

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

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

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

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

15. Calcule a pressão de vapor da água a 120 °C.

$$\Delta_{\text{vap}}H(100 \text{ °C}, 1 \text{ atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vamos utilizar a equação de Clapeyron:

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

A 120 °C – 393.15 K – a pressão de vapor da água tem que ser superior a 1 atm (linhas a encarnado na figura ao lado).

A informação disponível para resolver este problema é escassa: conhecemos um valor de $\Delta_{\text{vap}}H$, e sabemos que o ponto de coordenadas (373.15 K, 1 atm) pertence à curva de vaporização. Vamos então ver como podemos transformar a equação de Clapeyron numa forma aproximada, adequada à informação disponível.

Como a vaporização envolve uma fase gasosa, podemos fazer uma 1ª aproximação de que ΔV_m é sensivelmente igual ao volume molar do gás (desprezamos o volume da fase condensada face ao volume da fase gasosa; esta aproximação não é naturalmente válida perto do ponto crítico, já que as duas fases se confundem nesse ponto e ficam com a mesma densidade):

$$\Delta V_m = V_{m,G} - V_{m,L} \approx V_{m,G}$$

Podemos fazer uma 2ª aproximação de que o volume do gás pode ser calculado pela equação dos gases perfeitos:

$$V_{m,G} \approx RT/P$$

Vem então:

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m) = P \times \Delta H_m / (RT^2)$$

$$(1/P) dP/dT = \Delta H_m / (RT^2)$$

$$d \ln P / dT = \Delta H_m / (RT^2)$$

Para integrar, separamos variáveis:

$$\int d \ln P = \int \Delta H_m / (RT^2) dT$$

Fazendo agora uma 3ª aproximação de que ΔH_m se mantém sensivelmente constante no intervalo de P e T considerado (aproximação que também não é válida perto do ponto crítico, de novo porque as duas fases se confundem nesse ponto e portanto $\Delta_{\text{vap}}H$ é 0), e recordando que a primitiva de $1/T^2$ é $(-1/T)$, vem:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = - (\Delta_{\text{vap}}H_m / R) \times (1/T_2 - 1/T_1)$$

Podemos tomar como referência o ponto (T_1, P_1) ou o ponto (T_2, P_2) . Se for a primeira hipótese, e utilizando P em bar, vem:

$$\ln P_2 - \ln 1.01 = - (40700 / 8.31) \times (1/393.15 - 1/373.15)$$

$$P_2 = 1.97 \text{ bar} > 1.01 \text{ bar, como tinha que ser.}$$

O ponto de coordenadas (393.15 K, 1.97 bar) está na intersecção das linhas a encarnado no diagrama acima.

