

3^o Lei,

Refs.: Cap. 13, Lemons

Cap. 12, Atkins

ideia: descrição comportamento de um sistema qd
temperatura $T \rightarrow 0$

a 3^o Lei ou postulado de Nernst:

- não é tão fundamental quanto as demais leis, entretanto

- não pode ser derivado a partir das demais leis e

- introduz vínculos no comportamento dos sistemas a baixas temperaturas.

vamos discutir 3 enunciados da 3^o Lei,

inicial: princípio de Thomsen-Benthelet;

negro empírica (pouco rigorosa) que estabelece que uma

reacção química deve liberar o máximo de calor possível,

i.e., uma reacção química deve ser o mais isoterápica possível.

(179.1)

Nernst: elaboração princípio (179.1).

Lembra: p/ processo isobárico ($p = cte$): $\Delta H = Q$: Eq. (85.1);

dessa forma, princípio (179.1) \oplus Eq. (85.1)

\hookrightarrow reacções químicas são tais que H_{final} é a menor possível.

entretanto, o critério de estabilidade (101.1) indica que:

dados os valores de T e $p \rightarrow$ estado de equilíbrio

\sim estado que apresenta G_{min} !

em detalhes,

$$\text{como } G = F + PV = U - TS + PV = U + PV - TS = H - TS : \text{Eq. (83.2)}$$

$$\hookrightarrow \text{p/ um processo isoterмico: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (180.1)$$

p/ $T=0$, temos que $\Delta G = \Delta H$: critério de estabilidade (103.1)
e princípio (179.1): ok!

entretanto, é necessário determinar a relação entre
 ΔH e ΔG p/ negocia T finita;

nesse caso, é interessante escrever (180.1) como:

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \quad (180.2)$$

notam: o limite $T \rightarrow 0$ Eq. (180.2) indefinido, pois $\Delta H = \Delta G$!

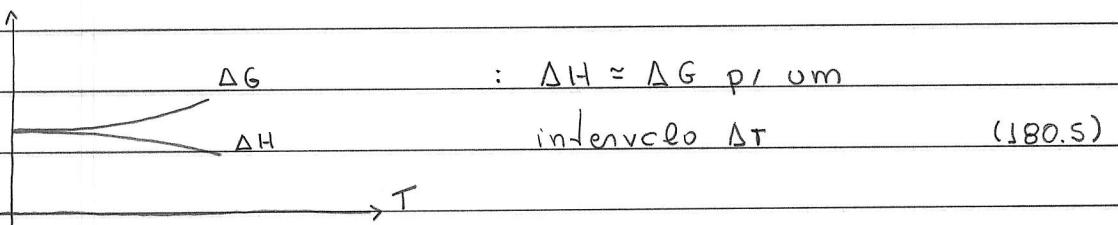
nesse caso, podemos utilizar a regra de L'Hopital:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \quad (180.3)$$

$$\hookrightarrow \text{proposta Nernst: } \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (180.4)$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} !$$

esquematicamente:



Dessa forma, temos o

enunciado (1) Nernst: p/ o processo isotérmico e reversível,

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ quando } T \rightarrow 0$$

(181.1)

próxima etapa: consequências (181.1),

- consideram: sistema hidrostático, variáveis independentes

$$T = V;$$

como $S = S(T, V)$, temos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} (S(T, V + \Delta V) - S(T, V)) \Big|_{T=cte}$$

$$\text{Eq. (181.1)} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0 \text{ quando } T \rightarrow 0$$

(181.2)

$$\text{é similar: } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0 \text{ quando } T \rightarrow 0$$

Como a expansividade isobárica (25.3):

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \quad \text{R.M. (50.1)}$$

similar p/ o coeficiente isocônico de pressão:

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \quad (181.4)$$

além disso, p/ a diferença entre as capacidades térmicas a pressão e volume ctes (veja pg. 104):

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \quad (181.5)$$

Eqs. (181.3) - (181.5): ok c/ experimento: supõe enunciado

(181.1) !

hipótese: $S(T, V) < +\infty$ p/ $V \neq 0$ e $T \rightarrow 0$ (182.1)

