

### ③ Características físicas e químicas da água do mar

Lei de Gibbs; Temperatura, Salinidade e Densidade; Temperatura potencial

#### ↳ Lei de Fases de Gibbs

O oceano é um sistema termodinâmico com uma fase (líquida) e dois componentes (água pura e um conjunto de sais dissolvidos).

A Lei de Gibbs estabelece:

- O número de graus de liberdade é igual ao número de componentes menos o número de fases mais duas unidades.

Precisamos pois de três variáveis independentes para definir este sistema (oceano).

As variáveis que geralmente se escolhem são a Salinidade (S) a Temperatura (T) e a pressão (P), que são grandezas conservativas (não se criam nem se extinguem no sistema, ao contrário de grandezas não conservativas como o oxigénio que é produzido e consumido dentro do sistema).

Qualquer propriedade termodinâmica da água do mar pode ser expressa em função destas três grandezas.

#### ↳ Temperatura

É um dos parâmetros mais importantes. É determinada facilmente com termómetros.

Nas latitudes médias e baixas, a temperatura é o parâmetro principal a determinar a densidade nas camadas superficiais do oceano (0-500m).

A partir de perfis verticais de temperatura é possível fazer estimações da circulação superficial e da distribuição da velocidade do som.

A temperatura é expressa em °C.

## ↳ Salinidade e Condutividade

A salinidade é a grandeza indicadora da totalidade dos sais dissolvidos na água.

Água do mar:	ião cloreto	55.0%
	Íão sulfato	7.7%
	Íão sódio	30.6%
	Íão magnésio	3.7%
	Íão potássio	1.1%

### Constância da composição da água do mar:

- A quantidade total dos íões dissolvidos mais importantes varia de local para local (logo variando a salinidade), mas **as proporções relativas mantêm-se virtualmente constantes**.

Daí a água do mar ser muito "antiga".

1ª definição formal de salinidade:

"A quantidade total de sólidos, expressa em gramas, contida num Kg de água, quando todo o carbonato for convertido em óxido, os brometos e iodetos substituídos por cloretos e toda a matéria orgânica completamente oxidada".

A definição de salinidade sofreu diversas modificações no decorrer do século XX, tendo sido estabelecida em **1978** pela UNESCO (a par de outros "standards" oceanográficos), uma nova definição de salinidade, acompanhada de uma nova escala denominada **Practical Salinity Scale 1978 (PSS 78)**.

A unidade para a salinidade é a **Practical Salinity Unit (PSU)**,  
**Unidade Prática de Salinidade (UPS)**.

A escala é válida para temperaturas entre -2°C e 35°C e salinidades entre 2 e 42 UPS, coincidindo no valor  $S = 35$  UPS com o valor  $S = 35$  ‰, usado até 1978.

N.P. Fofonoff and R.C. Millard Jr.  
Algorithms for computation of fundamental properties of seawater  
UNESCO Technical Papers in Marine Science 44

A **salinidade prática** é determinada a partir da razão  $K_{15}$  entre a condutividade eléctrica da amostra de água do mar, à temperatura de 15°C e à pressão de 1 atm, e a condutividade de uma **solução de KCl cuja fracção de massa é  $32,4356 \times 10^{-3}$**  à mesma temperatura e pressão, através da seguinte expressão:

$$S = 0,0080 - 0,1692 [K_{15}]^{1/2} + 25,3851 K_{15} + 14,0941 [K_{15}]^{1/3} - 7,0261 K_{15}^2 + 2,7081 [K_{15}]^{1/5}$$

onde  $K_{15}$  representa a razão entre as condutividades:

$$\frac{C_{\text{amostra}}}{C_{\text{KCl}} \text{ (água do mar padrão - Inst. Ocean Sciences (IOS))}} \quad (T = 15^\circ\text{C}; P = 1 \text{ atm})$$

**Standard Sea Water**  
Água do Mar Padrão

A salinidade deve assim ser sempre estimada a partir da condutividade, já que este método tem uma exactidão de uma ordem de grandeza superior (ou seja 10 vezes melhor) à dos métodos antigos de determinação da salinidade por titulação.

A Salinidade deve ser expressa sem unidades ou com a sigla PSU (inglês).

A Salinidade média da água do mar é **S = 35** ou **S = 35 PSU**

## IAPSO Seawater (<http://www.osil.co.uk/>)

OSIL's origins lie with the production and supply of IAPSO Standard Seawater after they were privatised in 1989 from the **Institute of Oceanographic Sciences (IOS)**. Since then, **OSIL have been the only recognised provider of IAPSO Standard Seawater and provide salinity calibration standards worldwide.**

OSIL supplies a range of high precision calibration standards which are used by scientists and technicians to calibrate marine instruments, who depend on them for data quality and comparability. Other standards that OSIL provides include Low Nutrient Seawater, Iodate Standards, Conductivity Standards and Nutrient Standard Solutions. OSIL also now offers an analysis service for a wide range of parameters in seawater.



