

Física II (4302112)

Turma T2 - noturno

Termodinâmica
(complementos)

Profa. Luciana V. Rizzo

A Terceira Lei da Termodinâmica



Entropia e probabilidade (relembrando)

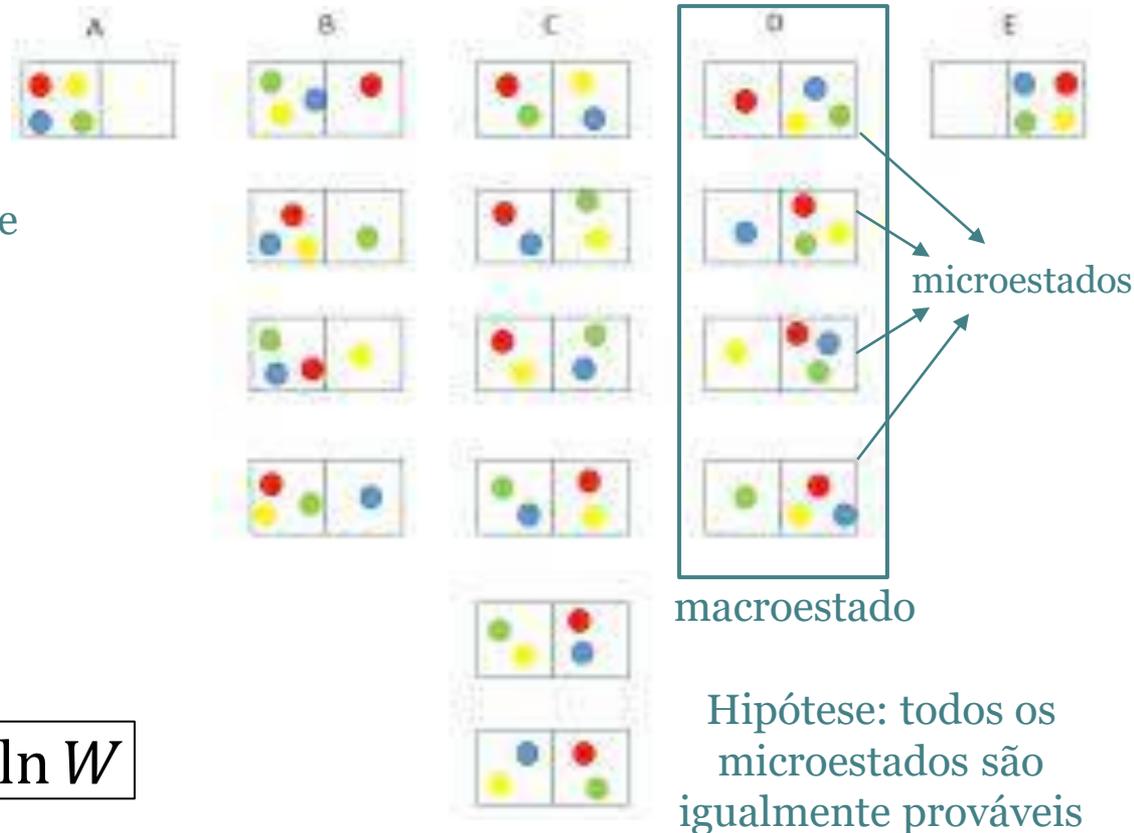
Macroestados correspondem à *descrição termodinâmica macroscópica* em termos de P, T, V.

W: multiplicidade, isto é, número de microestados em cada macroestado

$$W = \frac{N!}{N_E! N_D!}$$

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right)$$

$$S = k \ln W$$



Terceira Lei da Termodinâmica

Nernst (1912): quando um sistema se aproxima da temperatura do zero absoluto, todo o movimento cessa, e a entropia tem um valor mínimo.

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

Substância cristalina perfeita: em $T=0$ K cessa o movimento térmico e $S=0$, pois o cristal atinge um estado fundamental com apenas um microestado possível ($W=1$).

