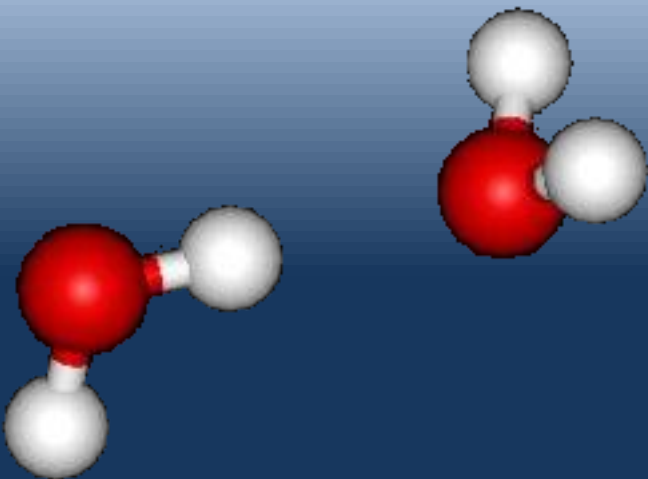


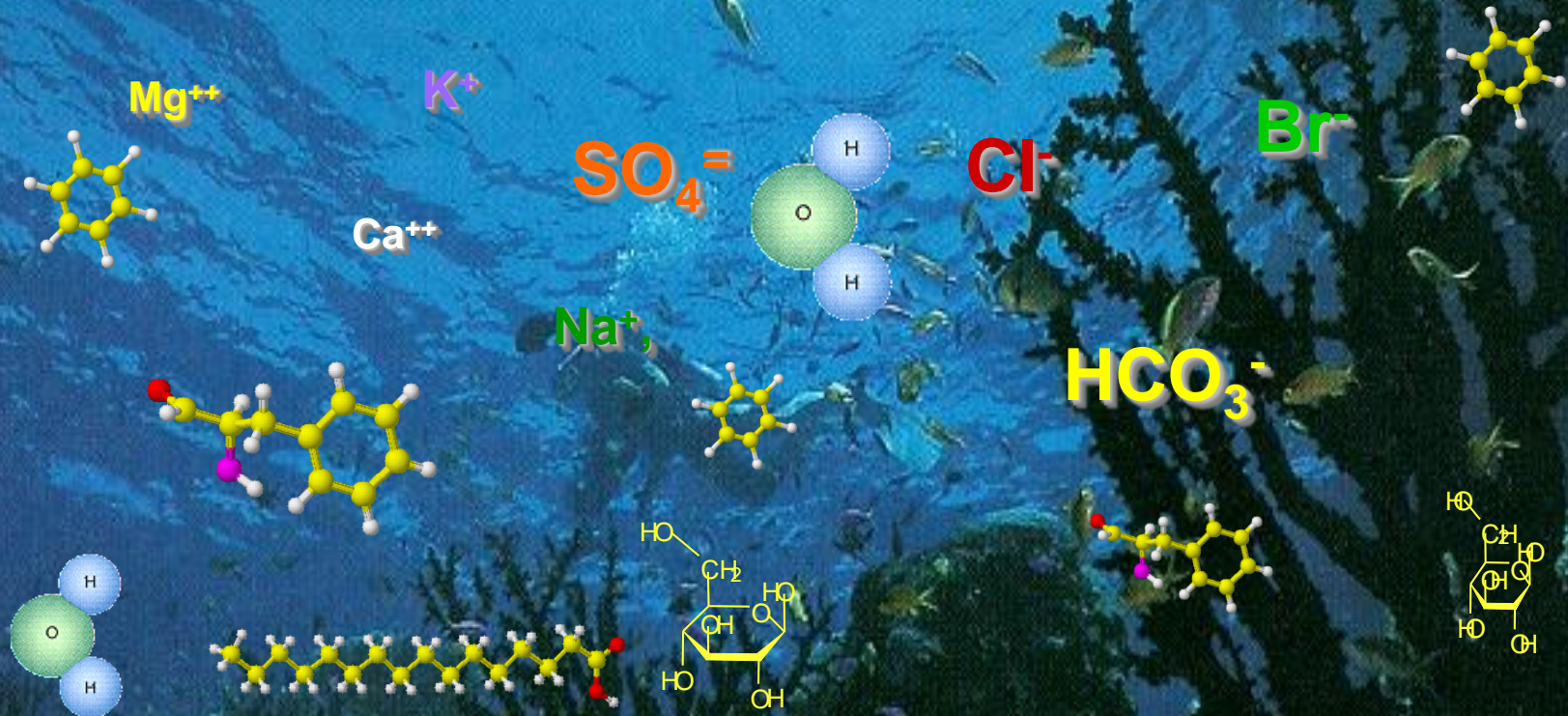
Oceano como um sistema químico



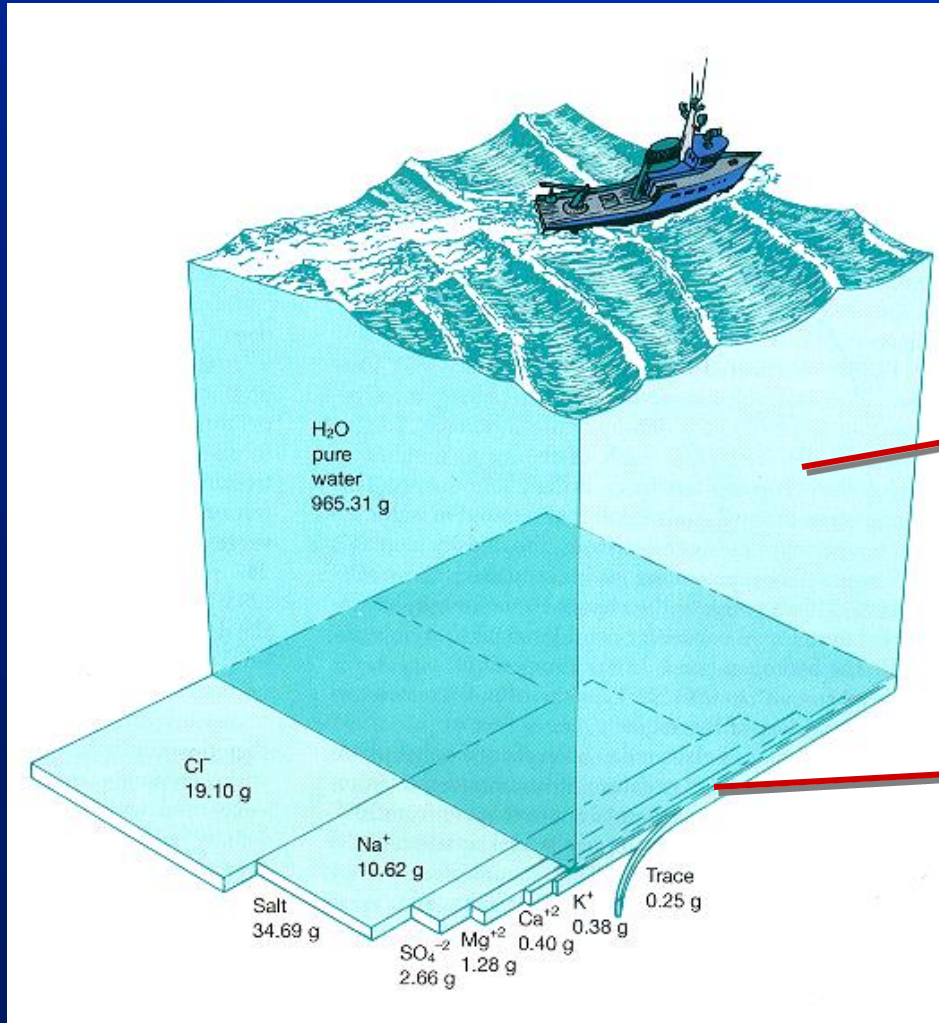
Profa. Rosalinda C. Montone
IOUSP

Oceano = solução

Solução = sistema homogêneo formado pela mistura de duas ou mais substâncias
partículas ($\emptyset < 1 \text{ nm}$) dissolvidas em outra substância



Oceano como um sistema químico



1 Kg { 965,31 g H₂O
34,69 g mat. dissolvidos

96,5 % H₂O

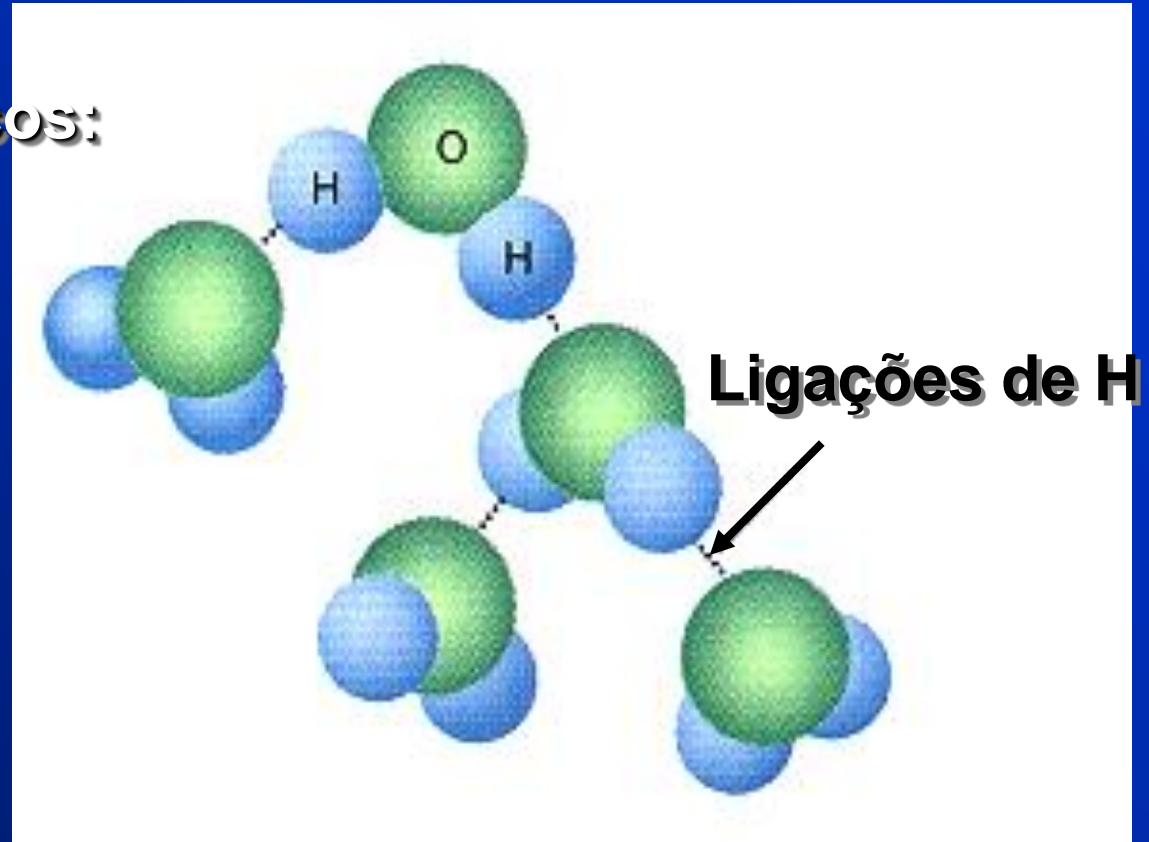
3,5 % mat. dissolvidos

água

2 elementos químicos:

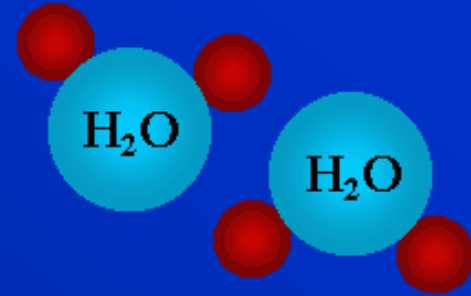
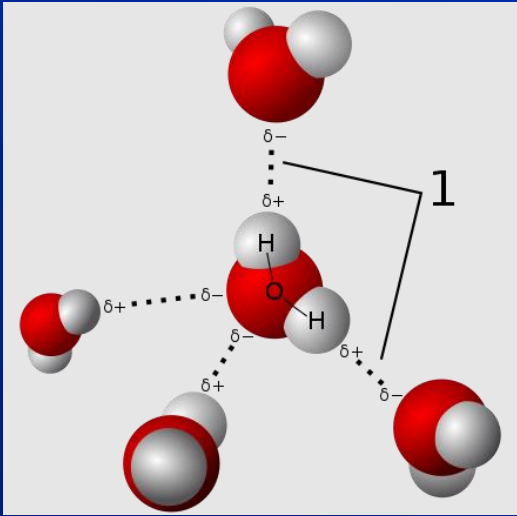
- oxigênio
- Hidrogênio

