$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar} \quad H = U + PV$ $A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \kappa_T = -(1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial P})_H \quad pV^{\gamma} = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, C_P e C_V constantes)}$ $dP/dT = \Delta H_m/(T\Delta V_m)$

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

$$\Delta_{\text{fus}}$$
H(0 °C, 1 atm) = 6.01 kJ mol⁻¹ ρ_L = 1 g cm⁻³ ρ_S = 0.92 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 Clapeyro:n

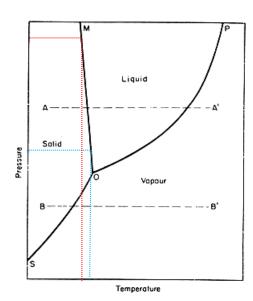
$$dP/dT = \Delta H_m/(T\Delta V_m)$$

Vamos separar variáveis e integrar:

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

Dispomos de um valor de Δ_{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:



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

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

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

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 (T₁, P₁):

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

$$(500 - 1.01)x10^5 = (6010/(-1.6x10^{-6})) \ln (T_2/273.15)$$

com P em Pa e $\Delta_{fus}V$ em m³.

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

 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).