

Efeito Crioscópico: Experimentos Simples e Aspectos Atômico-Moleculares

Haroldo L. C. Barros e Welington F. Magalhães

Experimentos e discussões sobre aspectos atômico-moleculares envolvendo propriedades coligativas, voltados para o ensino médio, são pouco comuns. Este artigo descreve experimentos simples envolvendo o preparo de uma mistura refrigerante de gelo/NaCl e a construção de curvas de resfriamento para soluções de água/NaCl. Alguns dos objetivos foram evidenciar o efeito da relação entre as massas de NaCl e de gelo na diminuição da temperatura da mistura e verificar se há um valor limite para essa relação. Com relação às curvas de resfriamento, o objetivo foi investigar a correlação entre concentração e temperatura de congelamento. Foram feitas discussões sobre a natureza entrópica das propriedades coligativas e a interpretação atômico-molecular da diminuição da temperatura na mistura gelo/NaCl. Cálculos termodinâmicos, baseados nas etapas em que a formação da mistura refrigerante pode ser desdobrada, mostraram-se valiosos para a discussão, com os estudantes, das trocas de energia que ocorrem.

► mistura refrigerante gelo/NaCl, termodinâmica do efeito crioscópico, propriedades coligativas ◀

Recebido em 16/05/2012, aceito em 18/09/2012

Experimentos relacionados às propriedades coligativas são pouco comuns, principalmente aqueles voltados para o ensino médio. Um experimento que tem sido desenvolvido pelos autores é o preparo de uma mistura refrigerante de gelo e NaCl. Os estudantes participantes mostraram-se extremamente surpresos ante a rápida e enorme diminuição da temperatura – dependendo da proporção dos componentes, a temperatura da mistura pode cair de 0°C a -21,1°C em cerca de 40s.

Misturas refrigerantes, na forma de banhos aproximadamente fluidos, podem ser muito convenientes em laboratórios de pesquisa – por exemplo, quando se necessita conduzir uma reação em temperatura constante e abaixo de 0°C ou remover a umidade em linhas de vácuo – sem a necessidade de equipamentos sofisticados e caros.

Existe uma grande variedade dessas misturas (Gordon,

1972), que permitem manter temperaturas que variam de cerca de 0°C a -160°C. Há três tipos principais: aquelas obtidas pela adição de nitrogênio líquido ou de gelo seco a um solvente orgânico e as formadas pela adição de um sal inorgânico ao gelo. Uma mistura comum é a de gelo e cloreto de sódio, que atinge a temperatura de -21,1°C.

Alguns dos objetivos dos experimentos com a mistura gelo/NaCl foram investigar o efeito, na diminuição da temperatura do sistema, da variação da massa de NaCl para uma dada massa de gelo e determinar se existe um valor a partir do qual a adição de mais NaCl não provoca efeito ulterior.

Alguns dos objetivos dos experimentos com a mistura gelo/NaCl foram investigar o efeito, na diminuição da temperatura do sistema, da variação da massa de NaCl para uma dada massa de gelo e determinar se existe um valor a partir do qual a adição de mais NaCl não provoca efeito ulterior.

Seguindo-se aos estudos com a mistura refrigerante gelo/NaCl, foram feitos experimentos de resfriamento de soluções água/NaCl de diferentes concentrações, os quais mostraram claramente a relação entre concentração e diminuição da temperatura de congelamento da água e, do mesmo modo que os experimentos com a mistura refrigerante, evidenciaram a existência de um valor mínimo para essa temperatura.

Esse conjunto de experimentos propiciou também uma

A seção "Conceitos científicos em destaque" tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de Química.

oportunidade para a discussão da natureza entrópica das propriedades coligativas – no caso, do abaixamento da temperatura de fusão do gelo (ou da temperatura de congelamento da água líquida) – bem como das razões físicas subjacentes desse fenômeno.

Ademais, os experimentos da mistura refrigerante revelaram-se particularmente apropriados para a discussão contextualizada da termodinâmica no que se refere aos aspectos atômico-moleculares da energia interna de um sistema, o que permitiu abordar de modo mais eficaz conceitos que têm sido de difícil compreensão para os alunos do ensino médio.

Notou-se ainda que cálculos termodinâmicos, efetuados com base nas diferentes etapas em que o processo total da formação da mistura refrigerante pode ser desdobrado, mostraram-se valiosos para discutir as trocas energéticas que ocorrem nesse fenômeno.

A termodinâmica é a parte da físico-química que estuda as formas de transferência de energia entre um sistema e suas vizinhanças ou entre as partes do sistema durante uma mudança de estado do sistema. Por meio de seus quatro princípios, o princípio zero e o primeiro, segundo e terceiro princípios, ela nos permite compreender diversos fenômenos da natureza como as reações químicas e seus equilíbrios, os equilíbrios de fases e seus respectivos diagramas, assim como as propriedades coligativas. Esses dois últimos fenômenos serão abordados sucintamente neste artigo.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados são de fácil aquisição. A mistura refrigerante foi preparada em calorímetro de isopor descrito por Braathen et al. (2008), com isolamento melhorado por várias camadas de plástico-bolha. Usaram-se ainda balança, termômetro, sal de cozinha comercial, NaCl p.a., gelo e cronômetro.