## IAPSO Standard Seawater and the Practical Salinity Scale

**IAPSO Standard Seawater** is the only internationally recognised calibration standard for the measurement of Practical Salinity as approved by all the major oceanographic bodies (ICES, IOC Unesco, SCOR, etc) and is endorsed by the International Association for Physical Sciences of the Ocean (IAPSO).

The current definition for Practical Salinity states: a seawater of Practical Salinity 35 has a conductivity ratio of unity at 15 degrees Centigrade (and 1 atmosphere pressure) with a potassium chloride (KCl) solution containing a mass of 32.4356 grams of KCl per kilogram of solution.

Measurements were made on weight diluted and weight evaporated Atlantic seawater to establish the Practical Salinity Scale 1978 (PSS78) which is still in use today. At that time the following points were also made...



Although the basis of the conductivity ratio is the conductivity of a defined KCl solution, in practice it is necessary to use a seawater calibrated against the KCl standard. (ie IAPSO standard Seawater).

Therefore, the primary standard for Practical Salinity is the defined KCl solution and the transfer standard is IAPSO Standard Seawater which is prepared only by OSIL. OSIL are ISO9002 accredited for the preparation and calibration of salinity standards, therefore all the measurements of mass, resistance and temperature are traceable to national and international standards.

It is worth noting that when the Practical Salinity Scale was introduced in 1978 the link with chlorinity was broken and salinity became a dimensionless quantity thereby eliminating any units (part per thousand etc.). The more recently introduced PSU (Practical Salinity Unit) is also invalid.

Also, all temperature measurements on the Practical Salinity Scale were made on the International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS68) and this remains even though a new international temperature scale was introduced in January 1990 (ITS90). There is some argument that the current definition of salinity should be changed to reflect the new temperature scale and even though the equations have been calculated by scientists from OSIL and one or two institutes, this remains unimplemented.

## ↳ Densidade, Equação de Estado da água do mar e sigma-t

A densidade ( $\rho$ ) é importante em Oceanografia pois a sua distribuição condiciona directamente a estabilidade da coluna de água, determina a circulação de grande escala nos oceanos, controla a propagação do som, etc.

A densidade ( $\rho$ ) é expressa em Kg / m<sup>3</sup>; todavia em Oceanografia a densidade é frequentemente representada através da grandeza SIGMA ( $\sigma$ ) definida por:

$$\sigma_{s,t,p} = \text{densidade} - 1000$$

Sigma definido deste modo refere-se à densidade «in situ».

Oceano Mundial	superfície	21,00	(1021,00 Kg / m <sup>3</sup> )
Varição $\sigma_{s,t,p}$	10000 m	70,00	(1070,00 Kg / m <sup>3</sup> )
			Média 1027,00 Kg / m <sup>3</sup>

Na maioria das vezes o efeito da pressão na densidade pode ser desprezado:

$$\Rightarrow \sigma_{s,t,p} \Rightarrow \sigma_t \text{ (sigma - t)}$$

A relação entre a densidade ( $\sigma_{s,t,p}$ ) ou o seu inverso, o volume específico ( $\alpha$ ) e os parâmetros oceanográficos p, t e s é conhecida por

### "EQUAÇÃO DE ESTADO DA ÁGUA DO MAR"

$$\alpha = \alpha(p, t, s) \quad \text{ou} \quad \rho = \rho(p, t, s) \quad \text{ou} \quad \sigma_{s, t, p} = (\rho_{s, t, p}^{-1}) \times 10^3$$

$\alpha$  - anomalia do volume específico (recíproco da densidade m<sup>3</sup> Kg<sup>-1</sup>)

$\rho$  - densidade em g / cm<sup>3</sup> (sistema cgs)

A maior parte dos métodos físicos de determinação directa da densidade da água do mar (p.ex.: com um picnómetro) não é prática em oceanografia, sobretudo para o uso a bordo de um navio. A densidade é calculada (estimada) a partir dos parâmetros p, t e s. Daí a importância da "equação de estado da água do mar".

A primeira relação razoavelmente rigorosa entre a densidade a 0°C e a salinidade foi determinada em 1901 por Knudsen:

$$\sigma_0 = -0,093 + 0,8149 S - 0,000482 S^2 + 0,0000068 S^3$$

Em 1902, Forch determinou uma relação que permite avaliar o efeito da temperatura na densidade da água do mar à pressão atmosférica:

$$\sigma_T = \sigma_0 - D$$

O valor de D em função de T e S encontra-se tabelado (Tabelas Hidrográficas de Knudsen).

