

Sobre Misturas Refrigerantes

On freezin mixtures

G.F. Leal Ferreira

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Instituto de Física de São Carlos-USP

C.P. 369, 13 560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 7 de Julho, 1998

O interessante sistema termodinamico conhecido sob o nome de mistura refrigerante é analisado semi-quantitativamente, partindo-se do ponto de vista de que é a tendência do sal em se dissolver na água no limite de sua solubilidade a força diretora do processo. Alguns cálculos são realizados, inclusive o do aumento da razão de crescimento da entropia em função da quantidade de sal dissolvido e da temperatura, imaginando-se para isto um processo quase-estático. Aproveita-se a oportunidade para se criticar o termo 'potencial químico' no ensino de Termodinâmica, defendendo-se o ponto de vista de que mais apropriado seria o de 'potencial físico-químico'.

The quite interesting thermodynamical system known under the name of freezing mixture is analysed semi-quantitatively under the assumption that it is the tendency of the salt to dissolve itself to the limit of its solubility the driving force of the process. A few calculations are carried out, including one in which the rate of increase of the entropy as a function of the concentration of dissolved salt and the temperature is found imagining for this purpose a convenient quasi-stationary process. We take the opportunity of criticizing the term 'chemical potential' in the teaching of Thermodynamics, proposing instead the more adequate denomination of 'physical-chemical potential'.

I Introdução

O comportamento das misturas refrigerantes, desde o momento do contacto entre o gelo e o sal a 0°C , é bastante surpreendente. O sal funde a água para se dissolver, roubando calor do frio gelo (e de si próprio). Como consequência, sendo o sistema isolado, a temperatura cai até a temperatura eutética, determinada pelo ponto eutético em que se cruzam a curva de solubilidade e a do abaixamento do ponto de fusão em termos da composição do sistema (ver Fig. 1 adiante). Trata-se de um processo irreversível, que se desenrola a energia constante e movido pelo crescimento da entropia devido à dissolução. O processo pode ser imaginado realizando-se quasi-esticamente, isto é, de forma a que a temperatura fosse uniforme no sistema, mas mesmo assim não perderia o status de irreversível. É interessante notar que a energia térmica é usada para realizar trabalho interno ao fundir o gelo e para realizar a dissolução. De fato, a dissolução de sais inorgânicos em água é, em geral, endotérmica, isto é, ela se dá absorvendo calor das vizinhanças, do gelo no presente caso.

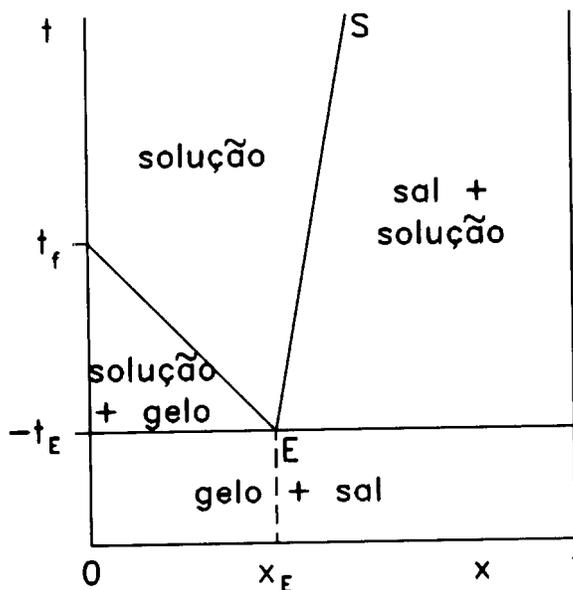


Figura 1. Diagrama de fase do sistema gelo + sal + solução salina [1]. t designa temperatura e x a fração ponderal de sal.

Neste artigo procuraremos analisar semi-quantitativamente o processo de atingimento da temperatura eutética na mistura gelo-sal. Da mesma forma

procuraremos achar e comparar o potencial químico do gelo e da água da solução na temperatura eutética bem como estudaremos o aumento de entropia no processo imaginado como quase-estático. Brevemente argumentaremos que a expressão ‘potencial químico’, apesar de consagrada, é bastante inapropriada, devendo antes denominar-se ‘potencial físico-químico’.

II A Mistura Eutética

O diagrama de fase do sistema de dois componentes, água e sal, em função da temperatura e da concentração de sal (para pressão constante), está mostrado esquematicamente na Fig 1 [1]. Nele t_f é a temperatura de fusão, $\approx 0^\circ\text{C}$, $-t_E$, a temperatura eutética, x a fração ponderal sal/sal+água, e x_E a concentração eutética. SE é a curva de solubilidade, quase vertical, t_fE é a curva de abaixamento do ponto de fusão, e a horizontal $-t_E$ a região eutética. As regiões de coexistência de duas fases estão indicadas: acima de $-t_E$, e à direita de SE, sal+solução, à esquerda de SE, solução monofásica, no interior do triângulo $t_f t_E E$, gelo+solução e finalmente abaixo da horizontal $-t_E$, gelo+sal. Na horizontal t_E as três fases coexistem, a solução na concentração eutética x_E e gelo e sal em qualquer concentração.