Em um primeiro experimento, foram realizadas quatro adições sucessivas de 10g de NaCl¹ à mesma mistura de 100g de gelo triturado e 25g de água². Foram anotadas a temperatura inicial do sistema e as temperaturas em intervalos de tempo determinados, até o tempo máximo de 180s. Em um segundo experimento, esse procedimento foi repetido para adições sucessivas de 20g de NaCl, partindo-se também de 100g de gelo triturado e 25g de água. Finalmente, em um terceiro experimento, foi feita uma adição única de 41g de NaCl a 125g de gelo.

Para as curvas de resfriamento, foram preparadas, em tubos de ensaio, soluções de sal de cozinha em água de torneira e, excepcionalmente, para efeito de comparação, de NaCl p.a. em água destilada. Essas soluções, cujas concentrações variaram de 10,0% a 26,3% em massa, foram resfriadas, com agitação³, em um banho de etanol/gelo (temperatura: -25°C), contido em um recipiente de isopor. As temperaturas das soluções foram medidas a cada 10s e os valores anotados.

Resultados e discussões

Efeito da variação da massa de NaCl na temperatura mínima da mistura refrigerante

Resultados típicos para as quatro adições iniciais de NaCl encontram-se na Figura 1. Nota-se que houve rápida diminuição da temperatura nos segundos iniciais, que esta se estabilizou em cerca de três minutos e que há um valor limite da massa de NaCl além do qual a temperatura não diminui mais. As adições de 20g de NaCl mostraram resultados semelhantes, notando-se, entretanto, uma diminuição mais rápida das temperaturas. Na adição de alíquota única de NaCl ao gelo puro, a temperatura caiu a cerca de -21°C em aproximadamente 40s, permanecendo nesse valor por bastante tempo, não obstante a simplicidade do calorímetro.

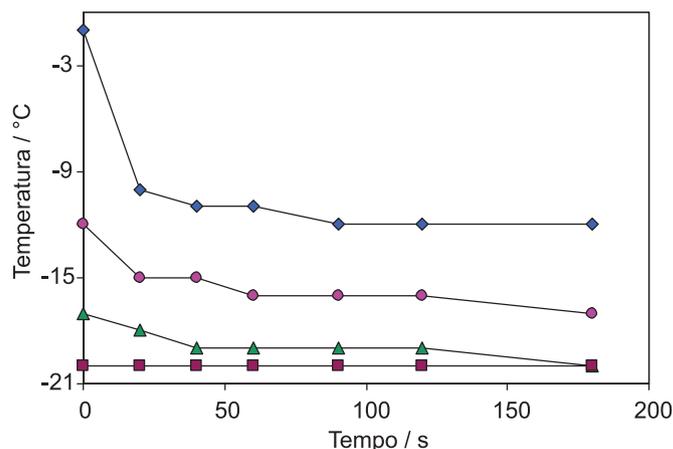


Figura 1. Adições sucessivas de 10g de NaCl à mesma mistura de 100g de gelo e 25g de água. ◆ 1ª adição, ● 2ª adição, ▲ 3ª adição, ■ 4ª adição.

Efeito da concentração de NaCl na temperatura de congelamento da água

Para se investigar a variação da temperatura de congelamento da água com a concentração de NaCl, foram preparadas soluções, cujas porcentagens em massa desse sal foram 10,1%, 14,7%, 18,9%, 20,8% e 23,3%. Essas misturas foram resfriadas, em um banho de gelo/etanol, desde a temperatura ambiente até cerca de -23°C, tendo sido anotadas, a cada 10s, as temperaturas da solução. Os resultados obtidos, muito semelhantes para o sal de cozinha comercial e para NaCl p.a., permitiram a construção de *curvas de resfriamento* (Figura 2). As curvas são para o produto comercial.

Para cada uma dessas curvas, a primeira mudança acentuada na inclinação é observada na temperatura em que o gelo começa a formar-se – ou seja, na temperatura de congelamento da água presente na respectiva solução – em que a solução e o gelo estão em equilíbrio (ver setas na Figura 2).

À medida que a água se solidifica, a solução fica progressivamente mais concentrada e a temperatura de congelamento da água diminui, até atingir o valor mínimo de aproximadamente -21°C, quando se nota uma segunda mudança acentuada na