Ligação covalente



Cada molécula de água tem capacidade para formar 4 ligações do tipo dipolo-dipolo

Oceano como um sistema químico



Ligação de hidrogênio:
tipo de interação intermolecular que ocorre entre átomos de hidrogênio de uma molécula com átomos de elementos altamente eletronegativos

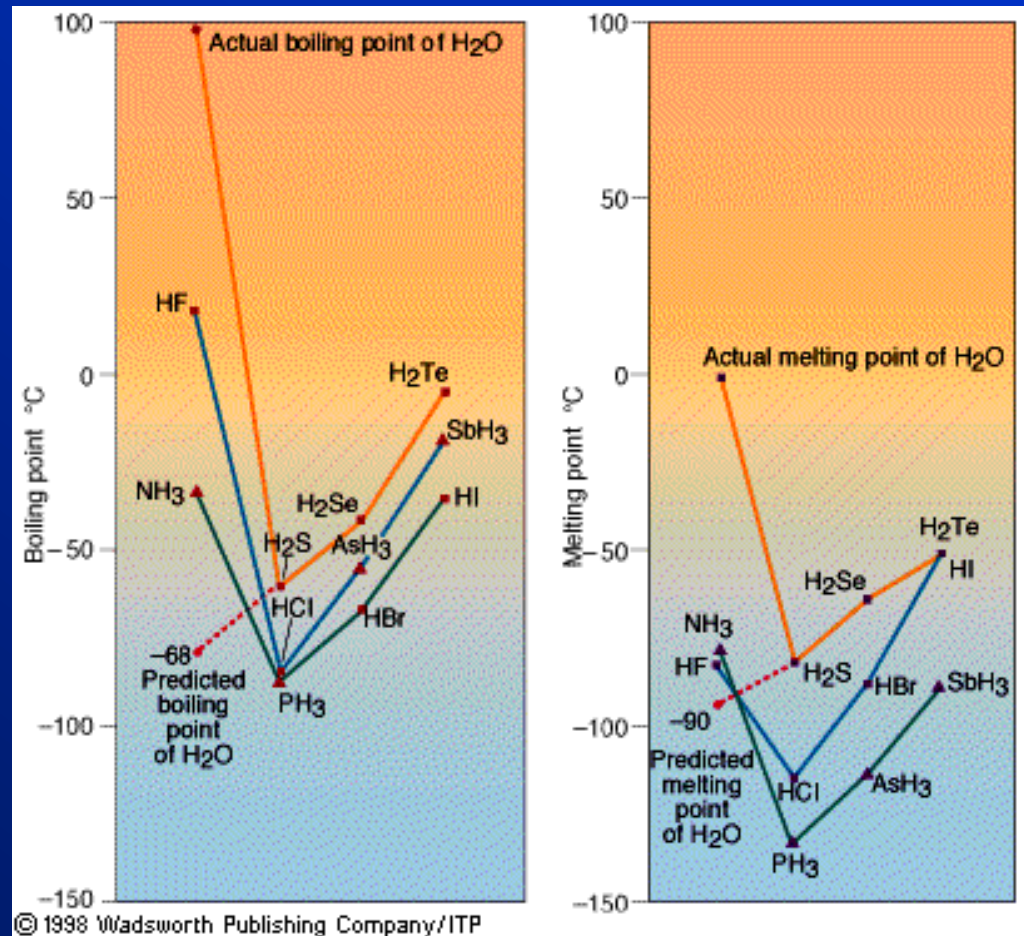
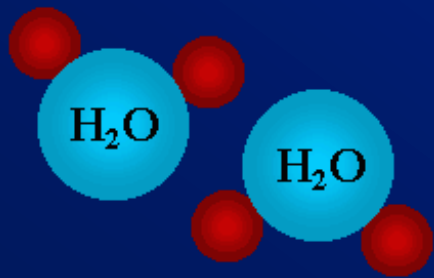
Ligação	Energia de ligação Kcal/mol	Força de ligação relativa
Van der Waals	0,6	1
Ligações Hidrogênio	4,5	10
Ligação iônica	10	100
Ligação covalente	20	>1000

Oceano como um sistema químico

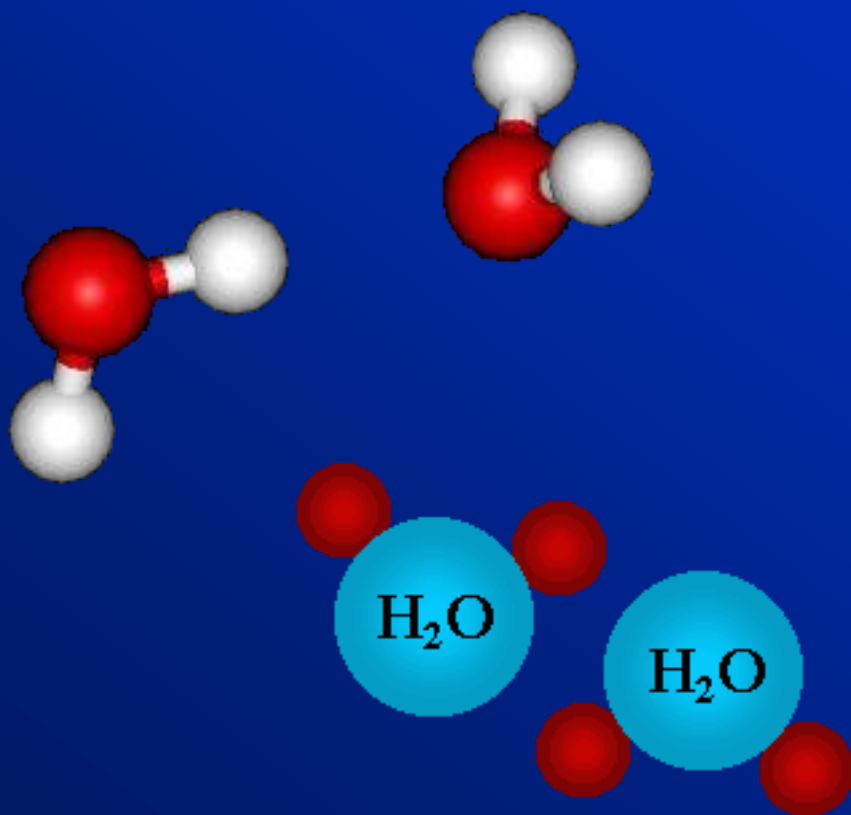
Essa ligação “extra” ajuda a manter as molécula de água mais unidas

Há dificuldade na quebra de ligação alterando várias características

- Ponto de fusão
- Ponto de ebulição



Propriedades anômalas da água



Propriedades anômalas da água

Alta capacidade calorífica

Capacidade calorífica: quantidade de energia requerida para aumentar a temperatura de 1°C para 1 g de material

É definida em calorias

Caloria = energia que deve ser adicionada para 1 g de água atingir a temperatura de 1°C

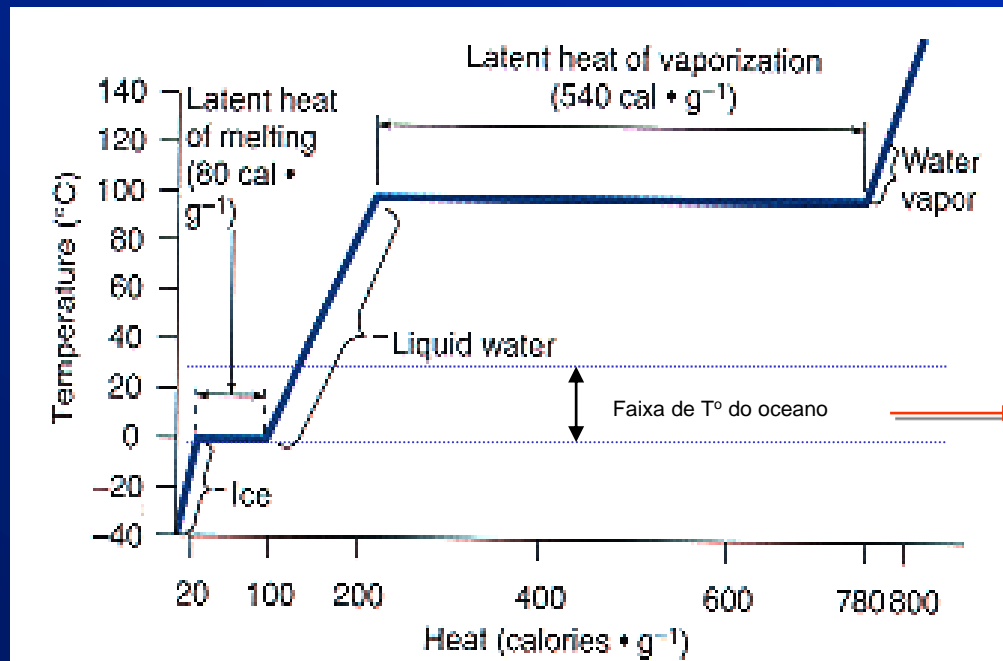
Capacidade calorífica da água líquida = 1 caloria/g/°C

É muito maior que a capacidade calorífica da maioria dos materiais

Propriedades anômalas da água

Alta capacidade calorífica

Evita grandes extremos na T°

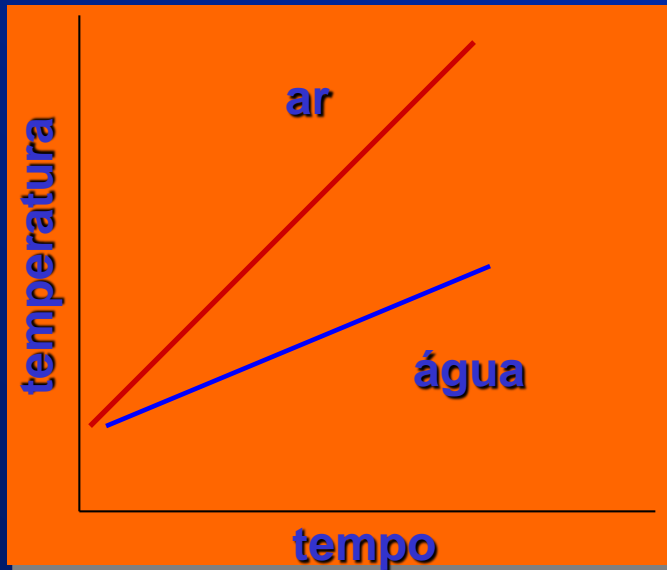


Oceano absorve ou libera grandes quantidades de calor e sofre pequena mudança de temperatura