Existem outras tabelas mais recentes (ex.: "Tables for Sea Water Density" do U.S. Naval Hydrographic Office, Pub. 615, 1952) que fornecem a densidade da água do mar à pressão atmosférica.

O efeito da pressão na densidade da água do mar, para diferentes temperaturas e salinidades, foi primeiramente determinado por Ekman (1908). Bjerkness e Sandstrom apresentaram em 1910 as primeiras tabelas completas de densidade «in situ» para valores de pressão até 10000 dbar. Estas tabelas foram simplificadas por Hesselberg e Sverdrup em 1914 tornando possível determinar  $\sigma_{s, t, p}$  a partir do valor de  $\sigma_t$  e de termos correctivos adicionais correspondentes ao efeito da pressão.

Até muito recentemente as relações de Knudsen e de Ekman constituíram a base para a determinação da densidade da água do mar.

A nova equação de estado da água do mar, adoptada em 1980 pela UNESCO resultou do trabalho de diferentes grupos em vários laboratórios usando equipamentos diferentes. A sua expressão aplicável à pressão de 1 atm, baseou-se em 467 medições sendo completada com uma expressão para pressões superiores, baseada em 2023 dados.

A expressão matemática geral é a seguinte:

$$\sigma_{s, t, p} = \frac{\rho(s, t, \emptyset)}{1 - p / M(s, t, p)}$$

em que  $\rho(S, T, \emptyset)$  é determinado a partir da expressão para 1 atm;

$M(S, T, p)$  é o módulo de compressibilidade médio, ou seja o inverso do coeficiente médio de compressibilidade isotérmica ( $M = - \alpha_0 \frac{\rho}{\alpha_p - \alpha_0}$ );

e S é a salinidade prática.

Esta nova "Equação de Estado" veio substituir as equações de Knudsen (1902) e a de Cox et al (1970).

Para referência apenas -----

A equação de estado do mar para a pressão de 1 atm, é dada por:

$$\rho(S, T, \emptyset) = \rho_w + (8,24453 \times 10^{-1} - 4,0893 \times 10^{-3}t - 8,2467 \times 10^{-7}t^3 + 5,3875 \times 10^{-7}t^3 + 5,3875 \times 10^{-9}t^4) S + (-5,72466 \times 10^{-3} + 1,0227 \times 10^{-4}t - 1,6546 \times 10^{-6}t^2) S^{3/2} + 4,8314 \times 10^{-4} S^2$$

$$0 \leq S \leq 42 \quad -2 \leq T \leq 40^\circ\text{C} \quad \rho - \text{Kg m}^{-3}$$

A densidade da água pura  $\rho_w$  é dada por:

$$\rho_w = 999,842594 + 6,793952 \times 10^{-2} t - 9,095290 \times 10^{-3} t^2 + 1,001685 \times 10^{-4} t^3 - 1,120083 \times 10^{-6} t^4 + 6,536332 \times 10^{-9} t^5$$

O inverso da compressibilidade média  $M(S, T, p)$  é:

$$M(S, T, p) = M^0(S, T, \emptyset) + A_p + B_p$$

Onde:

$$M^0(S, T, \emptyset) = M_w^0 + (54,6746 - 0,603459t + 1,09987 \times 10^{-2}t^2 - 6,1670 \times 10^{-5}t^3) S + (7,944 \times 10^{-2} + 1,6483 \times 10^{-2}t - 5,3009 \times 10^{-4}t^2) S^{3/2}$$

$$A = A_w + (2,2838 \times 10^{-3} - 1,0981 \times 10^{-5}t - 1,6078 \times 10^{-6}t^2) S + 1,91075 \times 10^{-4} S^{3/2}$$

$$B = B_w + (-9,9348 \times 10^{-7} + 2,0816 \times 10^{-8}t + 9,1697 \times 10^{-10}t^2) S$$

Os termos correspondentes à água pura  $M_w^0$ ,  $A_w$  e  $B_w$  são:

$$M_w^0 = 19652,21 + 148,4206t - 2,327105t^2 + 1,360477 \times 10^{-2}t - 5,155288 \times 10^{-5}t^4$$

$$A_w = 3,239908 + 1,43713 \times 10^{-3}t + 1,16092 \times 10^{-4}t^2 - 5,77905 \times 10^{-7}t^3$$

$$B_w = 8,50935 \times 10^{-5} - 6,12293 \times 10^{-6}t + 5,2787 \times 10^{-8}t^2$$



## ↳ Influência da pressão na temperatura e na densidade - temperatura potencial $[\theta]$ e sigma-theta $[\sigma_\theta]$

Quando se mede a temperatura a uma dada profundidade está-se a medir a temperatura "real", que aí se verifica - temperatura «in situ». Ora a pressão (que é função da profundidade) a que uma dada massa de água está sujeita faz elevar o valor da temperatura. Quando se quer comparar massas de água que se encontram a diferentes profundidades (e portanto sujeitas a pressões diferentes) é conveniente retirar o efeito da pressão aos valores da temperatura «in situ».