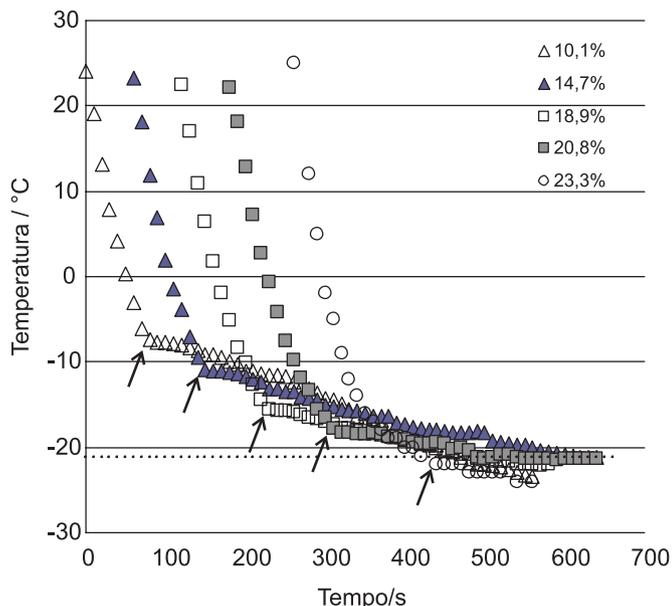


Figura 2. Curvas de resfriamento para soluções aquosas de NaCl de diferentes concentrações. A primeira leitura de temperatura foi sempre realizada 10s após cada mistura ter sido imersa no banho refrigerante de álcool-gelo. No gráfico, as curvas de resfriamento foram defasadas de 60s umas das outras para melhorar a visibilidade. As misturas contendo, respectivamente, 10,1%, 14,7%, 18,9%, 20,8% e 23,3% em massa de sal em gelo são representadas. A temperatura eutética é indicada pela linha pontilhada horizontal. As setas indicam a primeira inflexão das curvas de resfriamento. A curva de resfriamento da mistura de 23,3% em NaCl foi obtida em um dia diferente das demais, quando a temperatura ambiente era mais alta, por isso, a primeira leitura mostra uma temperatura mais alta que para as demais curvas de resfriamento.

inclinação da curva de resfriamento, que corresponde ao início da cristalização do NaCl(s) que se separa da solução. Continuando o resfriamento, a composição da solução e a temperatura permanecem constantes até que o sistema seja totalmente convertido nos dois sólidos. Somente após a total solidificação do sistema, a temperatura volta a diminuir.

Outro gráfico relevante pode ser derivado das curvas de resfriamento. Tomando-se as temperaturas de congelamento da água para cada uma das soluções apresentadas na Figura 2 e ainda a temperatura de congelamento da água pura, podem-se local essas temperaturas em função da concentração (Figura 3). A curva que se obtém mostra as temperaturas em que soluções de diferentes concentrações estão em equilíbrio com o gelo, ou seja, as temperaturas de congelamento de soluções de diferentes concentrações. O gráfico resultante deixa bastante claro o efeito do aumento da concentração na diminuição da temperatura de congelamento, isto é, quanto maior a concentração do soluto, maior a variação (abaixamento) da temperatura de fusão da água.

Uma discussão mais detalhada sobre o significado das Figuras 2 e 3

Como descrito, observou-se que, nos experimentos com

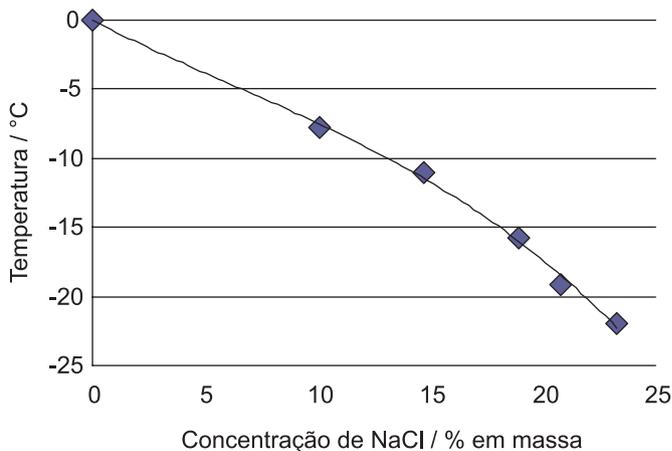


Figura 3. Variação da temperatura de congelamento da água com a concentração de NaCl na solução.

a mistura refrigerante gelo/NaCl, a temperatura atinge o valor mínimo de aproximadamente -21°C , o mesmo em que todas as curvas de resfriamento apresentaram uma mudança significativa em suas inclinações. Como esses fatos podem ser interpretados?

A temperatura mínima que a mistura gelo/NaCl atinge é denominada a *temperatura eutética* desse sistema. Uma *mistura eutética* é uma mistura de substâncias, com uma composição determinada, que se solidifica a uma temperatura menor – a *temperatura eutética* – do que quaisquer outras misturas das mesmas substâncias (Castellan, 1986). A mistura eutética gelo/NaCl tem temperatura de congelamento de $-21,1^{\circ}\text{C}$ e composição de 23,3% em massa de NaCl.

A primeira mudança acentuada na inclinação das curvas de resfriamento ocorre nas temperaturas de congelamento das respectivas soluções, quando os primeiros cristais de gelo começam a se formar. A segunda mudança acentuada na inclinação (ou a mudança única no caso da curva inferior – círculos sólidos – da Figura 2, para a solução de concentração 23,3%), ocorre na temperatura eutética: a solução saturada está em equilíbrio tanto com o gelo quanto com o NaCl(s) e este começa a se depositar também. Continuando-se o resfriamento, a composição da solução e a temperatura permanecem constantes até que o sistema seja totalmente convertido nos dois sólidos. A curva inferior na Figura 2 corresponde à concentração da mistura eutética. Ela atinge a temperatura eutética mais cedo que todas as demais misturas, permanecendo mais tempo nessa temperatura.

