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

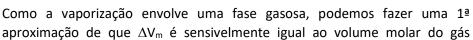
15. Calcule a pressão de vapor da água a 120 °C. Δ_{vap} H(100 °C, 1 atm) = 40.7 kJ mol⁻¹

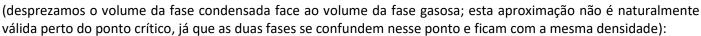
Vamos utilizar a equação de Clapeyron:

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

A $120 \, ^{\circ}\text{C} - 393.15 \, \text{K} - \text{a}$ 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 Δ_{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.





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

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:

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

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

$$dlnP/dT = \Delta H_m/(RT^2)$$

Para integrar, separamos variáveis:

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

Fazendo agora uma 3^a 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:

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

Podemos tomar como referência o ponto (T₁, P₁) ou o ponto (T₂, P₂). Se for a primeira hipótese, e utilizando P em bar, vem:

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

 $P_2 = 1.97$ bar > 1.01 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.