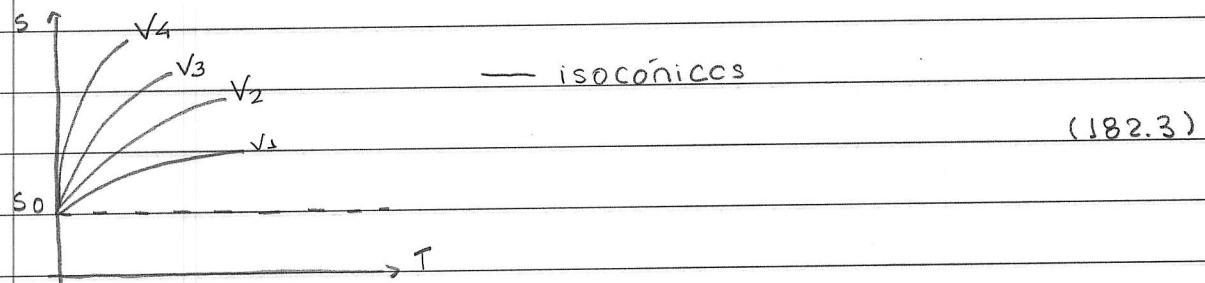
nesse caso, Eqs. (181.1) e (182.1)

$$\hookrightarrow \Delta S = S(V_2, T) - S(V_1, T) \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0 \quad (182.2)$$

como V_1 e V_2 são arbitrários, Eq. (182.2)

$$\hookrightarrow S(V, T \rightarrow 0) = S(V, 0) = S_0 = \text{cte}, \text{ p/ } V \text{ volume} \text{ e } T \rightarrow 0.$$

esquematicamente:



Obs.: as isocônicas acima consideram o critério de estabilidade $(\partial S / \partial T)_V > 0$ pois $C_V = T (\partial S / \partial T)_V > 0$.

o segundo enunciado de Nernst, denominado "impossibilidade" de um sistema atingir o zero de temperatura absoluto, é, de fato,

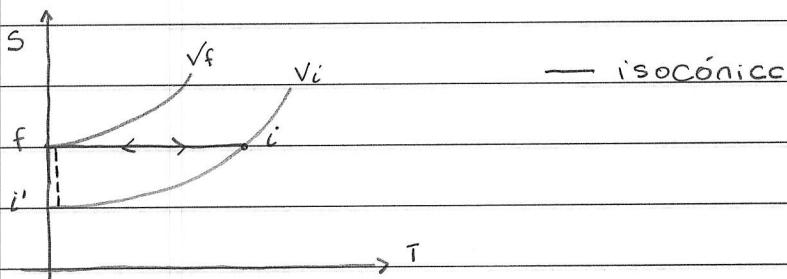
enunciado (2) Nernst: \nexists processo adiabático e reversível tal que sistema $T_{\text{inicial}} > 0 \rightarrow$ sistema $T_{\text{final}} = 0$. (182.4)

vamos verificar que os enunciados (181.1) e (182.4) são equivalentes.

IDP: hipótese: \exists processo adiabático e reversível tal que $T_i > 0$ e $T_f = 0$;

em particular, p/ um sistema hidrostático descrito pelas variáveis T e V , temos que

processo isoentropico ($V_i, T_i > 0$) $\rightarrow (V_f, T_f = 0)$: \longleftrightarrow



$\hookrightarrow \exists$ processo isotérmico e reversível (---) tal que

$$\Delta S = S_f - S_{i'} = S(V_f, T=0) - S(V_i, T=0) \neq 0 :$$

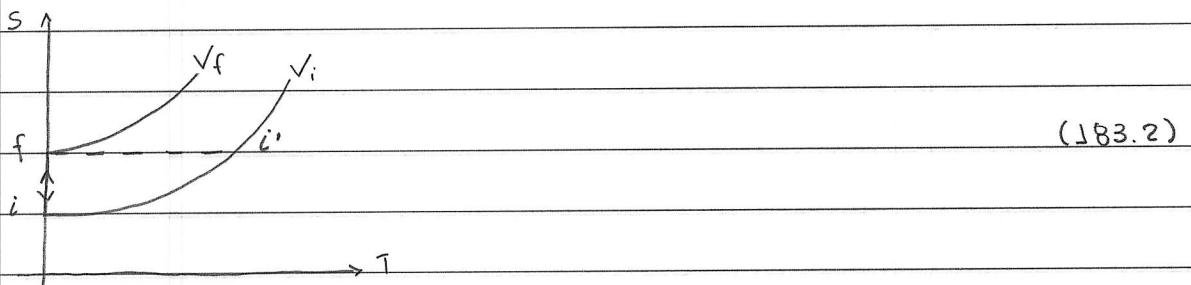
: NOT OK CI (183.1)