Exatamente essa invariância do sistema no ponto eutético é que permite que misturas eutéticas, como aquela contendo 23,3% de NaCl em massa, sejam usadas como misturas refrigerantes que mantêm uma temperatura constante – desde que preparadas em um recipiente termicamente isolado. Fosse perfeito o isolamento, a mistura permaneceria indefinidamente em equilíbrio na temperatura eutética. Como notado anteriormente, mesmo com o isolamento simples utilizado nesses experimentos, a temperatura permaneceu constante por um longo tempo.

As mudanças acentuadas de inclinação permitem também

que se construa o *diagrama de fase* para o sistema água/NaCl – a curva da Figura 3 faz parte desse diagrama, apresentado, por exemplo, nas obras de Castellan (1986) e de Atkins (2008).

Vale ressaltar que a temperatura eutética relatada na literatura, $-21,1^{\circ}\text{C}$, não pôde ser precisamente obtida nos experimentos realizados para este trabalho, devido principalmente a pouca sofisticação dos dispositivos usados. Deve, entretanto, ser acrescentado que os resultados semiquantitativos obtidos são perfeitamente apropriados para a discussão dos princípios envolvidos – e que o baixo custo dos dispositivos permite que esses experimentos sejam conduzidos em praticamente qualquer escola.

A natureza entrópica da diminuição da temperatura de fusão (t_f) do gelo

O gelo se funde porque sua t_f é diminuída em função dos vários efeitos termodinâmicos causados pela adição de NaCl, como será discutido ao longo desse trabalho. Esse fenômeno, como qualquer propriedade coligativa, é essencialmente entrópico, pouco afetado pela natureza química do soluto ou pela natureza das interações intermoleculares soluto-solvente, dependendo basicamente do número de partículas dissolvidas.

No sistema água líquida/gelo a 0°C , a rapidez com que o gelo se funde é igual àquela com que a água se congela, pois o sistema encontra-se em equilíbrio dinâmico. Esse equilíbrio é perturbado pela adição de qualquer soluto como, por exemplo, NaCl. Este se dissolve na água, diminuindo o número de moléculas de água na interface líquido/sólido, uma vez que os íons Na^+ e Cl^- ocupam algumas das posições em que estavam moléculas de água. Como esses íons não conseguem fazer parte da estrutura cristalina do gelo, resulta que a rapidez de congelação da água diminui, sem que seja alterada a rapidez de fusão do sólido. Mais gelo se funde do que água se congela e a temperatura do sistema diminui, o que causa uma concomitante redução na rapidez de congelação e na de fusão. No entanto, o decréscimo da rapidez de congelação é mais pronunciado, até que novo equilíbrio seja atingido em temperatura menor, quando os processos de congelação e de fusão voltam a ocorrer com a mesma rapidez. Esse mecanismo dinâmico, envolvendo uma competição entre um processo direto (congelação) e seu reverso (fusão), não deve ser interpretado como uma espécie de barreira física, impedindo que as moléculas de água migrem do estado líquido para o sólido. Trata-se, na verdade, de um fenômeno estatístico, uma vez que depende do número relativo de partículas na interface líquido-sólido.

Deve-se enfatizar que a diminuição observada na

temperatura de congelação não é determinada pelas interações soluto-solvente. A termodinâmica demonstra que, mesmo na ausência de qualquer tipo de interação soluto-solvente, nas chamadas soluções ideais, a presença do soluto reduz a temperatura de congelação do solvente. Tal redução resulta essencialmente da maior estabilidade da solução líquida, por ser esta mais desorganizada que o solvente puro. Essa desorganização é chamada de *entropia*. Assim, uma maior entropia gera uma maior estabilidade da solução, exigindo que o equilíbrio entre a solução líquida e o solvente sólido somente se estabeleça a uma temperatura mais baixa⁴. A maior entropia da solução é também res-

pensável por todas as outras propriedades coligativas como o aumento da temperatura de ebulição e a pressão osmótica. Essa independência das interações intermoleculares é também evidenciada pelo fato de a intensidade dos efeitos coligativos não dependerem da natureza química do soluto, mas apenas do número relativo de suas partículas na solução. Pelo discutido, fica evidenciado porque se afirmou que os fenômenos coligativos são de natureza entrópica.

Aspectos atômico-moleculares e o princípio da conservação da energia na diminuição da temperatura da mistura refrigerante

No processo de formação da mistura de gelo/NaCl, com seu simultâneo resfriamento, em um sistema isolado termicamente, a energia interna total do sistema não se altera. Entretanto, podem ser identificadas variações de energia interna que ocorrem em cada um de seus constituintes, as quais serão mais bem compreendidas se o processo total for considerado como o resultado de um conjunto de etapas. Podem ser distinguidas as seguintes: (I) fusão de parte do gelo a temperatura t constante; (II) dissolução de parte do NaCl a t constante e diminuições de temperatura (III) do gelo que não se fundiu; (IV) do NaCl que não se dissolveu; (V) da solução salina formada; e (VI) do calorímetro. Durante essas etapas, ocorrem trocas de energia entre os componentes do sistema ou a conversão de energia cinética em potencial, ou vice-versa, em um mesmo componente e/ou entre componentes. Entretanto, a energia interna do sistema como um todo é mantida constante, isto é, sua variação é nula, $\Delta E_{\text{sistema}} = 0$. Esse é essencialmente o primeiro princípio da termodinâmica ou o princípio da conservação da energia em sistemas isolados⁵. Vale recordar que essas etapas não ocorrem em uma ordem temporal como pode sugerir a numeração acima. A divisão do processo nessas etapas é didática e serve apenas para identificar diferentes processos que ocorrem simultaneamente e que envolvem diferentes quantidades de energia.

