A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ (where ϵ = dielectric constant); $A \approx 0.5$ for water at 25°C; z = charge of ion; $B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$; $B \approx 0.33$ in water at 25°C; a = adjustable parameter (angstroms) corresponding to the size of the ion. (See Table 3.4.)

^b Davies has proposed 0.3 (instead of 0.2) as a coefficient for the last term in parentheses.

Interações íon-íon em soluções contendo um só eletrólito

- Teoria Debye-Huckel e princípios resultantes de força iônica (I)

Lei limitante $\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2}$ **Limitação $I < 0.01$**

D-H(extendida) $\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + a_i \cdot B \cdot I^{1/2})$
Limitação $I < 0.1$

Água do mar tem $I = 0.7$

a_i = parâmetro do tamanho do íon

$A = 0.51$ at 25°C

$B = 0.33 \times 10^8$

Z = carga iônica

I = força iônica

Equações de Debye-Huckle

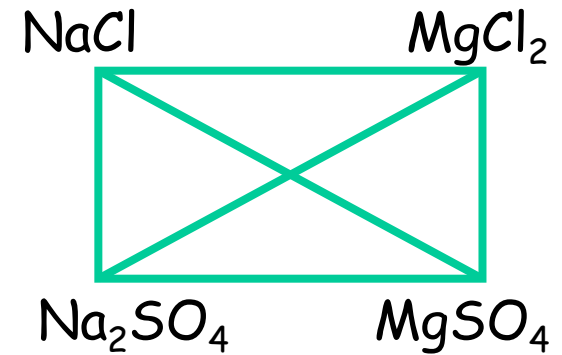
- Descrevem soluções diluídas;
- Não consideram a esfera de hidratação (apenas efeitos elétricos);
- Não consideram interações específicas de pares iônicos:
 - Complexos (ligação covalente)
 - Contato entre pares iônicos (eletrostaticamente)
 - Pares iônicos ligados eletrostaticamente, separados por uma molécula de água
 - Pares iônicos ligados eletrostaticamente, separados por mais de uma molécula de água

Interações íon-íon em soluções contendo mistura de eletrólitos

Friedman: considera todas as interações possíveis.
Por ex. sais principais da água do mar (NaCl e MgSO_4)

Interações possíveis:

- ++: Na-Na; Mg-Mg; Na-Mg
- --: Cl-Cl; SO_4 - SO_4 ; Cl- SO_4
- +/-: Na-Cl; Mg- SO_4 ; Mg-Cl, Na- SO_4



Propriedades físicas da água do mar

- Usar propriedades conhecidas dos sais para estimar as propriedades da água do mar

$$P = P^0 + \sum \text{íon-água} + \sum \text{íon-íon}$$

Onde: P = propriedade da solução, P^0 = propriedade da água, $\sum \text{íon-água}$ = somatório das interações íon-água dos íons maiores em água pura, $\sum \text{íon-íon}$ = somatório de todas as interações possíveis íon-íon dos íons maiores em solução.

Propriedades de transporte

- Um íon se move em solução sobre a influência:
 - Campo elétrico
 - Campo gravitacional
 - Gradiente de concentração
 - Resultado de movimento molecular randômico

Propriedades de transporte

- **Difusão:** processo em que uma substância é transportada como resultado do movimento randômico de moléculas ou do gradiente de concentração.

1° Lei de Fick

$$J(\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) = D (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \frac{\partial C}{\partial x} (\text{mol cm}^{-4})$$

Onde D = coeficiente de difusão; J = fluxo; $\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradiente de concentração

Propriedades de transporte

- **Viscosidade:** é a resistência de uma camada de líquido para a outra. O coeficiente de viscosidade (η) pode ser determinado passando o líquido por um tubo de diâmetro reduzido segundo a equação:

$$\eta \text{ (poise)} = P\pi r^4 t (\text{dyn s cm}^{-1}) / 8VL \text{ (g cm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Onde: t é o tempo necessário para o volume (V) do líquido atravessar um tubo de comprimento (L), e diâmetro r sobre uma pressão (P).

Para água do mar é necessário fazer o ajuste segundo a equação de Jones-Doyle (medida da viscosidade relativa)

Propriedades de transporte

- **Sedimentação:** a velocidade de sedimentação de partículas devido a força gravitacional está relacionada ao tamanho de grão da partícula.

$$F_{\text{sed}} = (4/3) \pi r^3 (\rho - \rho_0)g$$

$$dz/dt = 2r^2 (\rho - \rho_0) g/9\eta \quad (\text{OCEANO!!!})$$

Onde r = diâmetro da partícula; ρ = densidade da partícula;
 ρ_0 = densidade do meio; g = aceleração da gravidade

Propriedades de transporte

- **Condutividade:** a mobilidade elétrica de um íon em solução está relacionada a condutividade iônica.

$$\Lambda_i = \Lambda_i^0 + S\Lambda + I_v^{1/2}$$

Onde: Λ_i = condutância equivalente parcial;
L= condutância específica; S = inclinação

Referências

- F. Millero (2001) Physical Chemistry of Natural Waters. Willey-Interscience Series in Geochemistry, New York, 654p.
- F. Millero (1996) Chemical Oceanography. 2nd Edition. CRC, USA, 469p.
- S. Libes (1992) Introduction to Marine Biogeochemistry. John Wiley & Sons, USA, 734p.
- P.W. Atkins (1997) Physical Chemistry. Oxford University Press, London 543p.
- E.D. Goldberg (1974) The Sea. Wiley-Interscience, London, 895p.
- Página da internete do Prof. Frank Millero
<http://www.rsmas.miami.edu/divs/mpo/>