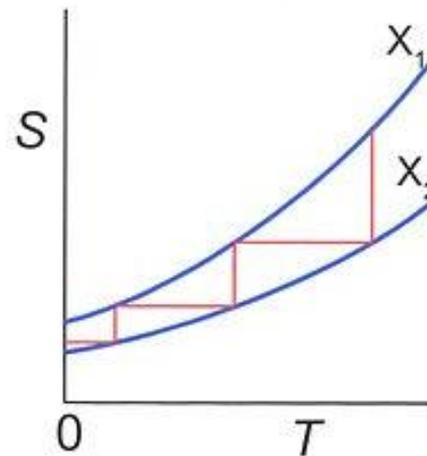
$$S = k \ln W$$

Terceira Lei da Termodinâmica

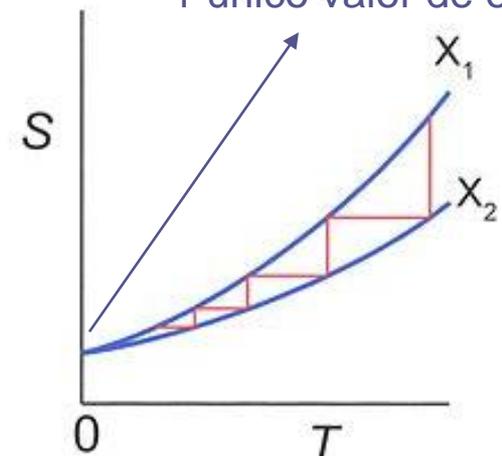
"É impossível para qualquer procedimento, levar a temperatura à $T = 0 \text{ K}$ em um número finito de operações"

Suponha que a temperatura de uma substância seja reduzida utilizando uma combinação de processos reversíveis adiabáticos e isotérmicos. Se houvesse uma diferença na entropia no zero absoluto, $T=0$ poderia ser alcançado em um número finito de operações. Porém, $\Delta S=0$ em $T=0$, de modo que um número infinito de operações seria necessário.

Menor temperatura já alcançada: $\sim 10^{-12} \text{ K}$



Em $T = 0 \text{ K}$ só pode haver 1 único valor de entropia.



Limitações para atingir o zero absoluto

- A isoterma $T=0\text{K}$ coincide com a adiabática $S=0$. Ou seja, a isotérmica $T=0\text{K}$ não pode cruzar com nenhuma outra adiabáticas.
- Violaria o princípio da incerteza de Heisenberg
- Violaria a 2ª Lei da Termodinâmica: uma máquina de Carnot com fonte fria a 0K operaria com 100% de rendimento

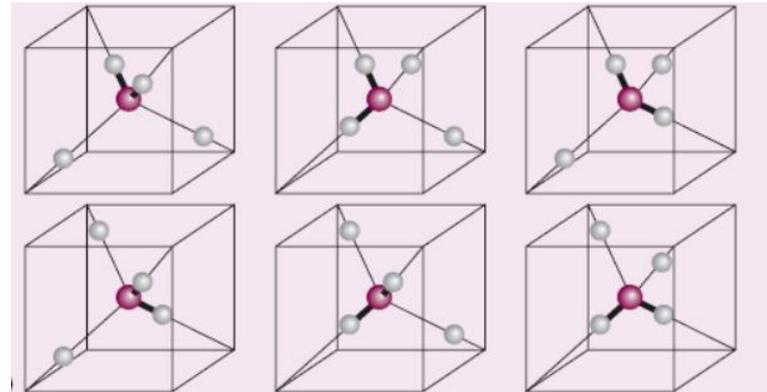
Entropia residual

Se a substância não for um cristal perfeito, pode sobrar uma entropia residual ($S > 0$) em $T = 0$ K. Isso pode acontecer se:

- o sistema parou em uma configuração que não é a configuração de energia mínima
- o macroestado correspondente à mínima energia tem mais de um microestado possível
- Exemplo: entropia residual do gelo

Número de maneiras pelas quais o átomo de O (em Vermelho) pode fazer 2 ligações químicas curtas e 2 ligações longas com seus 4 vizinhos.

