

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

12. Com base nos dados que seguem, e sabendo que $S_{298}^0 (\text{HCl}) = 186.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcule a variação de entalpia associada à transição sólido-sólido do cloreto de hidrogénio a 98.36 K.

$\int (C_p / T) dT / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	30.8 (entre 0-98.36 K)	21.1 (entre 98.36-159.05 K)
	9.9 (entre 159.05-188.22 K)	13.5 (entre 188.22-298.15 K)
$\Delta_{\text{transição}} H / \text{J mol}^{-1}$	1990 (sólido-líquido, 159.05 K)	16150 (líquido-gás, 188.22 K)

Sabemos que a escala de entropia é construída a partir da atribuição do valor **0** para S dos elementos a 0 K e 1 bar. Desta convenção, aliada à verificação de que é **0** o limite, quando T tende para **0**, de ΔS associado a processos incluindo reacção química que ocorrem a T constante e envolvem apenas elementos ou compostos em estado de equilíbrio interno, resulta que será também **0** o valor de S dos compostos a 0 K e 1 bar.

Para chegar aos valores de S tabelados, é preciso começar a 0 K e tomar em linha de conta todos os acontecimentos relevantes na vida da substância em causa. A pressão constante, isso significa o aquecimento de uma fase, ou uma transição:

$$\Delta S = \int n (C_p / T) dT \quad \text{ou} \quad \Delta S = \Delta_{\text{trans}} H / T_{\text{trans}}$$

O raciocínio é:

$$S_{298}^0 (\text{HCl}) = S_0^0 (\text{HCl}) + \Delta S_{0 \rightarrow 298} (\text{HCl}) = \mathbf{0} + \Delta S_{0 \rightarrow 298} (\text{HCl})$$

Reparar que a substância passa por sólido I, sólido II, líquido e gás, até chegar a 25 °C. É preciso utilizar C_p s correctos e respeitar as mudanças de fase.

Como podemos articular os dados da tabela?

$$\begin{aligned}
 S_{298}^0 (\text{HCl}) = 186.5 = \Delta S_{0 \rightarrow 298} (\text{HCl}) = & 30.8 \text{ (aquecer sólido } \alpha) + \Delta_{\text{sol-sol}} H / 98.36 \text{ (converter sólido } \alpha \text{ em} \\
 & \text{sólido } \beta) + 21.2 \text{ (aquecer sólido } \beta) + 1990 / 159.05 \text{ (fundir sólido)} + 9.9 \text{ (aquecer líquido)} + \\
 & + 16150 / 188.22 \text{ (vaporizar líquido)} + 13.5 \text{ (aquecer gás)}
 \end{aligned}$$

Vem então:

Assim:

$$\Delta_{\text{sol-sol}} H = 1269 \text{ J mol}^{-1}$$