Essas etapas podem ser analisadas com mais detalhes à

Deve-se enfatizar que a diminuição observada na temperatura de congelação não é determinada pelas interações soluto-solvente. A termodinâmica demonstra que, mesmo na ausência de qualquer tipo de interação soluto-solvente, nas chamadas soluções ideais, a presença do soluto reduz a temperatura de congelação do solvente. Tal redução resulta essencialmente da maior estabilidade da solução líquida, por ser esta mais desorganizada que o solvente puro.

luz das considerações feitas em outro artigo (Barros, 2009). Considere-se inicialmente a etapa (I) – fusão de parte do gelo a temperatura constante. Nesse processo, são rompidas muitas ligações de hidrogênio – as principais responsáveis por manter as moléculas de água na fase sólida. Para que essa ruptura de ligações ocorra e o gelo se transforme em água líquida, o gelo deve absorver energia. Sendo $t = \text{constante}$, a energia cinética média de todas as partículas – do gelo e da água líquida – não se altera. A energia cinética média das moléculas de água, tanto na fase sólida como na fase líquida, é determinada pela temperatura em que se encontram, de tal modo que quanto maior a temperatura, maior a energia cinética média das moléculas do meio (Barros, 2009). Uma vez que, nessa etapa, ambas as fases estão na mesma temperatura, isto é, em equilíbrio térmico, suas moléculas devem possuir a mesma energia cinética média. Como nessa etapa isotérmica há absorção de energia, conclui-se que as partículas da água líquida que se formam têm maior energia potencial do que as do gelo.

Considere-se, agora, a etapa (II) – dissolução de parte do NaCl a temperatura constante. Nessa transformação, podem ser notados dois processos em que há absorção de energia e um em que há liberação. As absorções de energia ocorrem quando das rupturas, pelo menos parciais, das ligações iônicas no sal sólido e das ligações de hidrogênio na água líquida. A liberação de energia ocorre quando da formação das interações íon-dipolo no NaCl(aq).

Sabe-se que⁶ $\Delta_{\text{diss}} H(\text{NaCl}) > 0$, ou seja, mais energia é absorvida do que liberada nesse processo. Como não há variação da energia cinética das partículas ($t = \text{constante}$), conclui-se que a dissolução é acompanhada por aumento da energia potencial.

Considere-se, por fim, as diminuições de temperatura que ocorrem com os constituintes da mistura refrigerante e com o calorímetro. Elas implicam em diminuição da energia cinética média das partículas constituintes do gelo, do NaCl não dissolvido, da solução aquosa de NaCl e do calorímetro. É justamente a redução da energia cinética durante o resfriamento que permite o aumento da energia potencial de partes do sistema.

Pode-se, portanto, afirmar que parte da energia cinética da mistura refrigerante e do calorímetro foi convertida em energia potencial da água líquida e do cloreto de sódio aquoso.

Cálculos termodinâmicos e os conceitos de calor e capacidade térmica

De acordo com a literatura (Gordon, 1972), a mistura refrigerante gelo/NaCl pode ser convenientemente preparada pela adição de 33g de NaCl(s) a 100g de gelo bem triturado, seguida de vigorosa agitação. Parte do gelo funde-se e parte do NaCl dissolve-se na água líquida formada, dando origem

a uma solução saturada. Como essa mistura é feita em um frasco termicamente isolado (calorímetro), observa-se que rapidamente a sua temperatura cai a $-21,1^\circ\text{C}$.

Nesse experimento, podem ser distinguidos processos que ocorrem com absorção de energia e outros com liberação. Deve ser ressaltado que, em sistemas termicamente isolados, como o que está em discussão, não há troca de energia na forma de calor com a vizinhança, de modo que os termos *endotérmico* e *exotérmico* não se aplicam – a transformação é adiabática (Lima, 2008). Os processos que ocorrem com conversões entre formas de

energia e os símbolos para as respectivas variações desta são relacionados a seguir. Absorvem energia: (I) fusão de parte do gelo, $\Delta_{\text{fus}} E$; (II) dissolução de parte do NaCl, $\Delta_{\text{diss}} E$. Liberam energia os quatro resfriamentos: (III) gelo que não se funde, $\Delta_{\text{resf,gelo}} E$; (IV) NaCl que não se dissolve, $\Delta_{\text{resf,s}} E$; (V) solução aquosa de NaCl, $\Delta_{\text{resf,sol}} E$; (VI) calorímetro, $\Delta_{\text{resf,cal}} E$. Convém lembrar que os termos *absorção* ou *liberação* de energia são usados aqui para significar trocas ou conversões de energia entre *partes do sistema* e não com suas vizinhanças.