$$S(0) = k \ln \left(\frac{3}{2} \right)^N = Nk \ln \frac{3}{2} = nN_A k \ln \frac{3}{2} = nR \ln \frac{3}{2} \\ = 3,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

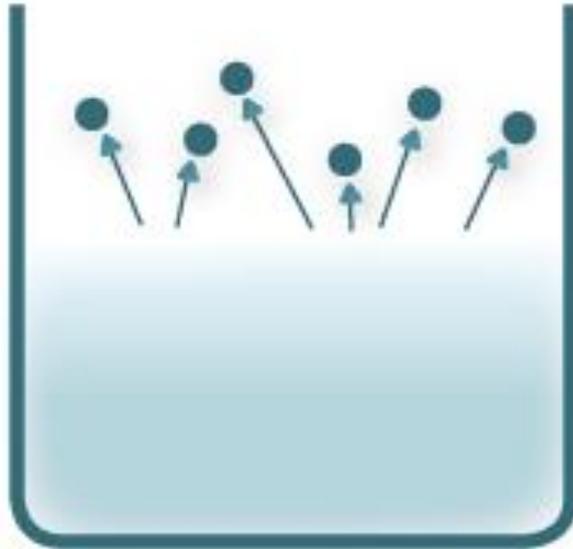


Evaporação



Evaporação X Ebulição

Evaporação

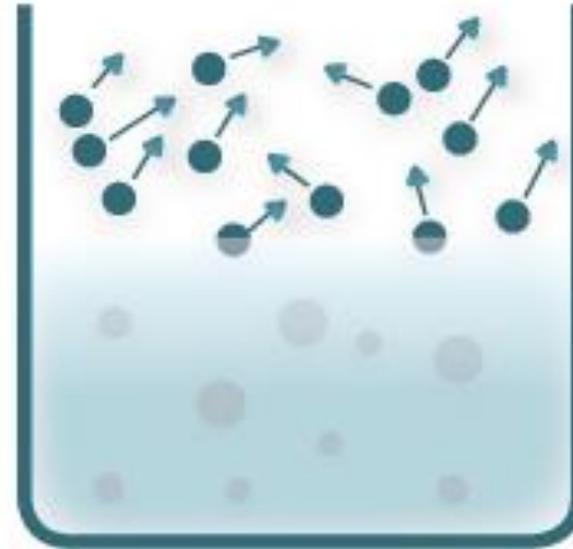


Ocorre na interface líquido-gás.

As bolhas de gás não se formam no seio do líquido, porque a pressão do gás (das moléculas na fase gasosa) é menor que a pressão atmosférica

É favorecida pela temperatura, mas ocorre abaixo do ponto de ebulição.

Ebulição



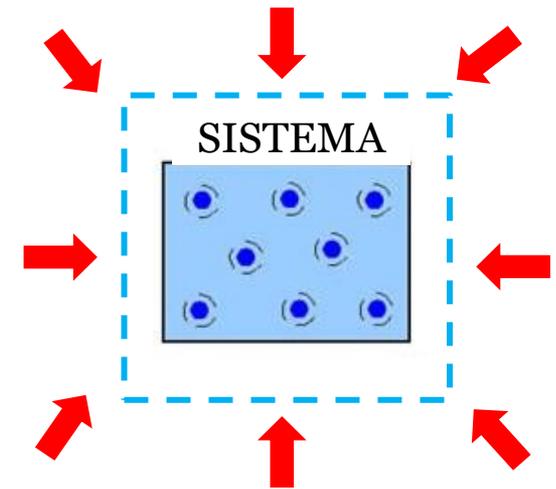
Ocorre na interface e dentro do líquido.

As bolhas de gás formam-se e sobem no seio do líquido, porque a pressão do gás (das moléculas na fase gasosa) vence a resistência oferecida pela pressão atmosférica

É necessário atingir a temperatura do ponto de ebulição.

