

TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Aspectos da terceira lei:

- Mudança da entropia. termodinâmica.
- inatingibilidade de $T = 0\text{ K}$
- Entropia absoluta.

J. Thomson (1826-1909) e M. Berthelot

(1827-1907)

Reagentes químicos tendem a realizar a reação mais exotérmica possível.

2/ sistema a pressão constante. (isobárico em processo termodinâmico. (reac. química)).

$$Q = p(V_B - V_A) + U_B - U_A$$

$$= \underbrace{(U_B + pV_B)}_{H_B} - \underbrace{(U_A + pV_A)}_{H_A} = \Delta H$$

calor absorvido.

Reação exotérmica libera energia.

$$\begin{aligned} \text{.. Se } Q < 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H = H_B - H_A < 0 \\ \Rightarrow H_A - H_B > 0 \\ \text{III} \\ |\Delta H| > 0 \end{aligned}$$

Reação mais exotérmica maximiza $|\Delta H|$

$$|\Delta H|_{\max} = \max \{ H_A - H_B \} = H_A - \min H_B$$

↳ fixo.

Reações químicas exotérmicas.
tendem a realizar p/ atingir
menor estado de entalpia possível.

W. Nerst (1864-1941).

Critério apropriado p/ estabilidade
de sistemas em processos isobárico-isotérmicos

↳ min G $\sim$ energia livre
de Gibbs

$$G = U + pV - TS = H - TS.$$

$$\rightarrow \Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{isotérmico})$$

$$(H_A - H_B) = (G_A - G_B) + T(S_A - S_B)$$

$$\max \Delta H = \max (\Delta G + T\Delta S)$$

$$\hookrightarrow \min H_f = \min G_f + T \min S_B$$

$$p/ \lim_{T \rightarrow 0} \quad \text{se} \quad S_B \rightarrow 0$$

ainda podemos ter alguma
cont. do 2º termo

temos que ter que ΔS sempre
tende a um n° pequeno p/ $T \rightarrow 0$
p/ que princípio de Thomson e Boltzmann
diz que de fato ΔS deve ir a zero
já que é observado que
esse princípio é válido mesmo
p/ temperaturas não desprezíveis.

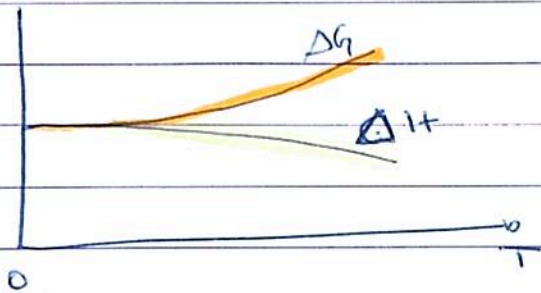
Se escrevermos.

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S.$$

Se ΔS é finito $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

$$\therefore \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\left. \frac{d\Delta H}{dT} \right|_{T=0} - \left. \frac{d\Delta G}{dT} \right|_{T=0}}{\left. \frac{dT}{dT} \right|_{T=0}} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S.$$

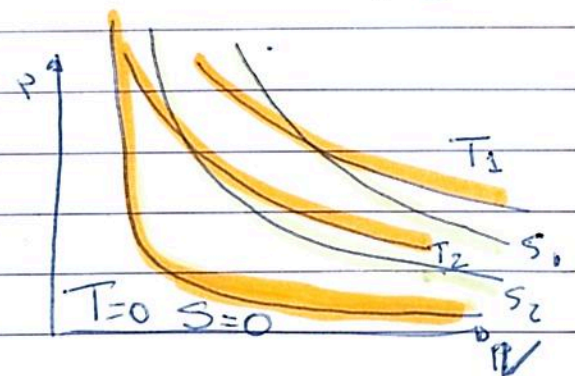
Se $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

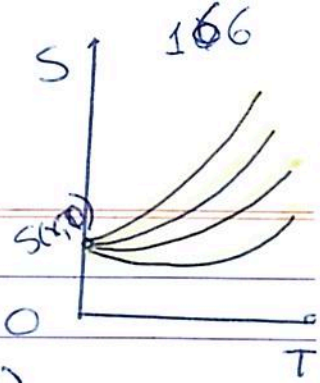


$$\left. \frac{d\Delta H}{dT} \right|_{T=0} = \left. \frac{d\Delta G}{dT} \right|_{T=0}$$

$\Delta S \rightarrow 0$ p/ $T \rightarrow 0 \rightarrow 0$

a $T \rightarrow 0$ isotermas
coincidem com
isoentropicas.





Note que se $\Delta S \rightarrow 0$ p/ $T \rightarrow 0$

$$\rightarrow S(x_1, 0) = S(x_2, 0) = S(x_3, 0)$$

algumas outras propriedades devem ter comportamento semelhante.