Cálculos termodinâmicos, a partir das massas das substâncias envolvidas, deveriam confirmar que, em módulo, a soma das energias perdidas por partes do sistema é igual à soma das energias ganhadas pelas partes restantes do sistema, conforme se espera do princípio da conservação da energia.

Tentou-se, para este trabalho, a determinação dessas massas. Entretanto, dificuldades experimentais impediram, até o momento, que se obtivessem resultados consistentes. Optou-se, então, por um enfoque teórico/prático: Qual é a massa de gelo que, no experimento, deve fundir-se para que a temperatura do sistema caia a $-21,1^\circ\text{C}$? Qual é a massa de NaCl que se dissolve?

Considerou-se a mistura de $m_s = 33\text{g}$ do sal NaCl a $t_s = 25^\circ\text{C}$ e $m_g = 100\text{g}$ de gelo a $t_g = 0^\circ\text{C}$, em um calorímetro com capacidade térmica⁷ de $C_{\text{cal}} = 16,3 \text{ cal}/^\circ\text{C}$. A capacidade térmica do calorímetro depende de suas características construtivas, tais como material, tamanho, espessura das paredes etc. Seu valor não é encontrado na literatura (artigos, livros etc.) e deve ser obtida experimentalmente (ver a seção *Determinação da constante calorimétrica* em Braathen [2008]) para o calorímetro usado no experimento⁸.

Consideremos $m_{g,\text{fus}}$ a massa de gelo que sofre fusão e $m_{s,\text{dis}}$ a massa do sal que se dissolve. Para cada uma das etapas I a VI discutidas anteriormente, pode-se escrever uma equação relacionando as energias envolvidas com as massas de gelo que se funde e de sal que se dissolve, assim como com as variações de temperaturas que ocorrem no experimento: (I) Fusão de parte do gelo na temperatura t_g :

$$\Delta_{\text{fus,g}} E = \Delta_{\text{fus,g}} H \times m_{g,\text{fus}} \quad (1)$$

(II) Dissolução de parte do sal NaCl na temperatura t_g :

$$\Delta_{\text{dis,s}} E = \Delta_{\text{dis,s}} H \times m_{s,\text{dis}} \quad (2)$$

A energia cinética média das moléculas de água, tanto na fase sólida como na fase líquida, é determinada pela temperatura em que se encontram, de tal modo que quanto maior a temperatura, maior a energia cinética média das moléculas do meio (Barros, 2009).

(III) Resfriamento do gelo que não se funde da temperatura t_g à temperatura t_{eut} :

$$\Delta_{resf,g} E = c_g \times (m_g - m_{g,fus}) \times (t_{eut} - t_g) = c_g \times (m_g - m_{g,fus}) \times \Delta t_g \quad (3)$$

(IV) Resfriamento do sal que não se dissolve da temperatura t_g à temperatura t_{eut} :

$$\Delta_{resf,s} E = c_s \times (m_s - m_{s,diss}) \times (t_{eut} - t_s) = c_s \times (m_s - m_{s,diss}) \times \Delta t_s \quad (4)$$

(V) Resfriamento da solução de sal em água da temperatura t_g à temperatura t_{eut} :

$$\Delta_{resf,sol} E = c_{sol} \times (m_{g,fus} + m_{s,diss}) \times (t_{eut} - t_g) = c_{sol} \times (m_{g,fus} + m_{s,diss}) \times \Delta t_g \quad (5)$$

(VI) Resfriamento do calorímetro da temperatura t_g à temperatura t_{eut} :

$$\Delta_{resf,cal} E = C_{cal} \times (t_{eut} - t_g) = C_{cal} \times \Delta t_g \quad (6)$$

Na solução saturada, formada pela água do gelo que se fundiu e pelo sal dissolvido nessa água, a fração em massa do sal é:

$$f_m = \frac{m_{s,diss}}{m_{g,fus} + m_{s,diss}} \quad (7)$$

Rearranjando a Equação 7, obtemos:

$$m_{s,diss} = \frac{f_m}{1 - f_m} m_{g,fus} = \chi m_{g,fus} \quad (8a)$$

Onde

$$\chi \equiv \frac{f_m}{1 - f_m} \quad (8b)$$

A conservação da energia do sistema exige:

$$\Delta_{fus,g} E + \Delta_{dis,s} E + \Delta_{resf,g} E + \Delta_{resf,s} E + \Delta_{resf,sol} E + \Delta_{resf,cal} E = \Delta E_{sistema} = 0 \quad (9)$$

Inserindo as Equações 1 a 6 e a 8a na 9, obtém-se, após manipulações algébricas:

$$m_{g,fus} = - \frac{(c_g m_g + C_{cal}) \Delta t_g + c_s m_s \Delta t_s}{\Delta_{fus,g} H + \chi \Delta_{dis,s} H + [(1 + \chi) c_{sol} - c_g] \Delta t_g - \chi c_s \Delta t_s} \quad (10)$$

Na solução saturada de NaCl no ponto eutético, a porcentagem em massa desse sal é 23,3% (Castellan, 1986), logo $f_m = 0,233$ e $\chi = 0,304$. Os valores das demais propriedades calorimétricas que aparecem na Equação 10 foram obtidos da literatura:

