

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar} \quad H = U + PV$$

$$A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P$$

$$= V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H \quad pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$$

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$$

19. Com base na informação que segue para a substância X, calcule a entalpia de fusão de X a 81.64 K.

A 81.64 K e à pressão de fusão,  $V_{m,L} = 31.318 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $V_{m,S} = 29.413 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$P_{\text{fus}} = -142.94 + 0.019561 T^{2.1075}$ , com P/MPa e T/K.

Temos a equação da curva de fusão que podemos utilizar para calcular valores da derivada  $dP/dT$ . Temos também volumes para as duas fases em equilíbrio. Assim, podemos calcular  $\Delta_{\text{fus}}H$ :

$$dP/dT = 0.019561 \times 2.1075 \times T^{1.1075}$$

Quando  $T = 81.64 \text{ K}$ , fica:

$$dP/dT = 0.019561 \times 2.1075 \times 81.64^{1.1075} = 5.402 \text{ MPa K}^{-1}$$

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$$

Vem então:

$$5.402 \text{ MPa K}^{-1} = \Delta_{\text{fus}}H / (81.64 \times (31.318 - 29.413))$$

$$\Delta_{\text{fus}}H = 840 \text{ J mol}^{-1}$$

Utilizou-se V em  $\text{cm}^3$  e P em MPa.