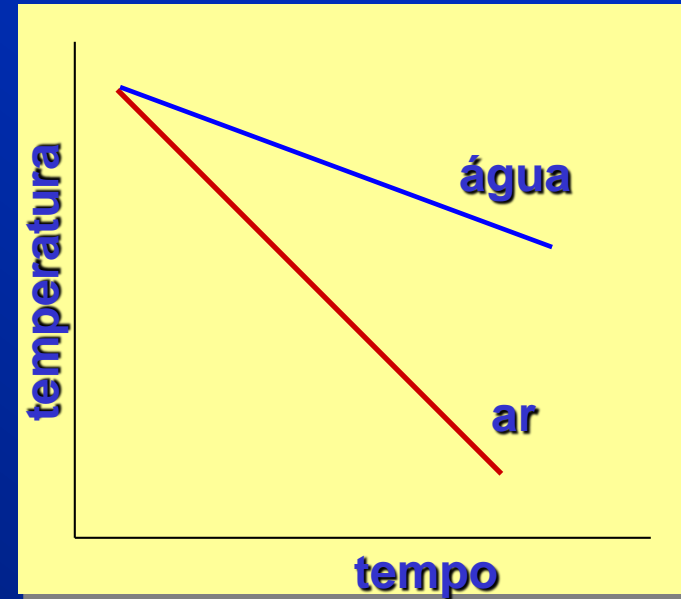
oceanos atuam como um tampão de calor

Água aumenta e diminui temperatura muito mais devagar que outros materiais

Adicionando calor



Perdendo calor



O que estabiliza a temperatura do oceano

Propriedades anômalas da água

Alta capacidade calorífica

→ transferência de calor pela circulação

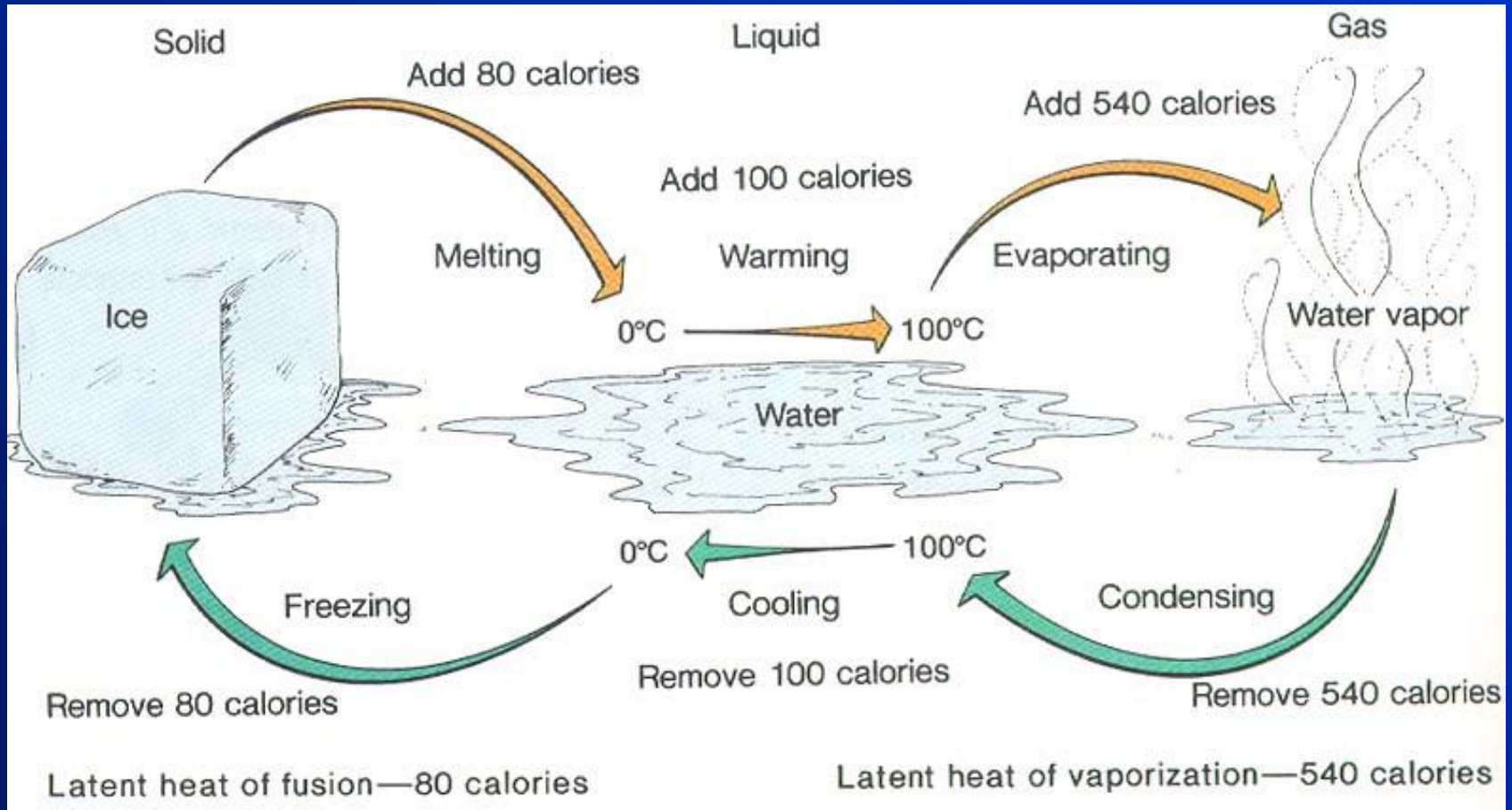
de regiões equatoriais (mais quentes) para altas latitudes (mais frias).



Proriedades Térmicas da água

Calor latente de fusão	+ alto (exceto para NH_3)
------------------------	-------------------------------------

Calor latente de evaporação	+ alto
-----------------------------	--------

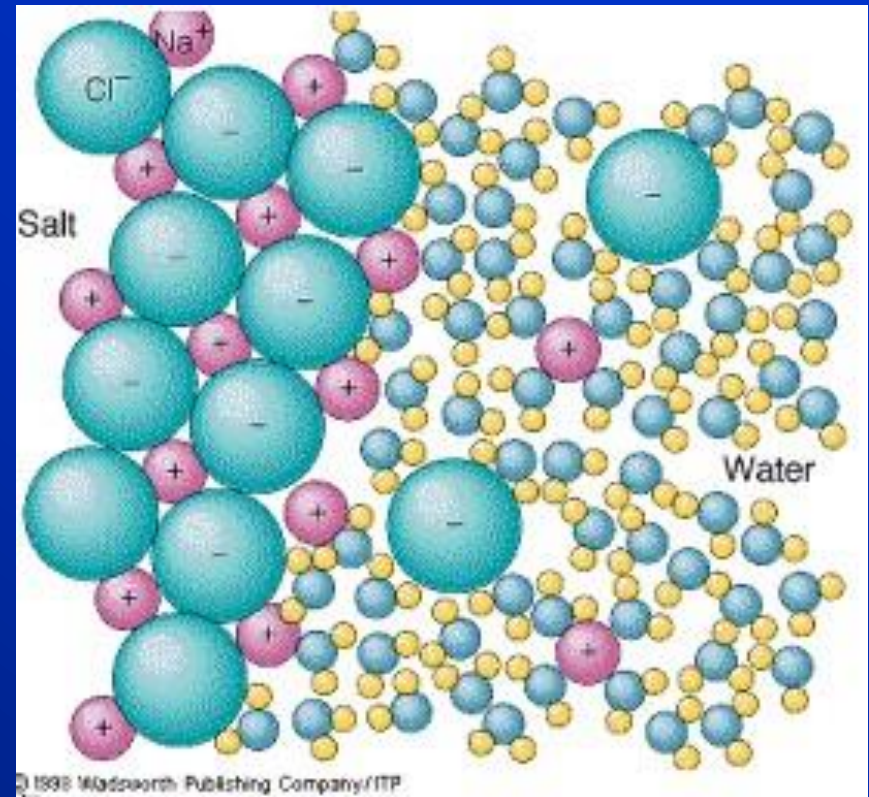
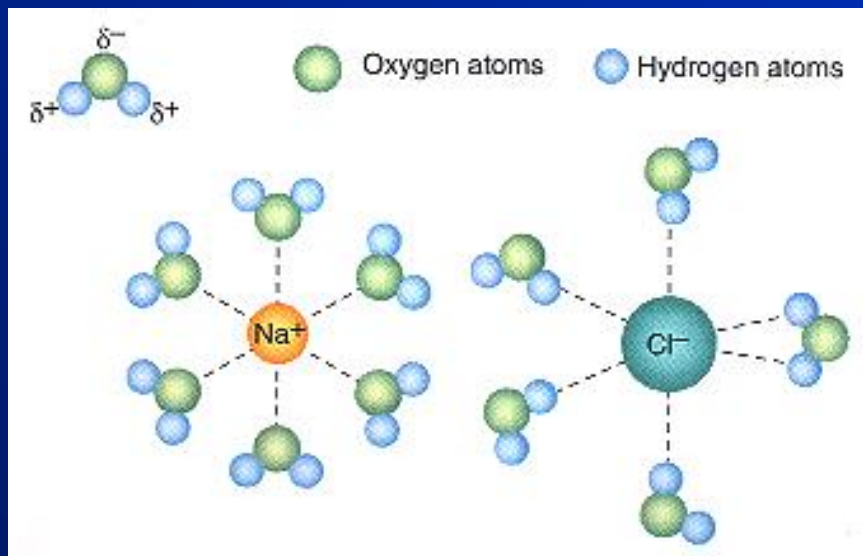


calor latente de fusão

calor latente de evaporação

Propriedades anômalas da água

Grande poder de dissolução



A hidratação dos íons reduz a atração entre cátions e ânions e promove a dispersão na água

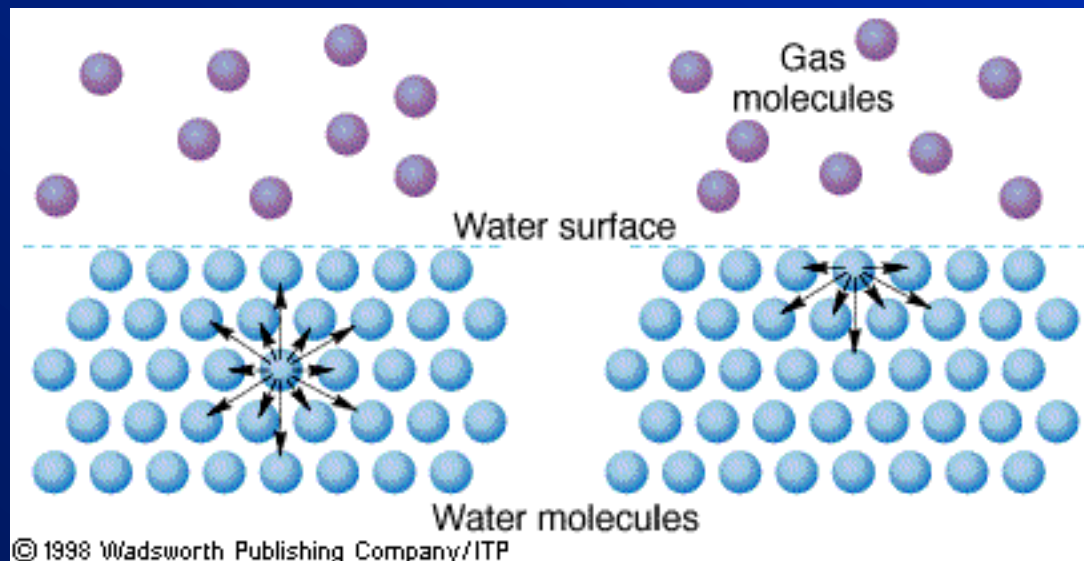
Facilita também a incorporação dos compostos pelos organismos

Propriedades anômalas da água

Tensão superficial

O líquido se comporta como uma membrana elástica na superfície
Observado em quase todos os líquidos

Moléculas de água interagem muito mais fortemente com suas vizinhas do que com as moléculas do ar na interface.



Moléculas da superfície interagem somente com as moléculas laterais ou logo abaixo.

