

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

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

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

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

16. Calcule a temperatura de fusão da água a 500 bar.

$$\Delta_{\text{fus}}H(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \rho_L = 1 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_S = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$$

Não nos dizem, mas sabemos que o ponto de coordenadas (273.15 K, 1 atm) pertence à curva de fusão (intersecção das linhas a azul).

Vamos utilizar a equação de Clapeyron:

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

Vamos separar variáveis e integrar:

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

Dispomos de um valor de $\Delta_{\text{fus}}H$ e de valores para a massa volúmica do líquido e do sólido a 1 atm e 0 °C. Vamos então ver como podemos transformar a equação de Clapeyron numa forma aproximada, adequada à informação disponível.

Assumindo ΔV_m constante, podemos tirar esta grandeza para fora do integral. Por outro lado, as duas fases em causa são condensadas, pelo que o ΔV_m correspondente também não varia de forma apreciável com T ou P. Vem então:

$$P_2 - P_1 = (\Delta H_m / \Delta V_m) \int (1/T) dT$$

$$P_2 - P_1 = (\Delta H_m / \Delta V_m) \ln (T_2 / T_1)$$

$$\Delta V_m = \Delta_{\text{fus}}V = V_{m,L} - V_{m,S} = (1/1) \times 18 - (1/0.92) \times 18 = 18.0 - 19.6 = -1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

em que utilizámos ρ em g cm^{-3} e tomámos para a massa molar da água o valor 18 g mol^{-1} .

Vem assim, tomando como referência o ponto (T_1, P_1):

$$P_2 - P_1 = (\Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}V) \ln (T_2 / T_1)$$

$$(500 - 1.01) \times 10^5 = (6010 / (-1.6 \times 10^{-6})) \ln (T_2 / 273.15)$$

com P em Pa e $\Delta_{\text{fus}}V$ em m^3 .

$$T_2 = 269.54 \text{ K} = -3.6^\circ\text{C}$$

T_2 tinha que ser inferior a 0 °C porque, como sabemos, a curva de fusão da água tem um declive negativo, ao contrário do que acontece com a maioria das substâncias. Assim, um aumento de pressão causa uma diminuição da temperatura de fusão da água (intersecção das linhas a encarnado).