Evaporação como sumidouro de calor

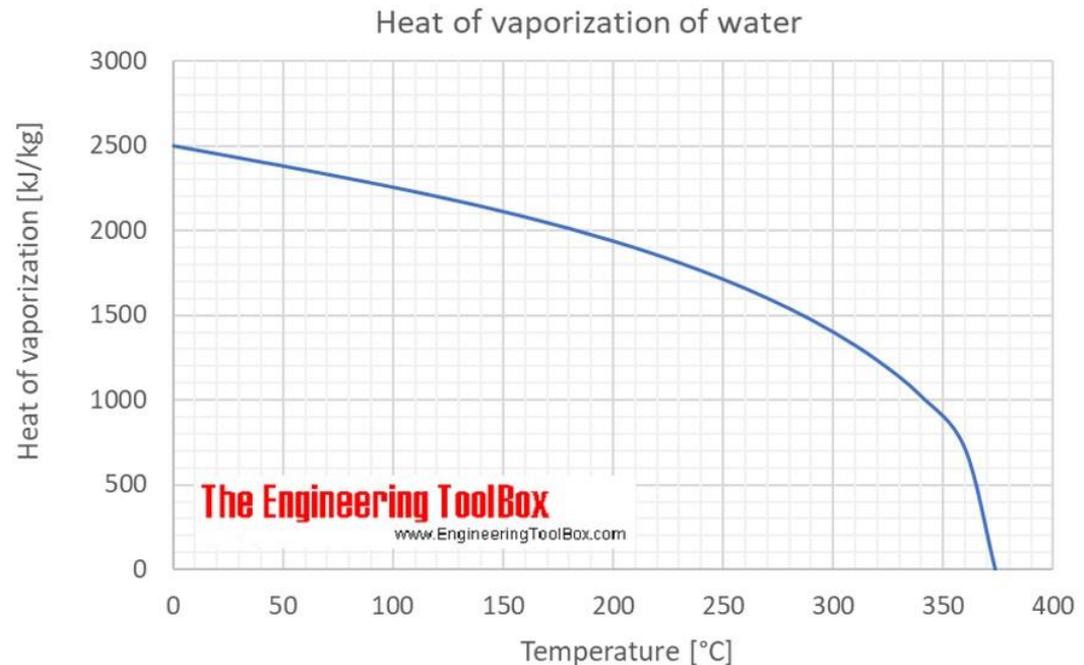
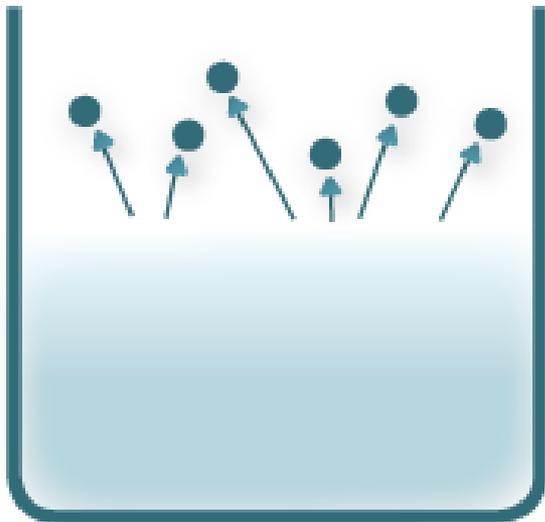
- Sumidouros (absorção de calor da vizinhança):
 - Ebulição ou vaporização
 - Fusão
 - Evaporação
- Importância da evaporação como sumidouro de calor (exemplos):
 - Termo regulação em animais
 - Evapotranspiração (vegetais)
 - Termodinâmica da atmosfera



Calor latente de evaporação da água

- A 100°C , $L_{\text{evaporação}} \cong L_{\text{vaporização}} \cong 540 \text{ cal/g}$
- A 30°C , $L_{\text{evaporação}} \cong 580 \text{ cal/g}$
- A 20°C , $L_{\text{evaporação}} \cong 586 \text{ cal/g}$
- Quanto menor a temperatura, maior a energia a ser fornecida para que as moléculas da interface líquido-ar evaporem