Dá-se o nome de TEMPERATURA POTENCIAL ( $\theta$ ) de uma (pequena) porção de água à temperatura a que fica essa água se for trazida adiabaticamente (por exemplo: sem haver trocas de calor com o meio circundante) desde a profundidade a que se encontra até à superfície do oceano.

Como exemplo, pode-se indicar que uma dada porção de água, com salinidade 35,00 USP e temperatura 5,00°C, na camada superficial do mar, que se desloque adiabaticamente até uma determinada profundidade de 4000 m (profundidade média do oceano mundial), sofreria um aumento de temperatura de 0,45°C devido à compressão. Note-se que este efeito é praticamente desprezável nas primeiras centenas de metros da coluna de água do oceano.

À densidade de uma amostra de água correspondente à salinidade e temperatura potencial chama-se DENSIDADE POTENCIAL e em correspondência definimos um sigma-theta ( $\sigma_\theta$ ).

TABLE 4.1

Comparison of in situ and potential temperatures, etc., in the Mindanao Trench near the Philippine Islands

Depth (m)	Salinity	Temperature		Density	
		<i>in situ</i> $t^{\circ}\text{C}$	Potential $\theta^{\circ}\text{C}$	$\sigma_t$	$\sigma_{\theta}$
1455	34.58	3.20	3.09	27.55	27.56
2470	34.64	1.82	1.65	27.72	27.73
3470	34.67	1.59	1.31	27.76	27.78
4450	34.67	1.65	1.25	27.76	27.78
6450	34.67	1.93	1.25	27.74	27.79
8450	34.69	2.23	1.22	27.72	27.79
10035	34.67	2.48	1.16	27.69	27.79

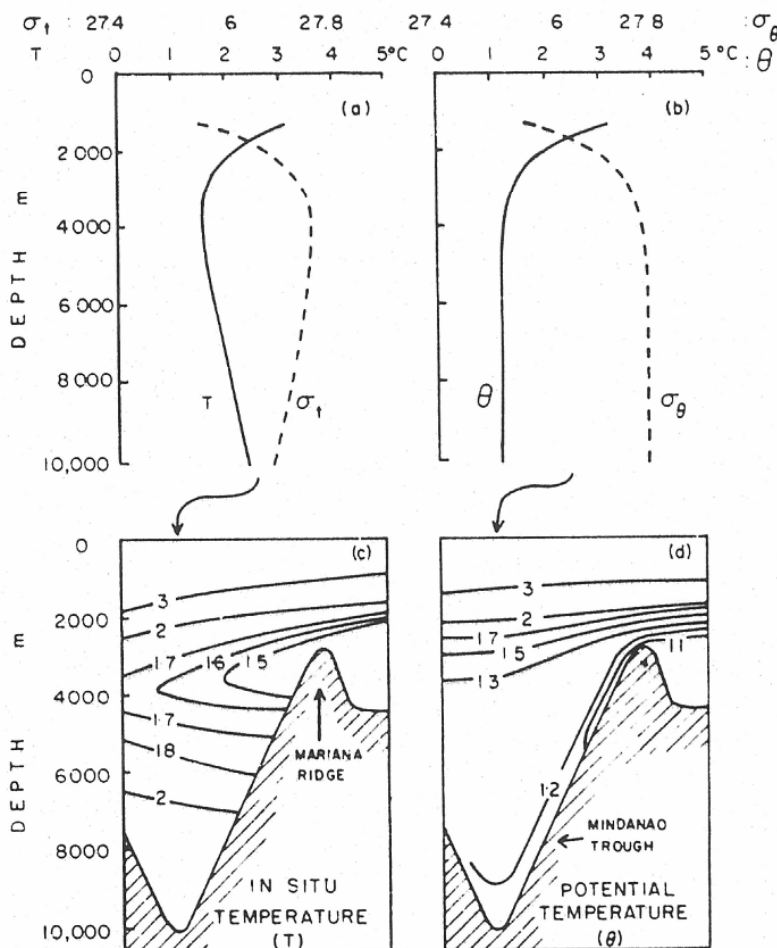


FIG. 4.8. *In situ* and potential temperature and density distributions in the Mindanao Trench: (a, b) vertical profiles, (c, d) vertical sections.