Quando o sal é NaCl, a concentração eutética ponderal é $\approx 0,20$ e a temperatura eutética $t_E \approx -20^\circ\text{C}$.

III Misturando gelo e sal

Vamos procurar responder à pergunta: qual a massa mínima de sal, m_s que deve ser misturada a m_g gramas de gelo para se atingir a temperatura eutética?

Como dito na Introdução, vemos o processo como provocado pela necessidade da dissolução do sal na água. Ora, 1 g de NaCl se dissolve em cerca de 2,5 g de água, que vamos supor independente da temperatura. Isto exige como se sabe, $2,5 \times 80$ cal e mais 20 cal devido a ser endotérmica a dissolução. Portanto, a massa m_s de sal exigirá a quantidade de calor, $q_1 = (2,5 \times 80 + 20)m_s$ para sua dissolução. De onde tirar toda esta energia? Da energia térmica armazenada, que se comporta como reservatório de calor para a realização do trabalho interno necessário à fusão; do que resultará a queda de temperatura do sistema, de t_f a $-t_E$ quando a temperatura eutética é alcançada. Vamos achar a energia ou a quantidade de calor q_2 que se deveria fornecer ao sistema gelo + solução a $-t_E$ para que ele atinja a temperatura inicial $t_f = 0^\circ\text{C}$. Ela será q_2 dado por

$$q_2 = (m_g, -2,5m_s)c_{pg}t_E + (2,5m_s + m_s)c_{ps}t_E \quad (1)$$

onde c_{pg} é o calor específico do gelo ($\approx 0,5\text{cal} / \text{g}^\circ\text{C}$) e c_{ps} o calor específico da solução, que tomaremos como $\approx 1\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$. Na Eq.1 já usamos o fato de que cada m_s funde $2,5m_s$ de gelo e supuzemos a curva de solubilidade vertical. Igualando q_1 e q_2 tira-se para m_g

$$m_s = \frac{0,5t_E}{220 - 2,25t_E}m_g \quad (2)$$

Com $t_E = 20^\circ\text{C}$ temos $m_s = 0,057m_g$. Se quantidade superior de sal for usada, um pouco mais de gelo se funde, devido a pequena energia térmica extra disponível, mas, essencialmente, o excesso de sal aparecerá no sistema eutético final composto de solução eutética + gelo e sal à temperatura eutética. essencialmente, o excesso de sal aparecerá no sistema eutético final composto de solução eutética + gelo e sal à temperatura eutética.

IV O Potencial químico ou físico-químico da água

Já foi mencionado que achamos inadequado o termo potencial químico. Isto porque no estudo da maioria dos processos em que o mesmo é empregado não há propriamente transformação química envolvida, antes são transformações físicas, como evaporação, fusão ou como aquela que estamos considerando aqui. Por isto será mais adequado chamá-lo de potencial físico químico (p.f-q) para realçar a sua dependência com grandezas físicas como temperatura, e pressão. Achamos que a denominação inadequada pode causar bloqueio do raciocínio do estudante e mistificar o conceito. Por questão de coerência empregaremos a denominação proposta no que segue.

Vamos agora estimar o p.f-q do gelo e da água na solução, ambos a $-t_E$. Usaremos agora grandezas molares e lembramos que a massa molecular do NaCl é $\approx 58,5$ e a da água ≈ 18 . Como nossa referência é o estado de ambos a 0°C , devemos calcular a variação do p.f-q de ambos até $-t_E$, para ulterior comparação. Sendo μ o p.f-q, tem-se, em geral, que a pressão e número de moles constantes [2]

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s \quad (3)$$

sendo s a entropia molar. Por sua vez nas mesmas condições,

$$T \frac{\partial s}{\partial T} = C_p \quad (4)$$

sendo C_p o calor específico molar a pressão constante e T a temperatura absoluta. Integrando a Eq.4, com C_p

constante, de T_f (temperatura absoluta correspondente a t_f) a T , temos

$$s(T) = s(T_f) + C_p \ln \frac{T}{T_f}. \quad (5)$$

Voltando à Eq.3 com este valor de $s(T)$ e integrando de novo de T_f a T

$$\mu(T) = \mu(T_f) - (T - T_f)s(T_f) - C_p \left(\ln \frac{T}{T_f} - T + T_f \right). \quad (6)$$

Teremos então para o gelo, usando-se o índice g ,

$$\mu_g(T) = \mu_g(T_f) - (T - T_f)s_g(T_f) - C_{pg} \left(\ln \frac{T}{T_f} - T + T_f \right). \quad (7)$$