Provoca um desbalanço de forças intermoleculares – moléculas da superfície são atraídas para o interior do líquido

Interagem em todas as direções

Propriedades anômalas da água

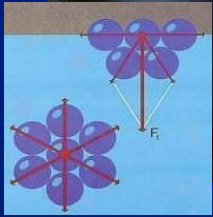
Tensão superficial

É fundamental para a sobrevivência de **neuston**

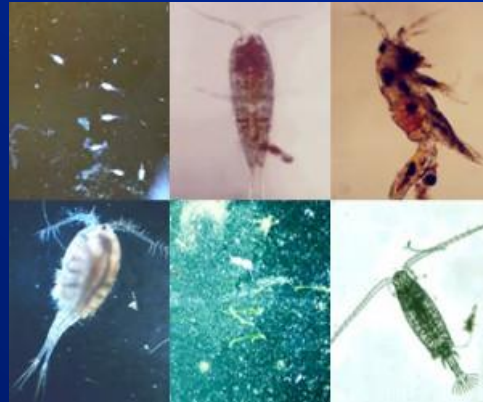
→ organismos flutuantes

c/ habitat nos 10 cm da coluna de água

Grande diversidade: Peixes-voadores –
copépodes - protozoários e bactérias



Peixe-voador



Copépodes (1-5 mm)
(Subfiló: crustacea)



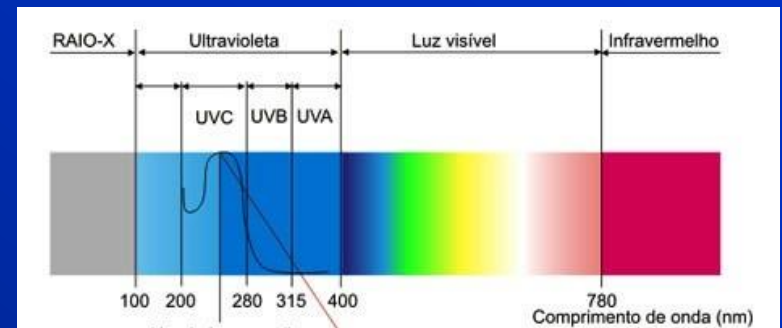
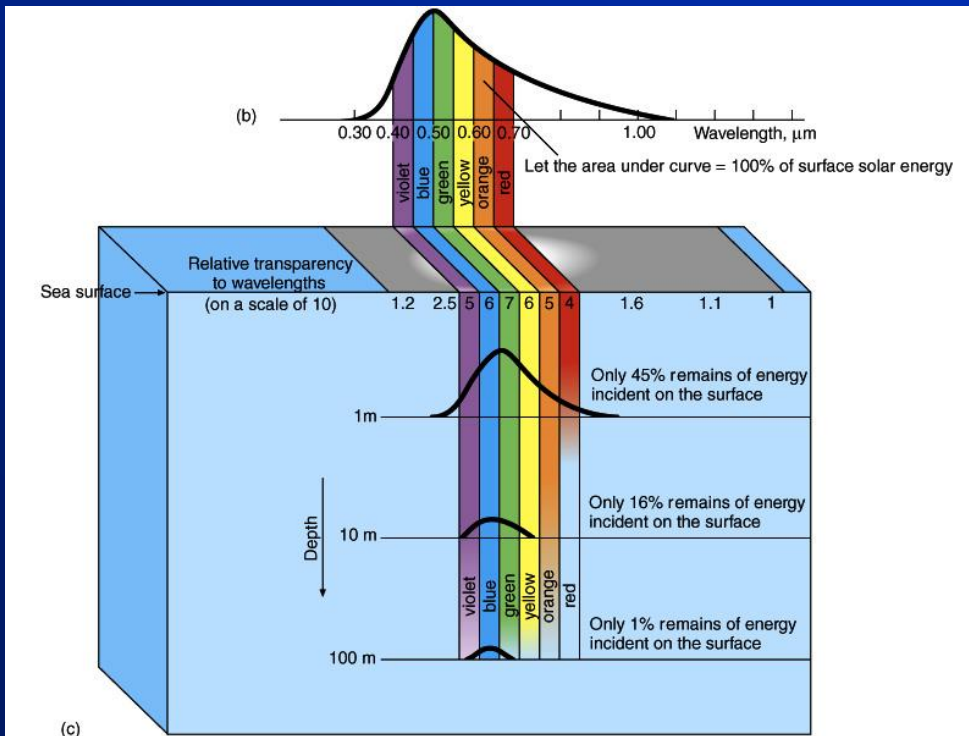
Rede de neuston



Propriedades anômalas da água

Transparência relativamente alta

Absorve energia radiante (IV e UV)



No visível é seletiva

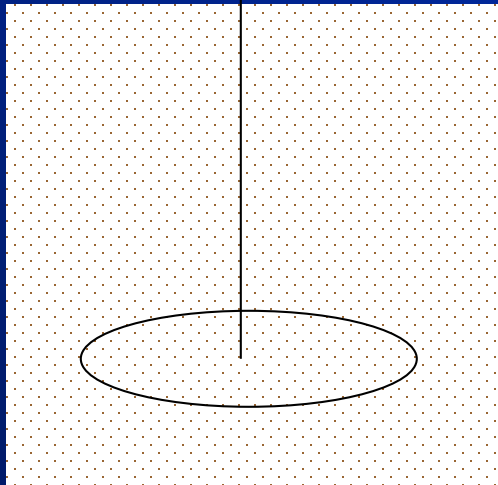
Luz atenuada com profundidade

Somente 1% permanece a 100 m

λ longos desaparecem primeiro

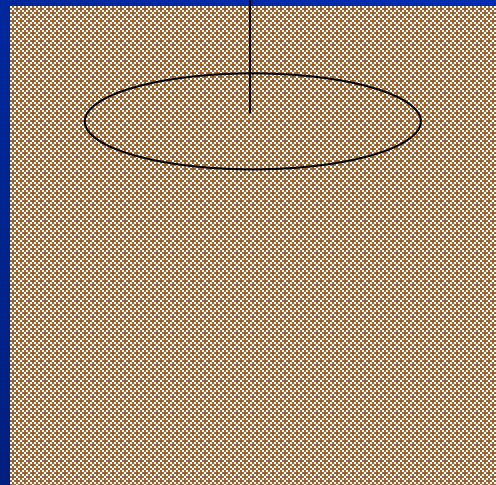
Partículas suspensas decrescem a transmissão de luz

olho



Poucas partículas
Fácil de ver o disco
na profundidade

olho



Muitas partículas
É visto próximo à
superfície



Thurman and Burton

Pode ser medido com um
Disco de Secchi

Propriedades anômalas da água

Dissociação eletrolítica

É muita baixa.

Substância neutra contendo íons H^+ e OH^-

Ocorre apenas com compostos que apresentam ligações iônicas.

→ importantes nos processos geológicos e biológicos

Constante dielétrica

Fornece uma medida aproximada da polaridade de um solvente.

A forte polaridade da água é indicada por sua **alta constante** dielétrica de 88 (a $0^\circ C$)

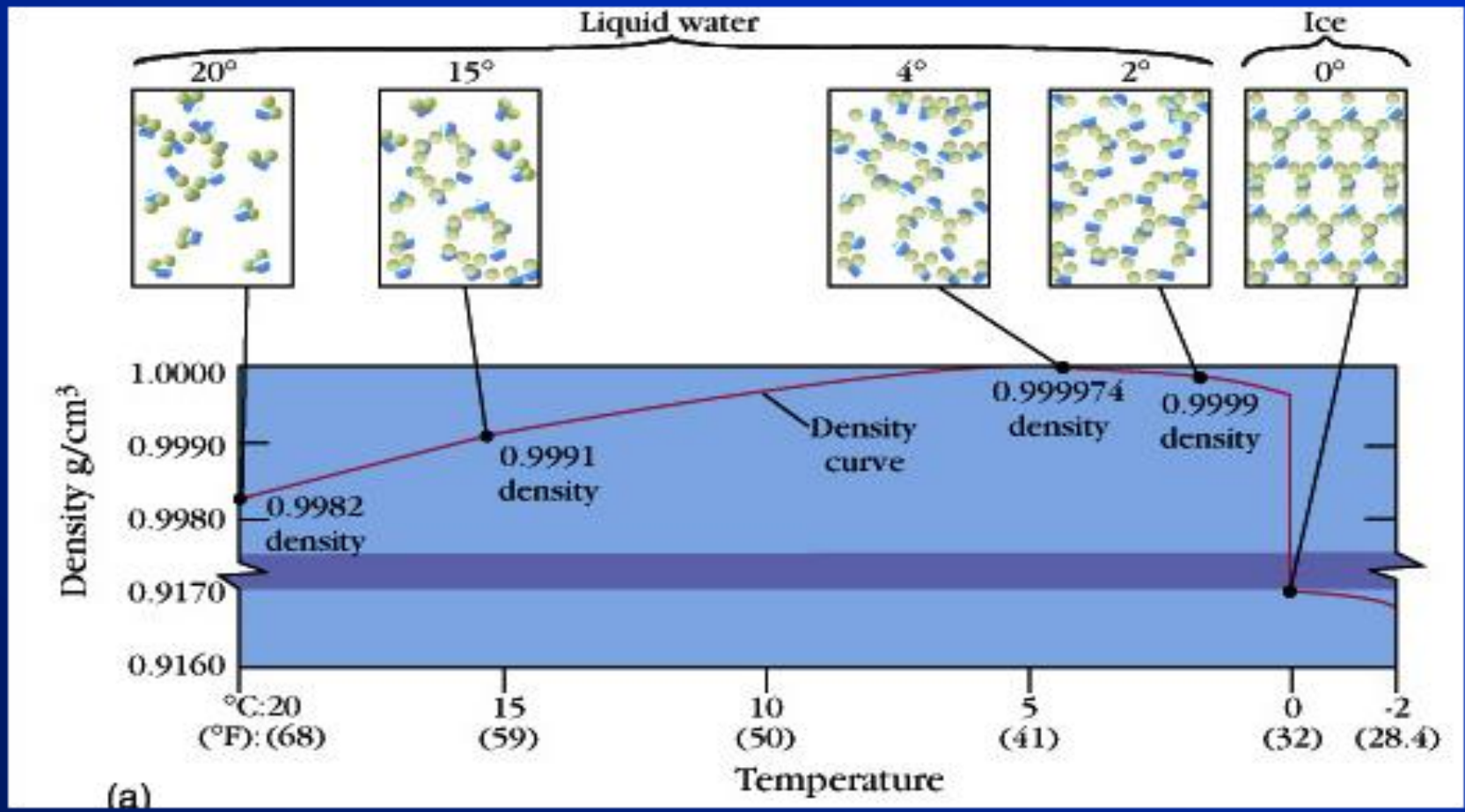
→ Importante no comportamento de substâncias inorgânicas dissolvidas devido à alta dissociação resultante

Propriedades anômalas da água

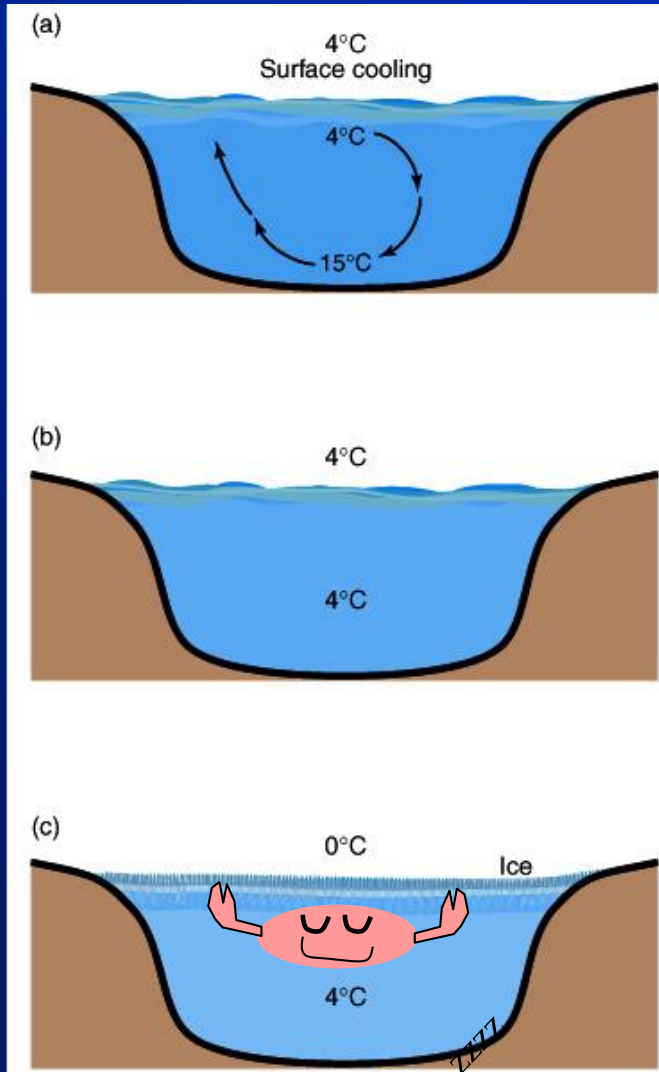
propriedades	
Capacidade calorífica	+ alta p/ sólidos e líquidos (exceto p/ NH ₃ liq)
Calor latente de fusão	+ alto (exceto para NH ₃)
Calor latente de evaporação	+ alto
Poder de dissolução	Dissolve mais substâncias em grande quantidade
Tensão superficial	+ alta de todos os líquidos
Transparência	Relativamente alta
Dissociação eletrolítica	Muito baixa
Constante dielétrica	+ alta (exceto p/ H ₂ O ₂ e HCN)