Entalpia de fusão do gelo:

$$\Delta_{fus,g} H = 79,71 \text{ cal/g} = 6,008 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Atkins, 2008)}$$

Entalpia de dissolução do NaCl:

$$\Delta_{dis,s} H = 20 \text{ cal/g} = 4,9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Leal Ferreira, 1999)}$$

Capacidade térmica específica⁷ do NaCl(s):

$$c_s = 0,2065 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1} = 50,50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (Atkins, 2008)}$$

Capacidade térmica específica do gelo:

$$c_g = 0,49 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1} = 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (CRC, 1976)}$$

Capacidade térmica específica da solução saturada de NaCl: $c_{sol} = 0,79 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1} = 3,3 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (Engineering ToolBox, 2008)

Capacidade térmica do calorímetro:

$$C_{cal} = 16,3 \text{ cal/}^\circ\text{C} = 68,2 \text{ J K}^{-1} \text{ (medida experimentalmente pelos autores}^8\text{)}$$

Deve-se notar a diferença do símbolo para capacidade térmica específica – um c minúsculo – e para capacidade térmica de um corpo inteiro – um C maiúsculo. A relação entre a

capacidade térmica de um corpo de massa m e sua capacidade térmica específica é: $C = c \times m$. Inserindo os valores acima na Equação 10 e seu resultado na Equação 8a obtém-se a massa do gelo que se fundiu e a do sal que se dissolveu:

$$m_{g,fus} = 21,89 \text{ g e } m_{s,diss} = 6,66 \text{ g (23,3\% em sal)}$$

Com esses valores e as Equações 1 a 6, podem-se obter as contribuições de cada processo e seu percentual relativamente a 1878,1 cal, o total de energia trocada:

$$(I) \Delta_{fus,g} E = 1744,9 \text{ cal (92,9\%)}$$

$$(II) \Delta_{dis,s} E = 133,2 \text{ cal (7,1\%)}$$

$$(III) \Delta_{resf,g} E = -807,6 \text{ cal (43,0\%)}$$

$$(IV) \Delta_{resf,s} E = -250,7 \text{ cal (13,3\%)}$$

$$(V) \Delta_{resf,sol} E = -475,9 \text{ cal (25,3\%)}$$

$$(VI) \Delta_{resf,cal} E = -343,9 \text{ cal (18,3\%)}$$

Assim, a absorção de energia necessária à fusão do gelo é a principal responsável pelo resfriamento da mistura e, de longe, a maior parcela entre todas. É fácil verificar, por meio dos valores acima, que a soma das variações de energias positivas é igual à soma das negativas, conforme pressuposto.

Considerações finais

A partir desse experimento, percebeu-se maior participação dos alunos na elaboração de explicações para o efeito crioscópico e para a diminuição de temperatura da mistura, bem como para a relação entre a queda de temperatura e as variações de energia interna das partículas constituintes de um sistema.

Quanto aos cálculos calorimétricos, mesmo tendo sido ignoradas as variações da solubilidade e das capacidades térmicas com a temperatura, os resultados obtidos foram razoáveis e o objetivo didático foi atingido.

O envolvimento dos alunos que fizeram o experimento foi maior do que o observado em anos anteriores, quando a discussão desses tópicos era feita de forma não contextualizada. Este trabalho ilustra a importância desse tipo de abordagem para a discussão de conceitos químicos.

Notas

1 A não ser quando expressamente notado, quando se referir a NaCl neste trabalho, o produto usado nos experimentos foi sal de cozinha comercial.

2 Deste ponto em diante, a palavra água significará água líquida.

3 Foi utilizada, para agitar a solução dentro do tubo de ensaio, uma haste de arame, da qual a extremidade inferior foi conformada em uma circunferência, cujo plano era perpendicular à haste. O termômetro foi posicionado paralelo à haste do arame e passado por dentro da circunferência.

4 Se fossem usadas, em vez de NaCl, quantidades iguais, em mol, de um soluto como o CaCl_2 , a entropia do sistema seria ainda maior, uma vez que esse composto, ao dissolver-se, fornece três partículas à solução, enquanto o NaCl, apenas duas. Esse efeito entrópico seria evidenciado pelo alcance de temperaturas de equilíbrio ainda menores que

aquelas observadas nos experimentos descritos.

5 O sistema constituído de um banho refrigerante como o discutido no presente trabalho não é um sistema isolado, pois ele não é isolado mecanicamente, mas somente termicamente. No entanto, a sua troca de energia mecânica (trabalho de expansão/compressão envolvendo a pressão atmosférica nas vizinhanças) é desprezível e o sistema pode ser considerado aproximadamente como um sistema isolado.

6 Embora ainda pouco usada, optou-se pela notação recomendada pela IUPAC (seção 2.11.1, 2005) como, por exemplo, $\Delta_{\text{diss}} H$ em vez de ΔH_{diss} .

