

TERMODINÂMICA

3º LEI DA TERMODINÂMICA

R. Sobral

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

rodolfo.sobral@cefet-rj.br

Programa do Curso - Avaliação 02

- **3º Lei da Termodinâmica**
- Geração de Entropia e Destruição de Exergia
- Ciclos de Potência
- Ciclos de Refrigeração
- Psicrometria
- Relações Termodinâmicas

Ementa

- 1 Equação Fundamental
 - Entropia Absoluta
- 2 Terceira Lei da Termodinâmica

Entropia Absoluta

Para um gás ideal a entropia absoluta pode ser representada como:
Sendo a primeira relação de Gibbs

$$TdS = dU + PdV$$

logo

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

a temperatura constante, $dU = 0$

$$dS = \frac{PdV}{T}$$

Entropia Absoluta

Para um gás ideal $PV = nRT$ e $P/T = nR/V$

$$dS = \frac{nR dV}{V}$$

A temperatura constante

$$d(PV) = d(nRT) = 0$$

logo $PdV = -VdP$, portanto $dV/V = -dP/P$

$$dS = -\frac{nR dP}{P}$$

Entropia Absoluta

Integrando a equação anterior e adotando pressão arbitrária P

$$S(P, T) = S(P^0, T) - \int_{P^0}^P \frac{nRdP}{P} = S(P^0, T) - nR \ln \frac{P}{P^0}$$

Sendo P^0 a pressão de referência fixa a 1 bar

$$S(P, T) = S^0(T) - nR \ln P \quad (P \text{ em bar})$$

Entropia Absoluta

Dividindo-se ambos lados da equação anterior pelo número de moles (n) e sendo \bar{S}^0 a entropia molar padrão a temperatura de 0 Kelvin

$$\bar{S}(P, T) = \bar{S}^0(T) - R \ln P$$

Utilizando a relação abaixo é possível determinar $\bar{S}^0(T)$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$$

Entropia Absoluta

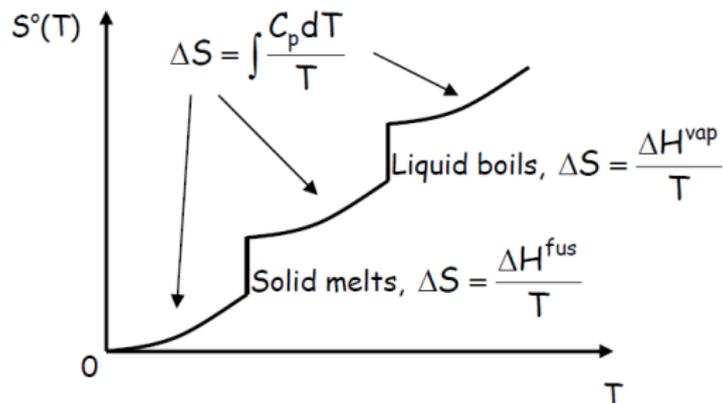
Desde que ΔS^0 seja positivo para cada um destes processos, a entropia deve ter o seu menor valor possível a 0 K . Se tomarmos o $\bar{S}^0 = \text{zero}$ para cada substância pura em estado sólido cristalino, então é possível calcular a entropia em qualquer outra temperatura.

Tal afirmação denota o princípio da Terceira Lei da Termodinâmica

Entropia Absoluta - Exemplo

Considere a seguinte sequência de processos para substância pura A :

$$A(s, 0\text{ K}, 1\text{ bar}) = A(s, T_m, 1\text{ bar}) = A(l, T_m, 1\text{ bar}) = A(l, T_b, 1\text{ bar}) = A(g, T_b, 1\text{ bar}) = A(g, T, 1\text{ bar})$$



Entropia Absoluta - Exemplo

Logo a entropia disponível no final da sequência de processos em diferentes estados apresentados acima é:

$$\begin{aligned}\bar{S}(T, 1 \text{ bar}) = \bar{S}^0(0 \text{ K}) &+ \int_0^{T_m} \frac{\bar{c}_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta\bar{H}_{\text{fus}}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{\bar{c}_p(l) dT}{T} + \frac{\Delta\bar{H}_{\text{vap}}}{T_b} + \\ &+ \int_{T_b}^T \frac{\bar{c}_p(g) dT}{T}\end{aligned}$$

Terceira Lei da Termodinâmica

Expressa primeiramente como Teorema do Calor de Nernst:

- Nernst (1905): $T \rightarrow 0 K$, $\Delta S \rightarrow 0$ para todo processo isotérmico em fases condensadas

Posteriormente M. Planck definiu uma formulação geral:

- Planck (1911): $T \rightarrow 0 K$, $S \rightarrow 0$ para toda substância quimicamente homogênea em um estado cristalino perfeito

A mecânica estatística permite o cálculo da entropia em determinado estado específico, observe que a segunda lei da termodinâmica denota apenas saltos entrópicos

Corolários

- É impossível diminuir a temperatura de todo o sistema a temperatura de 0 K num número finito de passos
- É impossível atingir-se o zero absoluto

Primeiro Corolário

Sendo a primeira relação de Gibbs

$$dU = TdS - pdV$$

e

$$dU = c_v dT$$

para gases ideais com 1 *mol*

$$P = \frac{RT}{V}$$

Primeiro Corolário

Substituindo dU e P

$$c_v dT = TdS - \frac{RT}{V}dV$$

Isolando dS

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Para um processo espontaneamente adiabático de temperatura inicial T_1 e temperatura final T_2 , sendo $T_1 > T_2$

Primeiro Corolário

logo

$$\Delta S = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \geq 0$$

porém se $T_2 = 0$

$$c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -\infty$$

Portanto

$$R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \geq +\infty$$

Sendo a assertiva acima impossível, nenhum processo real pode levar um estado a $0 K$, mesmo sendo possível valores próximos.

Experimento do professor W. Ketterle (Prêmio Nobel), átomos foram resfriados a temperaturas nano Kelvin
 $T = 10^{-9} K$

Segundo Corolário

Considere o cálculo de S a partir de $T = 0K$

$$S(s, T, 1 \text{ bar}) = \int_0^T \frac{c_p(s) dT}{T}$$

para evitar singularidade a $T = 0$, $c_p \rightarrow 0$ e $T \rightarrow 0 K$, experimentalmente

$$c_p = \gamma T + AT^3 + \dots$$

Experimentalmente observa-se que capacidade de calor de uma substância pura tende a zero à medida que a temperatura tende para zero graus Kelvin.

Segundo Corolário

Combinando a relação acima com

$$dT = \frac{dq_p}{C_p} \quad \text{a} \quad T = 0$$

qualquer quantidade de calor infinitesimal resultaria aumento de temperatura finito.

Em outras palavras, $c_p \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0 \text{ K}$ e o calor necessária (dq_p) para alcançar um aumento de temperatura dT , $dq_p = c_p dT$ também tende a zero. Se de alguma maneira há possibilidade de obtenção de 0 K , não há possibilidade de manter esta temperatura, devido o princípio da lei 'zero' da termodinâmica, a menos que haja isolamento térmico perfeito, o que é impossível.

"Someone's sitting in the shade today because someone planted a tree a long time ago"

Warren Buffett