Propriedades anômalas da água

Densidade máxima em $T = 4^{\circ}\text{C}$

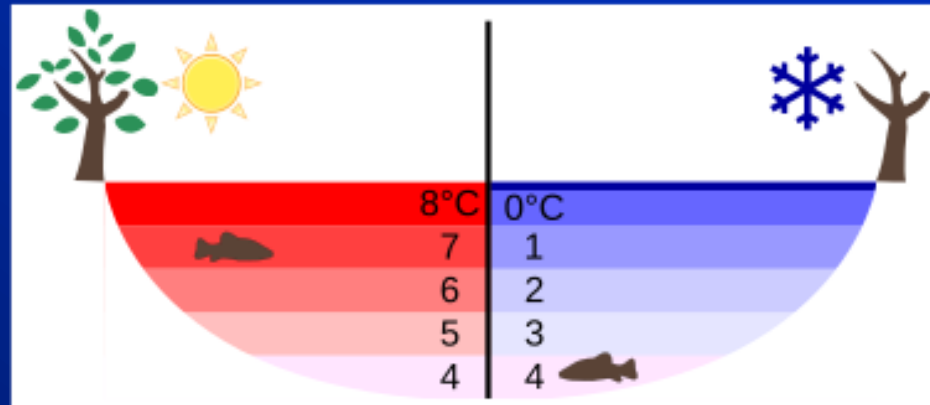


comportamento da densidade: Importante para a vida aquática



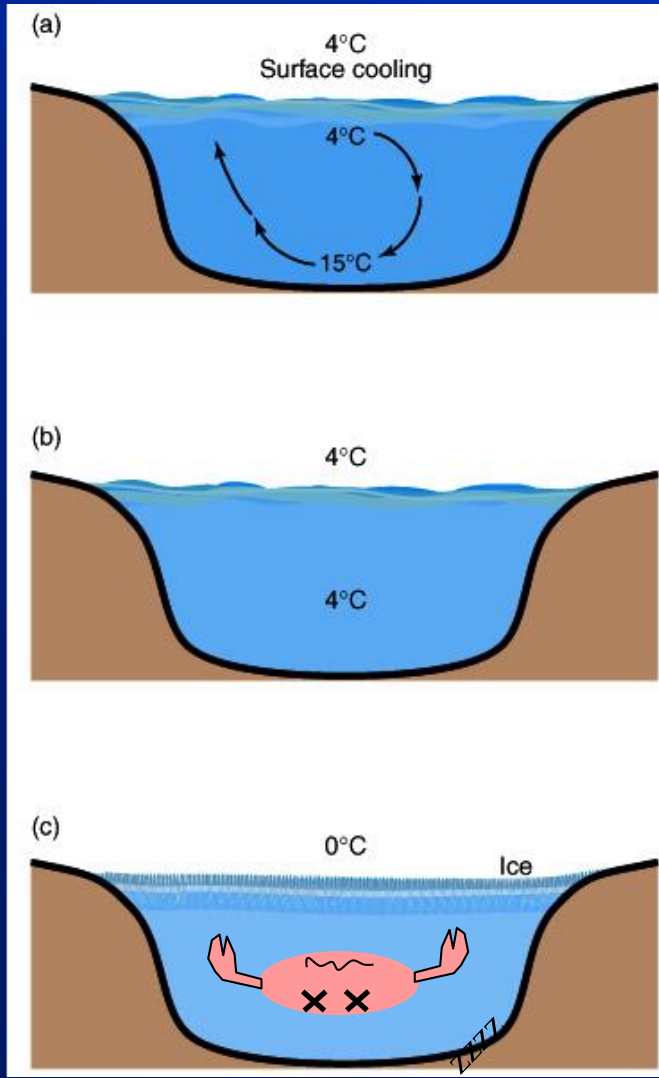
Exemplo num lago

- Esfriando a superfície
- Águas superficiais afundam (4°C)
- Superfície congela a 0°C (menos denso que a água)



Varição de temperatura (°C) em região de clima temperado em função da profundidade no verão (esquerda) e no inverno (direita)

comportamento da densidade: Importante para a vida aquática

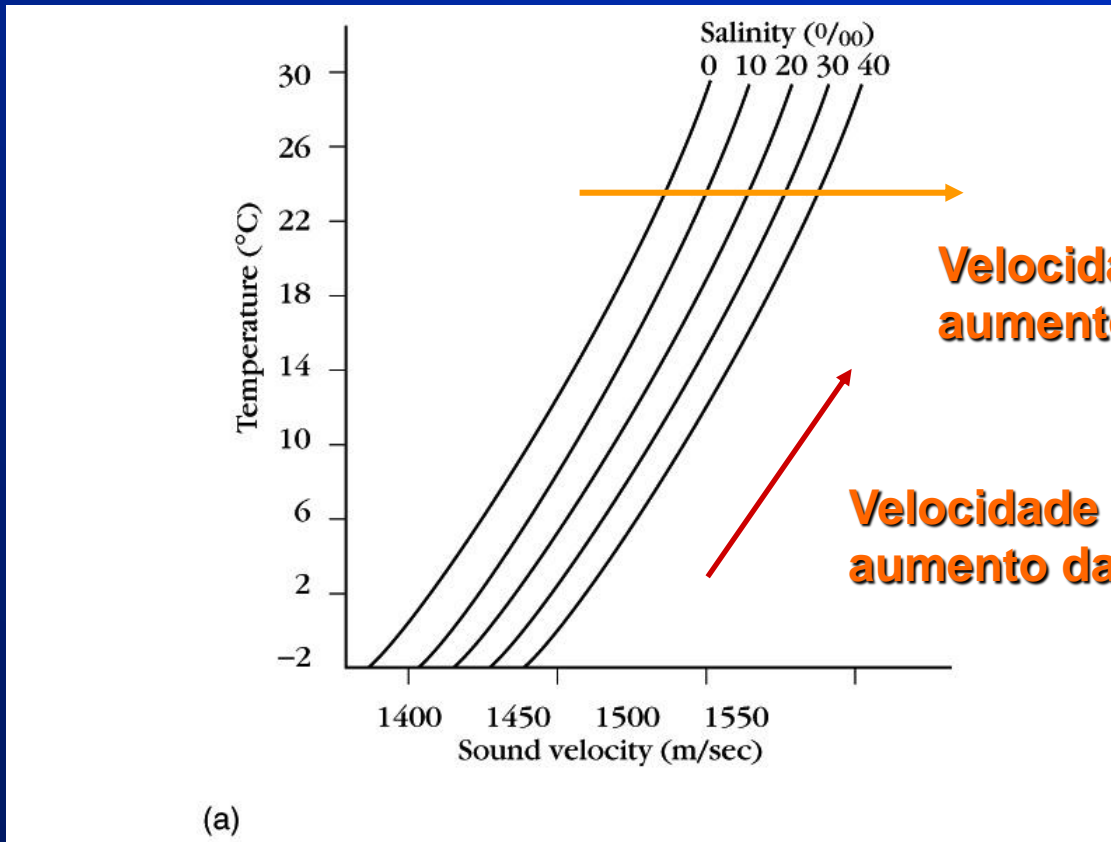


Se fosse mais denso?

Todo o lago congelaria
E seria crítico para os
organismos

Transmissão de som na água

Condições ambientais afetam a velocidade do som na água

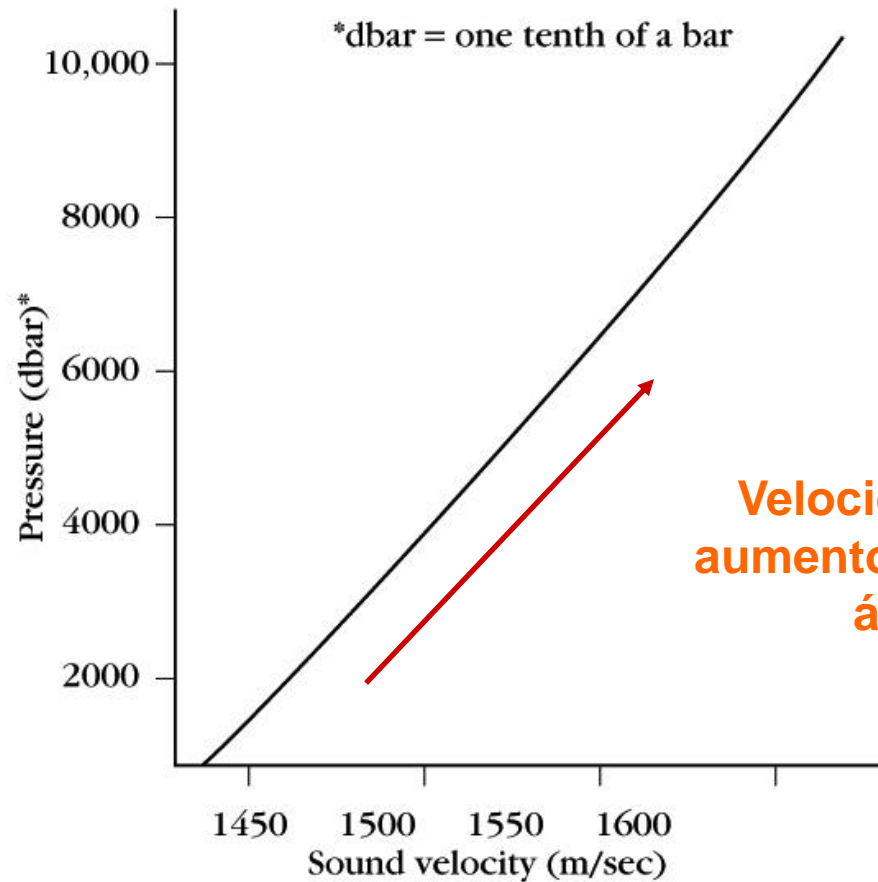


Velocidade aumenta com aumento da Salinidade

Velocidade aumenta com o aumento da Temperatura

Thurman and Burton

Pressão afeta a velocidade do som



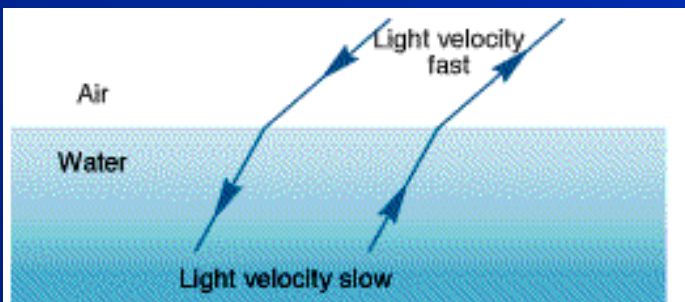
Velocidade aumenta com aumento da profundidade da água (pressão)

(b)

Índice de refração

$$n = v_1/v_2$$

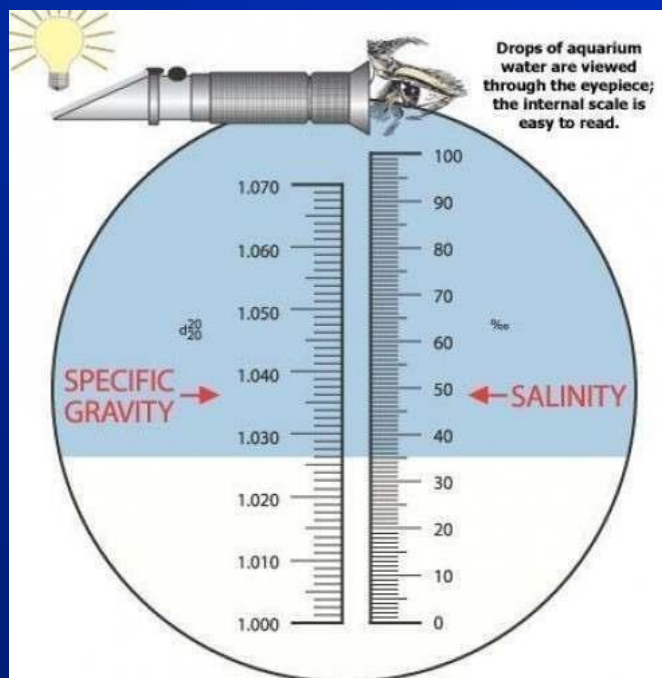
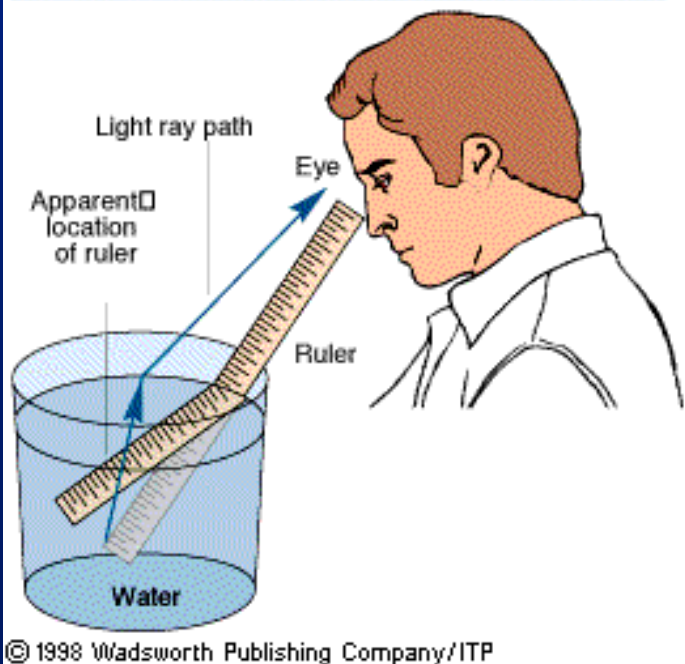
é uma grandeza física adimensional que mede a redução da velocidade da luz quando é transmitida através de algum meio óptico transparente