Para a água, além do termo com a estrutura da Eq.6, munido com índice a , temos de considerar também a perda de p.f-q devido à dissolução e dado por $RT \ln x_a$, sendo x_a a sua fração molar na solução. Como 2,5g de água dissolvem 1g de sal, $2,5/18=0,139$ moles de água dissolvem em $1/58,5=0,017$ moles de sal. Tendo em conta que na solução o sal está dissociado (Van't Hoff), x_a será

$$x_a = \frac{0,139}{0,139 + 2 \times 0,017} = 0,804 \quad (8)$$

Portanto o p.f-q da água à temperatura T é

$$\mu_a(T) = \mu(T_f) - (T - T_f)s_a(T_f) - C_{pa} \left(\ln \frac{T}{T_f} - T + T_f \right) + RT \ln x_a. \quad (9)$$

na qual tomaremos $C_{pa} \approx 18 \text{ cal/}^\circ\text{Cmol}$. Notemos que s_a e s_g em T_f estão relacionados como

$$s_a(T_f) = s_g(T_f) + \frac{L}{T_f} \quad (10)$$

sendo L o calor molar de fusão. Pondo agora $T = T_E$ e notando que então deve ser $\mu_a(T_E) = \mu_g(T_E)$, a igualdade das Eqs. 7 e 9, tendo em vista a Eq. 10, leva a

$$\mu_g(T_f) - \mu_a(T_f) = -(T_E - T_f) \frac{L}{T_f} - (C_{pa} - C_{pg}) \left(T_E \ln \frac{T_E}{T_f} - T_E + T_f \right) + RT_E \ln x_a \quad (11)$$

Fossem exatos nossos cálculos exatos deveríamos obter para o lado direito da Eq.11 valor nulo. Na verdade obtemos termo a termo

$$\mu_g(T_f) - \mu_a(T_f) = \frac{20 \times 18 \times 80}{273} - 0,5 \times 18 \times \left(253 \ln \frac{253}{273} + 20 \right) + 2 \times 253 \ln 0,8035 \quad (12)$$

ou seja $\mu_g(T_f) - \mu_a(T_f) = 105,5 + 6,8 - 10,7 = 1,6 \text{ cal}$ que podemos considerar como aproximadamente zero tendo em vista a magnitude das maiores parcelas. O erro aumentaria para 2cal se fosse considerado o termo relativo à variação de volume.

V Variação da entropia em processo quase-estático

Vamos imaginar que o sal, embora presente em sua totalidade desde o início, é colocado em contacto com o gelo de forma suficientemente lenta para que se possa assumir que a temperatura é uniforme no sistema isolado térmicamente gelo + solução + sal. Este será caracte-

rizado pela temperatura absoluta T , e pelo número de moles de sal, n_{ss} já dissolvido. Cada porção adicional de sal $-dn_s$, colocada em contacto com o gelo, funde um certo número de moles dn_g de gelo, de acordo com a solubilidade do sal (em gramas teríamos 2,5/18 moles de água para 59 moles de sal). O sistema é térmicamente isolado e de massa dos componentes constante, o que nos permite escrever

$$dU = 0, \quad dn_g + dn_a = 0, \quad e \quad dn_s + dn_{ss} = 0 \quad (14)$$

sendo U a energia interna do sistema e n_a o número de moles de água na solução. Suponhamos que o sistema atingiu a temperatura T sendo n_s o número de moles

de sal ainda presente. Colocamos agora $-dn_s$ de sal em contacto com o gelo, fundindo-se dn_g deste. Como o processo é quase-estático podemos usar a 2ª lei para descrevê-lo, mesmo sendo irreversível, incluindo na sua formulação as transformações ocorridas no número de moles dos componentes, através dos potenciais físico-químicos [2], ou seja,

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (15)$$

em que S é a entropia total do sistema e o índice i no somatório percorre os componentes nas fases do sistema. Omitiu-se na Eq.15 o termo de variação de volume. Mais especificamente teremos

$$TdS = -(\mu_g(T)dn_g + \mu(T)_a dn_a + \mu_{ss}(T)dn_{ss} + \mu_s(T)dn_s) \quad (16)$$

sendo μ_s e μ_{ss} os p.f.-q do sal e do sal em solução. Agora, enquanto que podemos considerar estes em equilíbrio físico-químico (já que o sal se dissolve até o limite de sua solubilidade), isto já não acontece com o gelo e a água (ver Fig. 1, lembrando que estamos supondo que a solução tem sempre a composição eutética). Sendo assim não há obrigatoriedade dos p.f.-q do gelo e da água em solução serem iguais, antes eles devem ser dados aproximadamente pelas Eqs. 7 e 9. Tomando em conta os vínculos expressos na Eq.14 e limitando-nos aos termos dominantes, tem-se

$$TdS \approx \left[(T - T_f) \frac{L}{T_f} - RT \ln x_a \right] dn_a \quad (17)$$

Para T pouco inferior a T_f predomina o termo positivo

$-RT \ln x_a$ e a entropia aumenta, como motora do processo. Este crescimento, porém se desacelera em vista do aumento em módulo do 1º termo do lado direito da Eq. 17, até eventualmente dS se anular.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq a bolsa de produtividade.

Referências

1. G.W. Castellan, *Físico-Química* Vol.1, Cap.15, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro (1977).
2. 0 mesmo que [1], porém Cap.11.