P/ processo descrito em termos de T e V :

$$dF = -S dT - p dV$$

↳ eq. de estado $S = S(V, T)$, $p = p(V, T)$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left[\frac{S(V + \Delta V, T) - S(V, T)}{\Delta V} \right]_T$$

no limite $T \rightarrow 0$ $\Delta S = S(V + \Delta V, T) - S(V, T) \rightarrow 0$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0 \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0$$

Similarmente $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0$$

$$\text{Como } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V \beta_p$$

$$\rightarrow \beta_p \rightarrow 0 \text{ p/ } T \rightarrow 0$$

Calor específico:

Como Capacidade Calorífica

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_x$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0 \rightarrow C_x \rightarrow 0, p/T \rightarrow 0.$$

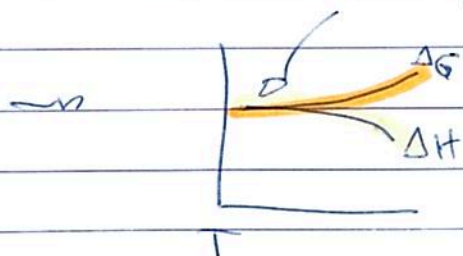
De fato. $\frac{C_x}{T} dT = dS$

$$\int_T^0 \frac{C_x}{T'} dT' = \Delta S = 0 \rightarrow C_x = 0 \quad p/T = 0$$

Se $C_p \rightarrow 0, p/T = 0$

ou como $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right)_p = 0 \text{ no } \lim_{T \rightarrow 0}$$



→ Inatingibilidade de $T=0$

'É impossível reduzir a temperatura de $\forall$ sistema a $T=0$ em um número finito de operações

Seja um sistema arbitrário, o qual queremos resfriar variando um parâmetro, indo de X_1 a X_2 resfriamos o sist de T_1 a T_2 .

$\therefore$

$$S(T_1, X_1) = S(0, X_1) + \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT$$

e

$$S(T_2, X_2) = S(0, X_2) + \int_0^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT$$

sendo $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \frac{C_x}{T} > 0$ sempre.

p/ que seja obtido maior resfriamento

Temos que $\Delta S = S(T_2, X_2) - S(T_1, X_1)$ tem que ser o menor possível $\rightarrow$ adiabático.

$$\text{Se } \Delta S \rightarrow 0 \quad S(0, X_2) + \int_0^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT$$

$$= S(0, X_1) + \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT$$

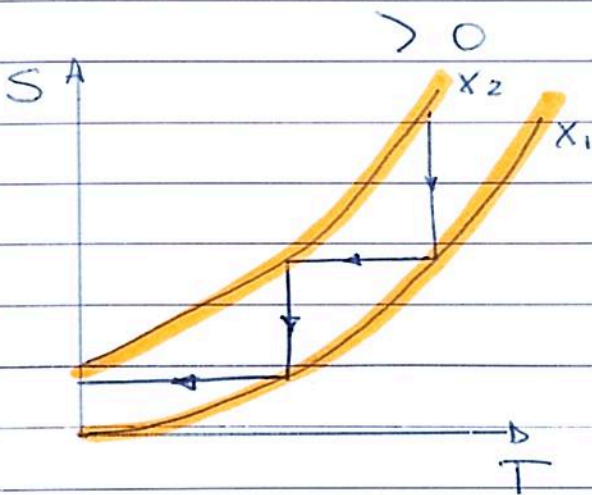
Sendo que $p/T \rightarrow 0$ $S(0, x_1) = S(0, x_2) = 0$.

$$\rightarrow \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x=x_1} dT = \int_0^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x=x_2} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_x}{T} dT$$

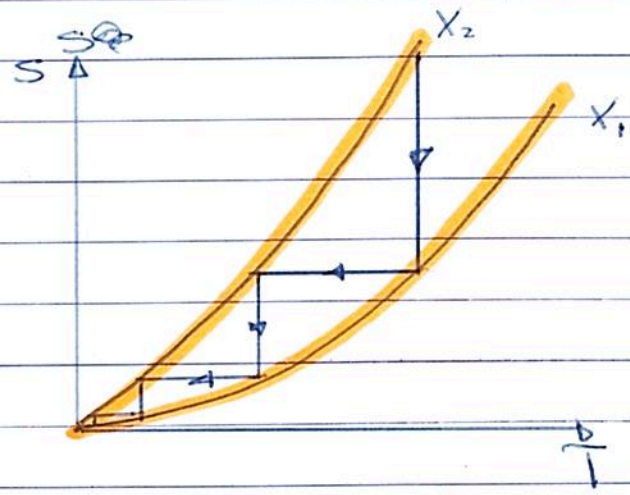
agora p/T_2 ser igual a zero

$$\rightarrow \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x=x_1} dT = 0 \quad \rightarrow T_1 = 0$$

se $T_1 \neq 0$ impossível



↳ viola 3ª lei



↳ viola.