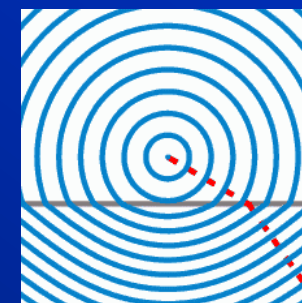
$$V_{\text{luz-ar}} > V_{\text{luz-água}}$$

$$3 \times 10^8 > 2,2 \times 10^8 \text{ m/s}$$

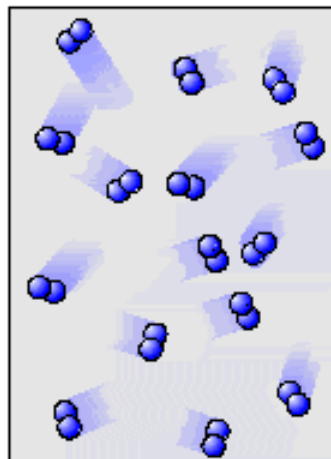
IR aumenta linearmente com a concentração do soluto.



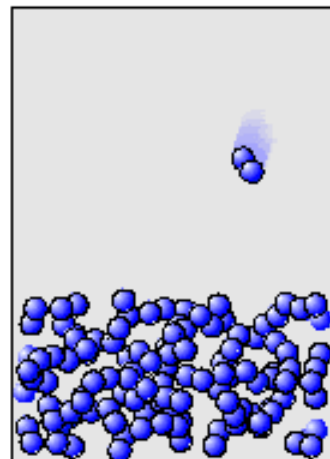
IR ↑ S ↑



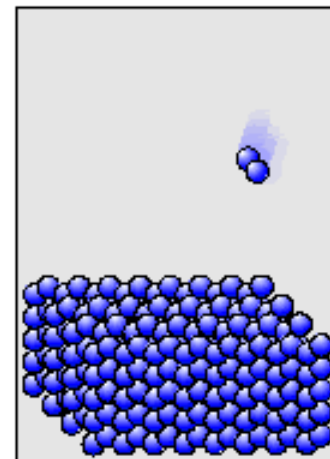
States of Matter



gas
disorder



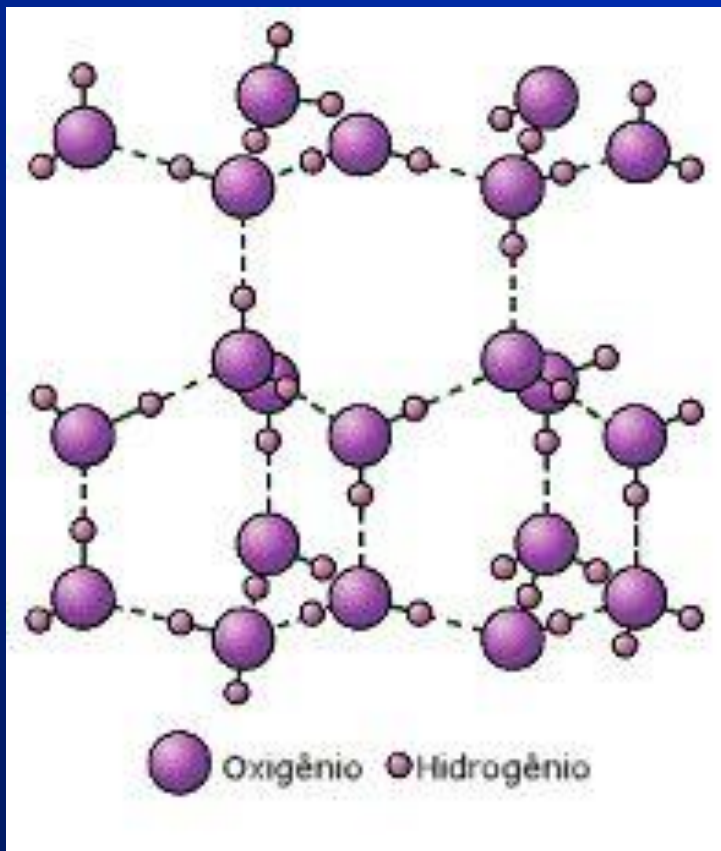
liquid
*short range
order*



solid
*long range
order*

Estrutura da molécula de água

No estado sólido



Estrutura bem elucidada com base nos estudos de Raio X

A baixa temperatura forma uma estrutura rígida com 4 outras moléculas de água (gelo)

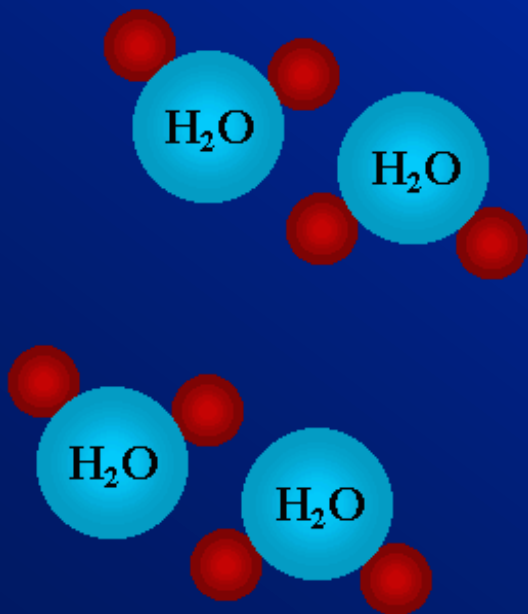
Estruturas hexagonais

Todas as ligações de H são mantidas

Estrutura do gelo

Estrutura da molécula de água

No estado gasoso



Não há estrutura!!

É monomérica

Todas as moléculas estão separadas

Todas as ligações de H são quebradas

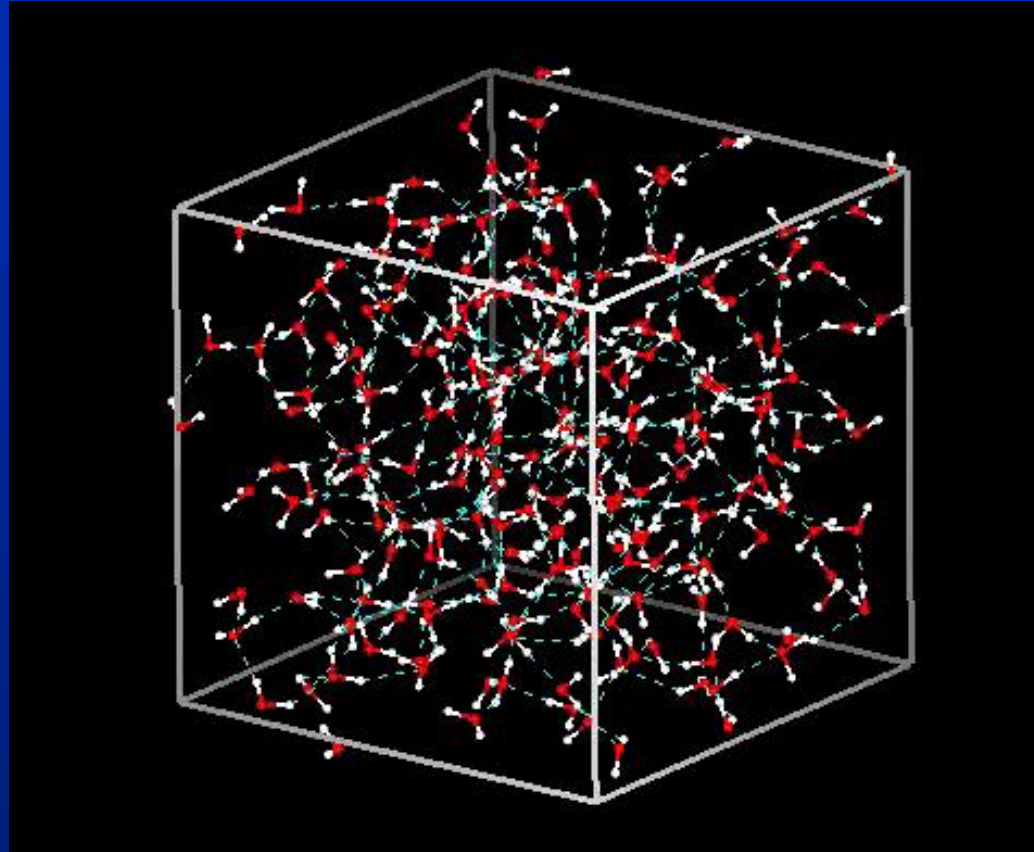
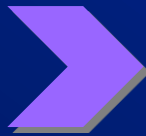
Estrutura da água

No estado líquido

Estrutura
parcialmente
ordenada

Formação e
quebra das
ligações de H

Simulação
da água no
estado líquido



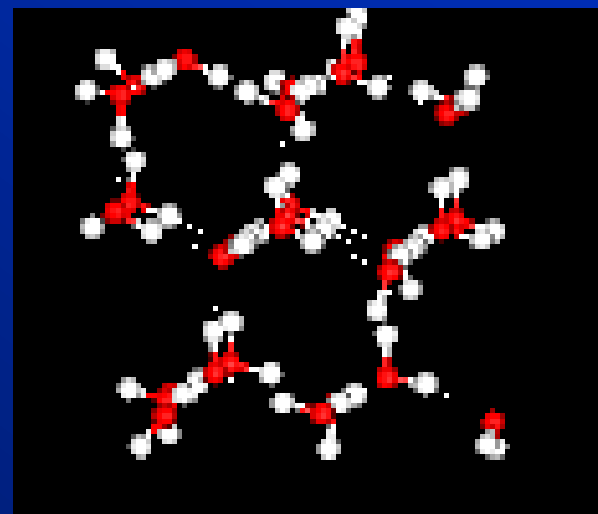
https://www.nyu.edu/pages/mathmol/textbook/water_dynamics.mpg

Estrutura da água

No estado líquido a estrutura é dinâmica.