VOLTA: hipótese: \exists processo isotérmico e reversível

tal que $\Delta S = S(V_f, T) - S(V_i, T) \neq 0$, p/ $T \rightarrow 0$;

nesse caso, p/ o sistema hidrostático, podemos considerar

o processo isotérmico e reversível ($V_i, T_i = 0$) $\rightarrow (V_f, T_f = 0)$: \longleftrightarrow



$\hookrightarrow \exists$ processo isoentropico (---) $i' \rightarrow f$. Tal que

$$(V_i, T_i > 0) \rightarrow (V_f, T_f = 0) : \text{NOT OK CI (182.4)}$$

Obs.: o enunciado (182.4) é mais modesto que a afirmação

"impossibilidade" de um sistema atingir o zero

absoluto de temperatura;

p/ detalhes, veja comentários final Sec. 13.3, Lemons.

enunciado de Planck: a entropia de um sistema $S \rightarrow S_0 < +\infty$ quando $T \rightarrow 0$, sendo que o valor de S_0 independe do valor das demais variáveis termodinâmicas.

(184.1)

notar: enunciado (184.1) é equivalente ao enunciado (181.1) e inclui a hipótese (182.1);

de fato, enunciado (184.1) mais forte que enunciados (181.1) e (182.1).

consequências Eq. (184.1).

per as capacidades térmicas C_V e C_P

$$\text{como } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow \Delta S = S(V, T) - S(V, 0) = \int_0^T \frac{C_V(V, T')}{T'} dT'$$

notar: $\Delta S < +\infty$ somente se $C_V(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$

| Eq. (181.5) $\rightarrow C_P(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$: (184.2)
: OK c/ experimentos.

Ex.: calor específico molar.

$$\text{Eq. (174.3)}: C = rT + \beta T^3$$

\uparrow
 vibrações da rede (fônonos)
 \downarrow
 ~ elétrons

$$\Rightarrow C(T=0) = 0.$$

OBS.: veja comentários Sec. 13.4. Lemons sobre o valor da cte S_0 .

· Adkins: considere o enunciado de Simon p/ a 3^a Lei:
a contribuição p/ a entropia de um sistema de cada aspecto que está em equilíbrio termodinâmico $\rightarrow 0$
 $q.d.o \quad T \rightarrow 0$ (185.1)

sobre o termo "aspecto": parte do sistema que interage fracamente c/ as demais partes do sistema.

comparar enunciados (184.1) e (185.1): notar o valor 50!

· vamos considerar consequências adicionais (184.3),

· tensão superficial,

vimos que Eq. (185.1) : $\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_A = - \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T$

como $r = r(T) \rightarrow \frac{dr}{dT} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T$

(185.2)

similar Eq. (181.2) : $\frac{dr}{dT} \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0 \text{ ou } r = r(T=0) = \text{cte}$

Observado em ${}^3\text{He}$ e ${}^4\text{He}$: líquidos a $T \rightarrow 0$.

· matenível paramagnético,

Eq. (123.2) : $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$

como Eq. (42.5) : $m = X_m H$

$\hookrightarrow \mu_0 H \left(\frac{\partial X_m}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \rightarrow X_m(T=0) = \text{cte}$ (185.3)

Lembra: Lei de Curie (42.3) : $X_m = C/T$

Eq. (185.3) : " " " " NOT OK p/ baixas temperaturas!

· transição de fase sólido - líquido,

Eq. de Clausius-Clapeyron (158.3):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_L - S_S}{V_L - V_S}$$

${}^4\text{He}$: coexistência fases sólido e líquido $p \neq 0$;

nesse caso, temos que $S_L, S_S \rightarrow S_0$ $p \neq 0, T \rightarrow 0$

$$\hookrightarrow \frac{dp}{dT} \rightarrow 0 \quad p \neq 0, T \rightarrow 0, \text{ i.e.,}$$

cunva de coexistêncie S-L // eixo T : veja cunva de coexistêncie sólido- ${}^4\text{He}$ II no diagrama de fases (173.1)

· transição de fase supercondutor - metal normal,

$$\text{Lembra Eq. (177.2)}: \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta S}{\mu_0 \Delta m} = -\frac{(S_N - S_S)}{\mu_0 (m_N - m_S)}$$

$p \neq 0, T = 0$: supercondutor $p \neq 0, H < H_c$: veja diagrama de e metal normal $p \neq 0, H > H_c$: fases (175.3)

como as 2 fases são neclizadas a $T = 0 \rightarrow S_N, S_S \rightarrow S_0, p \neq 0$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \text{ou} \quad H_c(T \rightarrow 0) = \text{cte} : \text{OK c/ diagrama de fases (175.3)!}$$