7 No ensino médio, em vez de *capacidade térmica* e *capacidade térmica específica*, respectivamente, os termos capacidade calorífica e calor específico (ou calor latente) são frequentemente usados. Esses termos deveriam ser abolidos, uma vez que podem sugerir que os sistemas possuem ou armazenam calor, o que não é correto (Barros [2009] e referências ali citadas). Em processos realizados a pressão constante, como os dos experimentos deste trabalho, o calor envolvido é numericamente igual à variação de entalpia do sistema (Lima, 2008). Quando um sistema absorve calor a pressão constante, aumentando sua temperatura e sua entalpia, ele não está guardando calor, mas energia térmica, aumentando a energia cinética média do movimento caótico de suas entidades elementares.

8 Para determinar experimentalmente a capacidade térmica do calorímetro, C_{cal} , utilizado no experimento, coloque em seu interior um volume, V , de água fria (da geladeira

ou de bebedouro ou de uma mistura de água e gelo), cuja capacidade térmica específica e massa específica aproximadas são, respectivamente, $c_{\text{ag}} \cong 1 \text{ cal/g}$ e $\rho_{\text{ag}} \cong 1 \text{ g/cm}^3$. Meça sua temperatura, t_{if} . Em seguida, adicione à água fria o mesmo volume V de água quente (à temperatura ambiente, por exemplo), cuja temperatura t_{iq} tenha sido previamente medida. Após a mistura das duas águas, meça a temperatura da mistura a cada 20 s até que esta se estabilize em uma temperatura final, t_f . O volume total $2V$ de água misturada deve ser próximo ao volume ocupado pela mistura refrigerante do experimento no texto do artigo. A capacidade térmica do calorímetro será:

$$C_{\text{cal}} = - \frac{c_{\text{ag}} \rho_{\text{ag}} V (2t_f - t_{\text{if}} - t_{\text{iq}})}{t_f - t_{\text{if}}}$$

A demonstração dessa equação é um simples e belo exercício de raciocínio termodinâmico para se apresentar em sala de aula ou no laboratório da aula prática.

Haroldo Lúcio de Castro Barros (haroldo@coltec.ufmg.br), graduado em Engenharia Química pela UFMG, mestre em Química pela Purdue University (EUA), doutor em Química pela Tulane University (EUA), pós-doutor na área de Educação em Química no King's College, London University (Inglaterra), é professor associado do Colégio Técnico da Escola de Educação Básica e Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais (Coltec/UFMG). Belo Horizonte, MG – BR. **Wellington Ferreira de Magalhães** (welmag@ufmg.br), técnico em Química pelo Colégio Técnico da UFMG, graduado e mestre em Química pela UFMG, doutor em Química Nuclear pela Université de Strasbourg I (França), é professor associado do Setor de Físico-Química da UFMG, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química. Belo Horizonte, MG – BR.

Referências

ATKINS, P. e de PAULA, J. *Físico-química*. V. 1. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BARROS, H.L.C. Processos endotérmicos e exotérmicos: uma visão atômico-molecular. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 4, p. 241-245, 2009.

BRAATHEN, P.C. et al. Entalpia de decomposição do peróxido de hidrogênio: uma experiência simples de calorimetria com material de baixo custo e fácil aquisição. *Química Nova na Escola*, n. 29, p. 42-44, 2008.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CRC. *Handbook of chemistry and physics*. 57. ed. Cleveland: CRC Press, 1976.

ENGINEERING TOOLBOX. *Sodium chloride – water*. Disponível em http://www.engineeringtoolbox.com/sodium-chloride-water-d_1187.html. Acessado em 02 maio 2011.

GORDON, A.J. e Ford R.A. *The chemist's companion*. New York: Wiley, 1972.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. 3. ed. Research Triangle Park: IUPAC, 2005.

LEAL FERREIRA, G.F. Sobre misturas refrigerantes. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21 n. 2, p. 238-241, 1999 e idem., v. 21 n. 4, p. 561.

LIMA, M.E.C.C.; DAVID, M.A. e MAGALHÃES, W.F. Ensinar ciências por investigação: um desafio para os formadores. *Química Nova na Escola*, n. 29, p. 24-29, 2008.

Para saber mais

ATKINS, P. *Físico-química – fundamentos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

MOORE, W.J. *Physical chemistry*. 5. ed. Londres: Longman, 1972.

DOSSAT, R.J. *Princípios de refrigeração*. São Paulo: Hemus, 2004. Disponível em: http://www.refrigeracao.net/livros/Termodynamica_problemas.htm. Acessado em 09 maio 2011. Seção 11.35 Salmouras.

Abstract: *Cryoscopic Effect: Simple Experiments and Molecular Aspects.* Experiments and discussions on colligative properties, high school level, are relatively uncommon. This paper describes a simple preparation of ice/NaCl cooling mixture and the construction of cooling curves for water/NaCl solutions. Some of the objectives of the experiments were to ascertain the effect of the relative amounts of NaCl and ice on the temperature lowering of the mixture and whether there is a limiting value for this relation. Concerning the cooling of the solutions, the objective was to investigate the correlation between concentration and freezing-point depression. Discussions were carried out on the entropic nature of the colligative properties and the molecular interpretation of the temperature drop of the ice/NaCl mixture. Thermodynamic calculations, based on the steps into which the forming of the cooling mixture can be thought of, proved to be valuable to the discussions with the students on the energy changes taking place.

Keywords: ice/NaCl cooling mixture, thermodynamics of the cryoscopic effect, colligative properties.