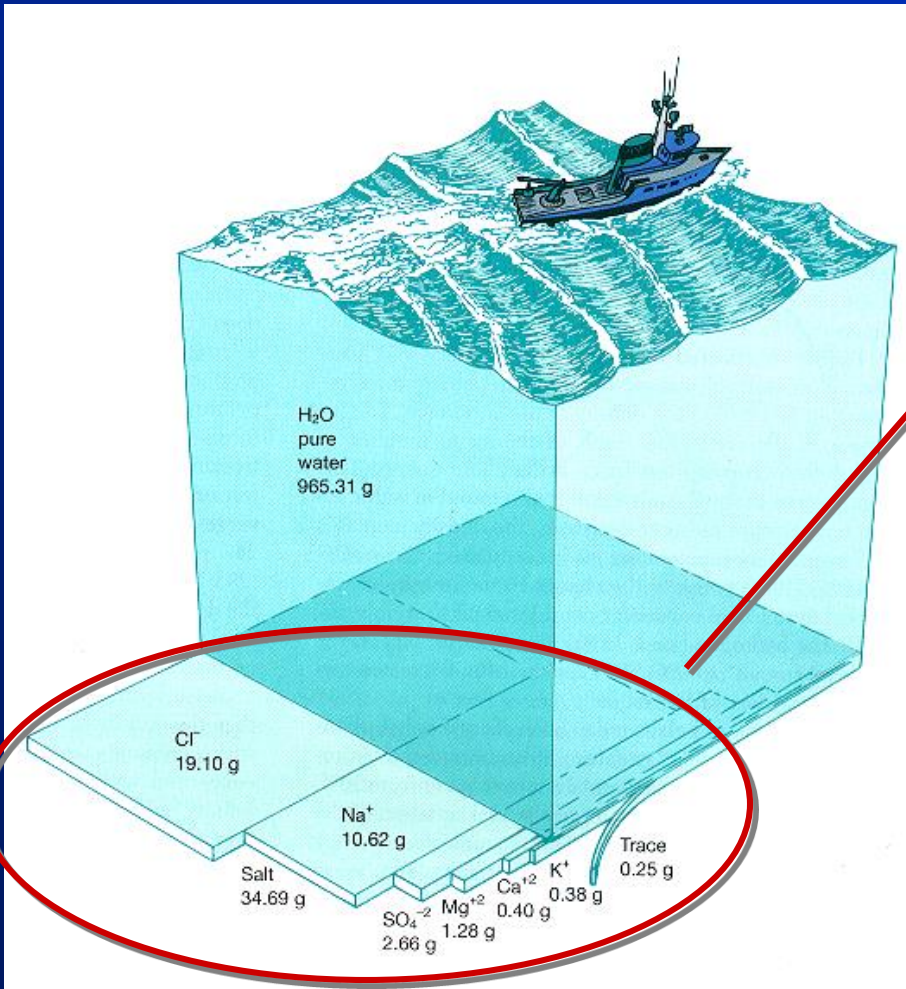
Suas moléculas alternam-se rapidamente entre estados estruturados e não estruturados. As ligações intermoleculares que faz com que seus “clusters” mantenham-se juntos e quebram e se formam **milhões de vezes a cada segundo.**

No gelo estas ligações persistem muito mais tempo, quebrando **uma vez por segundo**



Oceano como um sistema químico

A presença de íons afeta as propriedades da água do mar?



3,5 % mat. Dissolvidos

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

~99,36% do total

Oceano como um sistema químico

A presença desses íons afeta as propriedades da água do mar?

Vamos comparar algumas de suas propriedades

propriedades	água pura	Água do mar 35 ‰
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,002	1,024
Pressão de vapor (mmHg 20°C)	17,53	17,40
Tensão superficial (dyne/cm)	71,97	72,74
Viscosidade (milipoise)	8,90	9,02
Ponto de congelamento (°C)	0,00	-1,91
T° densidade máxima (°C)	3,98	-3,52
Condutividade ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	-	0,0532

mais significativas

Propriedades da água do mar

- Abaixamento do ponto de fusão

$$T_{\text{fusão}} (\text{°C}) = - 0,0137 - 0,051990 \cdot S - 0,0000722255 \cdot S^2 - 0,000758 \cdot Z$$

Z (m)	T (°C)
1	-1,87
10	-1,87
50	-1,90
100	-1,94
1000	-2,62

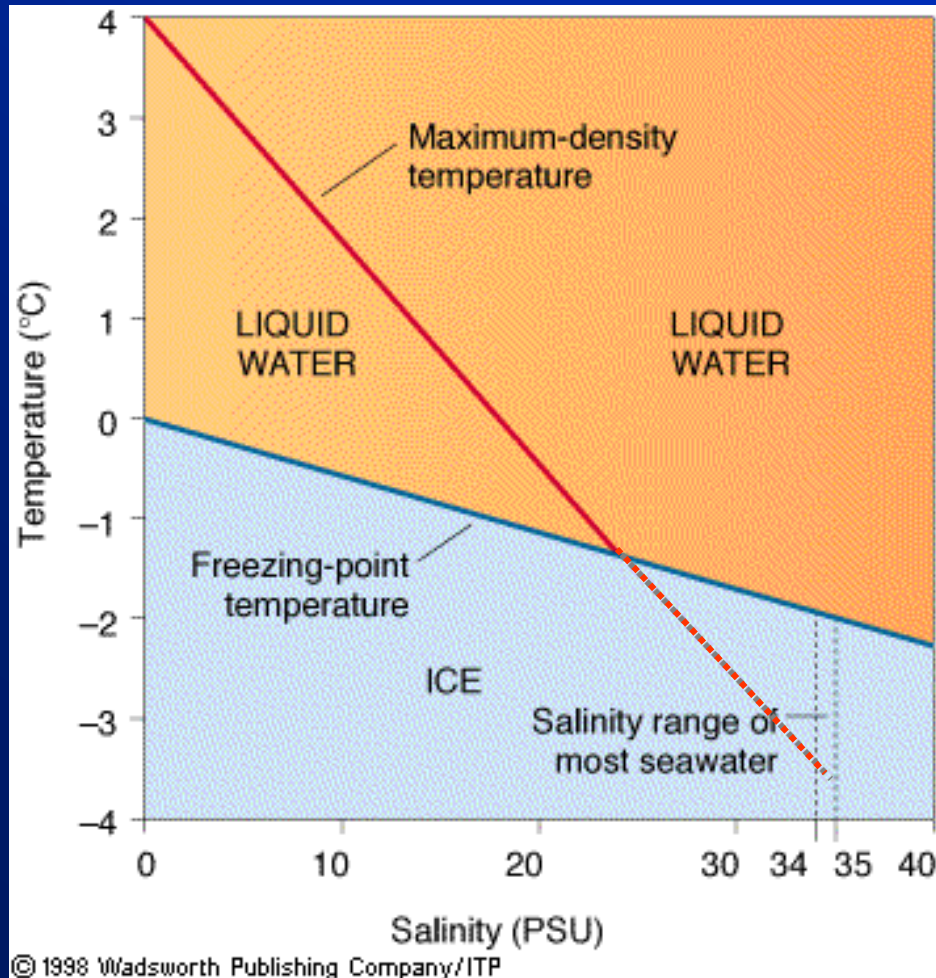
Onde:

S = salinidade

Z = profundidade

Propriedades da água do mar

- temperatura de densidade máxima da água do mar



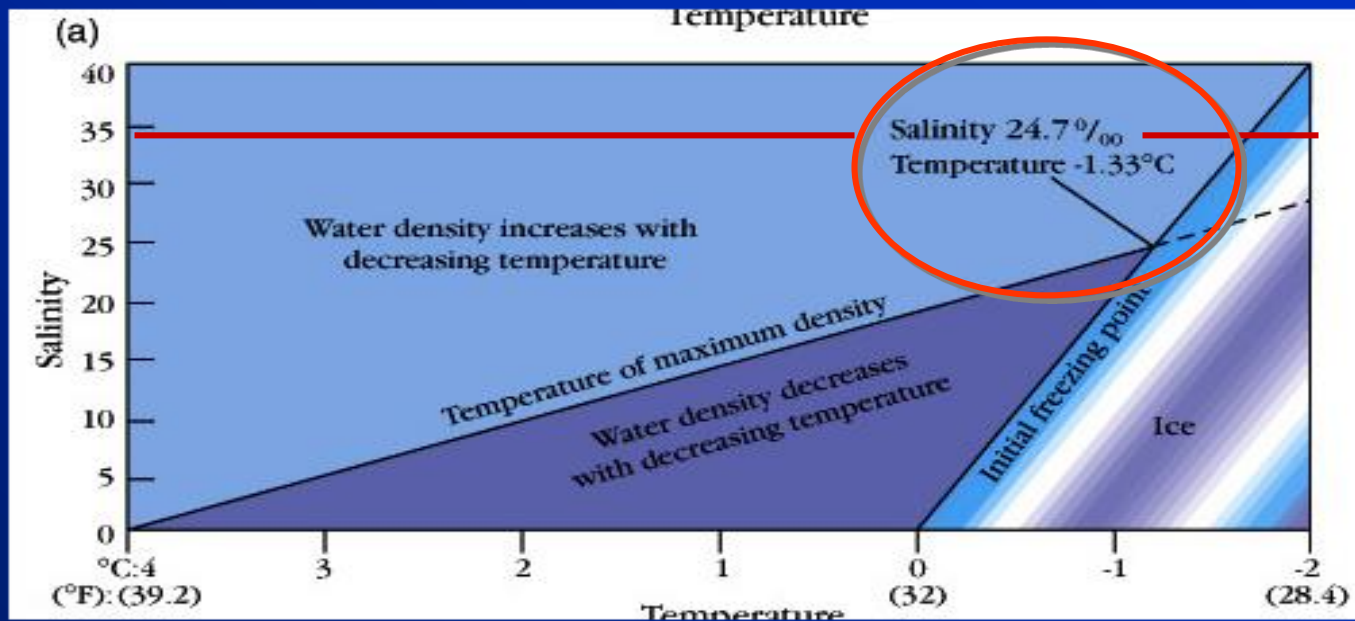
≠ água pura

Diminuí com a diminuição da Temp.

$S \uparrow \rightarrow T_{dmax} \downarrow \rightarrow T_{congelamento} \downarrow$

Adição de sal reduz a $T_{congelamento}$ pela inibição da formação hexagonal do gelo

Propriedades da água do mar



Como $S > 33$ para 99% água do mar →

água do mar (maior parte) nunca consegue congelar a $-1,5^{\circ}\text{C}$

- Alta capacidade calorífica e
- correntes oceânicas

$$S = 24,7 \rightarrow T_{\text{dmax}} = T_{\text{congelamento}} = -1,33^{\circ}\text{C}$$



Propriedades da água do mar



Em regiões polares?

Se a água do mar congelada é mais densa que o gelo de água pura, não deveria afundar???

Não

- a maioria dos sais é excluída do gelo e permanece na água não congelada
- Mar congelado a uma temperatura do ar de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($21\text{ }^{\circ}\text{F}$), a salinidade do gelo é de apenas $4\text{ }_{\text{‰}}$.

→ salinidade da água ↑ → T° congelamento ↓

- Camada de gelo é isolante

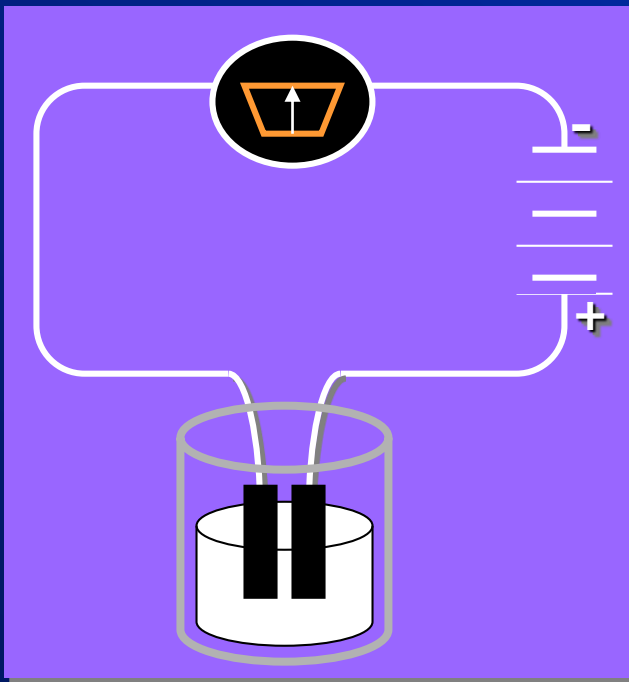


Propriedades da água do mar

- **condutividade**

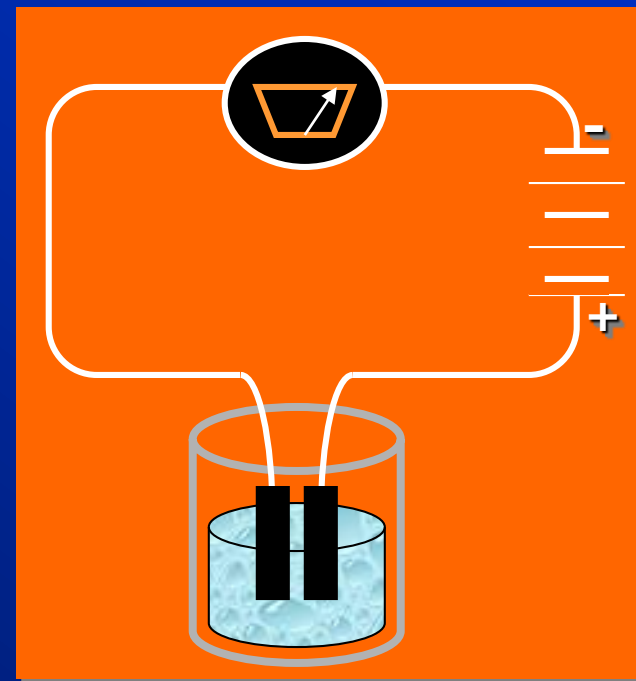
água pura

Não conduz eletricidade



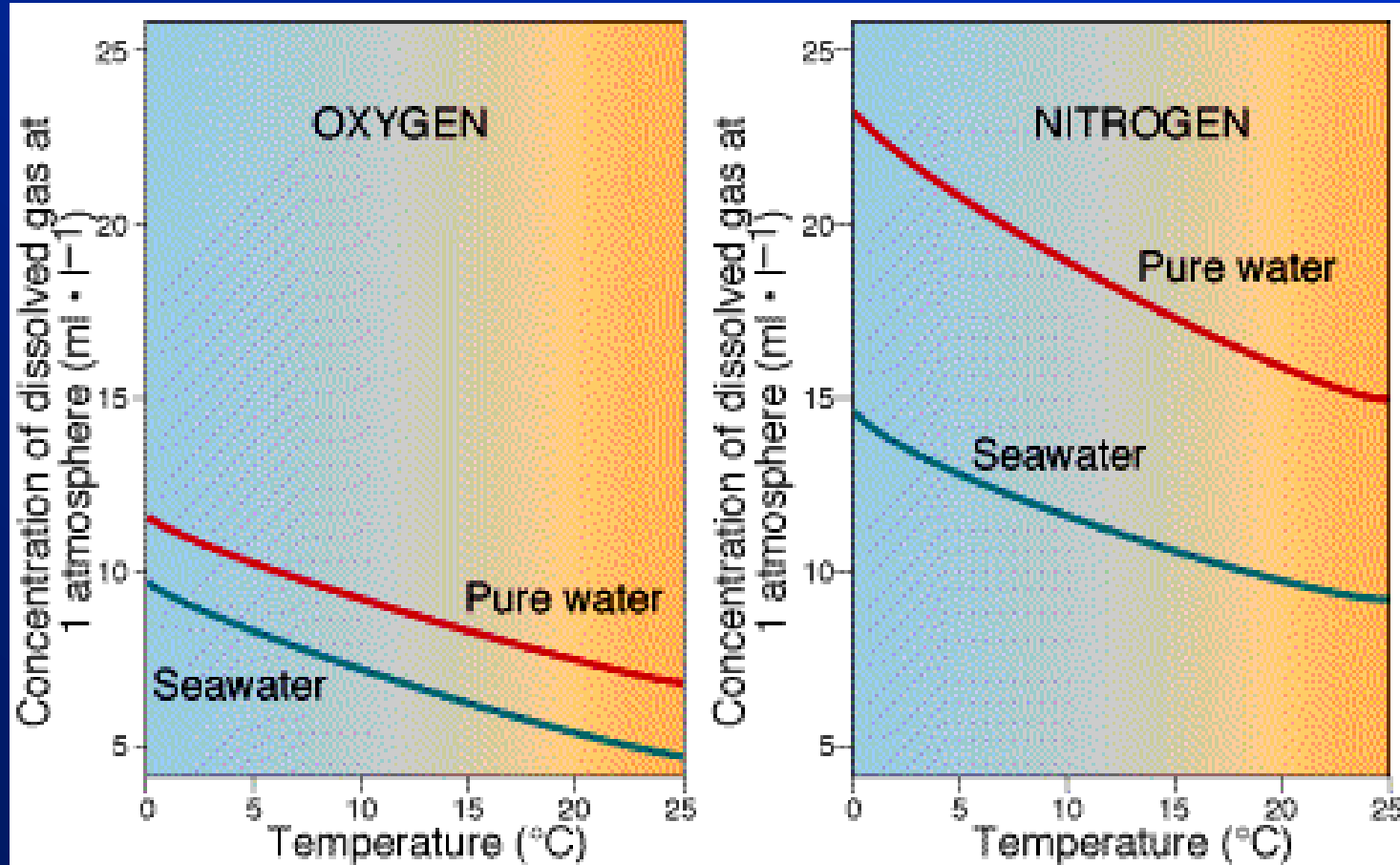
água do mar

conduz eletricidade



Propriedades da água do mar

- Diminui a solubilidade dos gases na água do mar

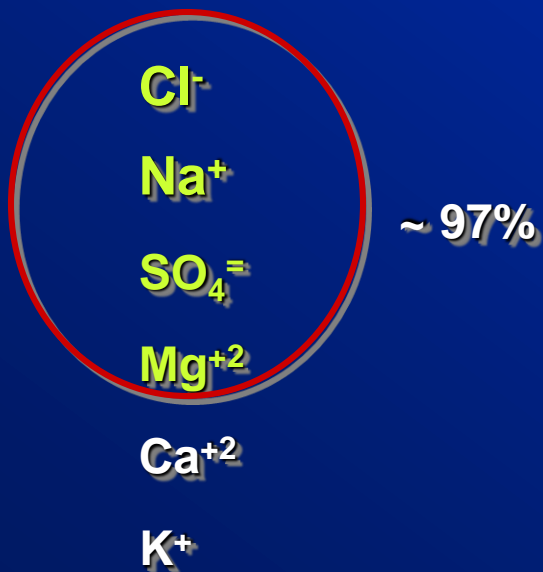


© 1998 Wadsworth Publishing Company/ITP

Oceano como um sistema químico

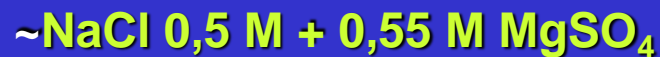
Até que ponto as propriedades físico-químicas da água do mar podem ser abordadas pela teoria clássica de soluções e termodinâmica???

3,5 % mat. Dissolvidos



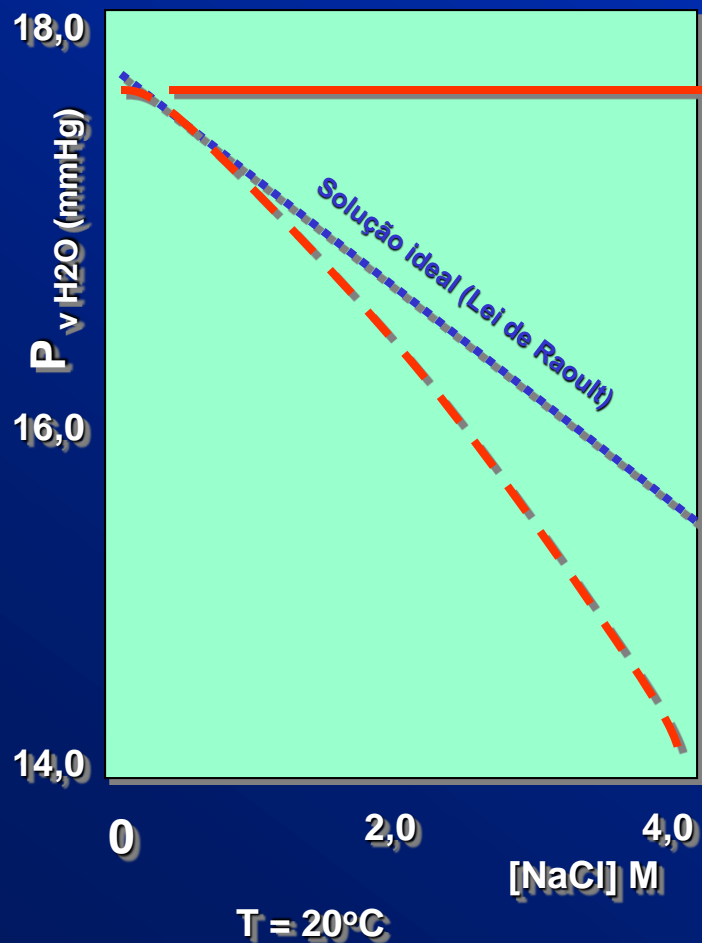
De modo simplificado podemos comparar a água do mar a uma solução de $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$

Calculando a molaridade da água do mar com base nestes dois sais teremos:



água do mar: uma solução ideal?

Comparando com uma solução de NaCl 0,5 M



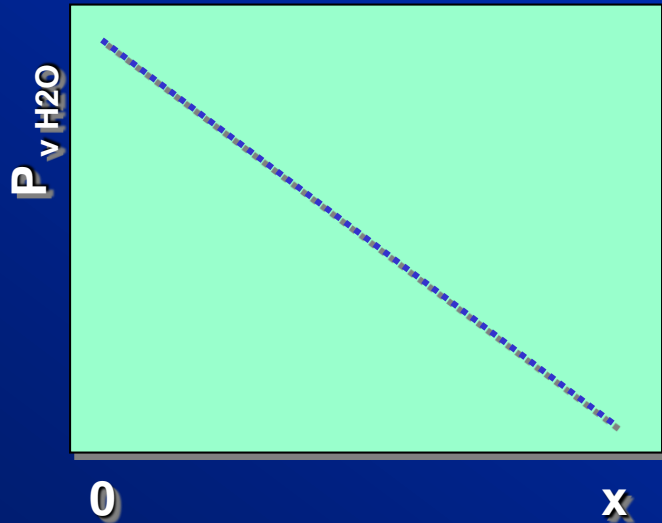
desvio pequeno ~ 0,4%
considerando NaCl 0,6 M
o desvio é menor

Desvio apreciável para
soluções mais concentradas



água do mar: uma solução ideal?

Solução ideal obedece à Lei de Raoult



“a pressão de vapor do solvente sobre uma solução é igual à pressão de vapor do solvente puro multiplicada pela fração molar do solvente na solução”

$$P = x \cdot P_0$$

onde:

P = pressão de vapor da solução

P_0 = pressão de vapor solvente puro (H_2O)

x = [soluto]

Ou seja: [soluto] \uparrow = $P_{\text{vapor solvente}}$ \downarrow

Solução diluída = solução ideal

[soluto] é tão baixa que não afeta às propriedades do solvente



água do mar: uma solução ideal?

Comparando as propriedades da água do mar com solução NaCl 0,6 M e água pura

propriedades	água pura	NaCl 0,6 M	Água do mar 35 ‰
Densidade (g.cm ⁻³)	1,002	1,022	1,024
Pressão de vapor (mmHg 20°C)	17,53	17,18	17,40
Tensão superficial (dyne/cm)	71,97	72,95	72,74
Viscosidade (milipoise)	8,90	9,41	9,02
Ponto de congelamento (°C)	0,00	-2,04	-1,91
T° densidade máxima (°C)	3,98	-	-3,52
Condutividade (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	-	0,0438	0,0532

água do mar: uma solução ideal?

Propriedades que dependem do solvente são mantidas?

propriedades	água pura	NaCl 0,6 M	Água do mar 35 ‰
Densidade (g.cm ⁻³)	1,002	1,022	1,024
Pressão de vapor (mmHg 20°C)	17,53	17,18	17,40
Tensão superficial (dyne/cm)	71,97	72,95	72,74
Viscosidade (milipoise)	8,90	9,41	9,02

Sim

E as propriedades que dependem do soluto?

propriedades	água pura	NaCl 0,6 M	Água do mar 35 ‰
Ponto de congelamento (°C)	0,00	-2,04	-1,91
T° densidade máxima (°C)	3,98	-	-3,52
Condutividade (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	-	0,0438	0,0532

Não

Água do mar não pode ser considerada uma solução ideal pois as interações iônicas são grandes (força iônica alta)

água do mar: um eletrólito simples?

Eletrólito → que forma solução condutora de eletricidade

Ex: HCl em água → $H^+ + Cl^-$ (conduz eletricidade)

NaCl em água → $Na^+ + Cl^-$ (conduz eletricidade)

Açúcar na água → açúcar hidratado (não conduz eletricidade)

A água do mar não é um eletrólito simples

mas uma complexa mistura de muitos elementos e compostos.

água do mar: um eletrólito simples e solução ideal?

Do ponto de vista físico-químico a água do mar não é um eletrólito simples nem uma solução ideal.

Água do mar é um eletrólito moderadamente concentrado e apresenta uma complexa mistura de elementos