Evaporação



Exemplo

Resposta:
a) 234 kcal
b) 4,4 °C

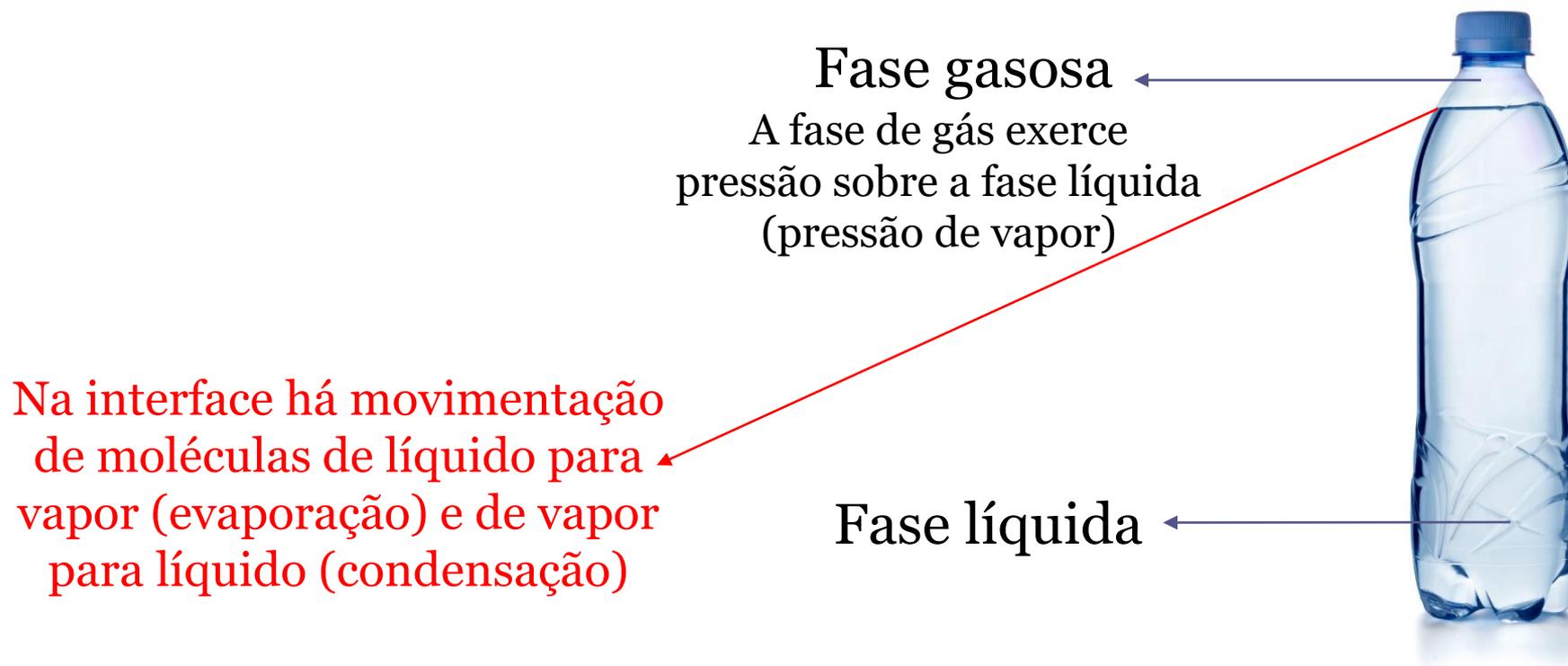
Um dos mecanismos de termo regulação do corpo humano é a transpiração pela da pele. Ao evaporar, o suor retira calor do corpo. Suponha que uma pessoa de 64 kg realiza exercício físico em um ambiente cuja temperatura é de 20 °C.

Dados: calor latente de vaporização da água a 20°C = 586 cal/g;
calor específico médio do corpo humano = 0,83 cal/g.°C.

- a) Se a pessoa perder 0,4 kg de água evaporada através do suor, determine a quantidade de calor perdida pelo corpo por evaporação.
- b) Caso a pessoa esteja utilizando roupas que impeçam a evaporação do suor, a quantidade de calor determinada no item a) permaneceria no corpo, causando um aumento de temperatura ΔT . Determine o valor de ΔT .

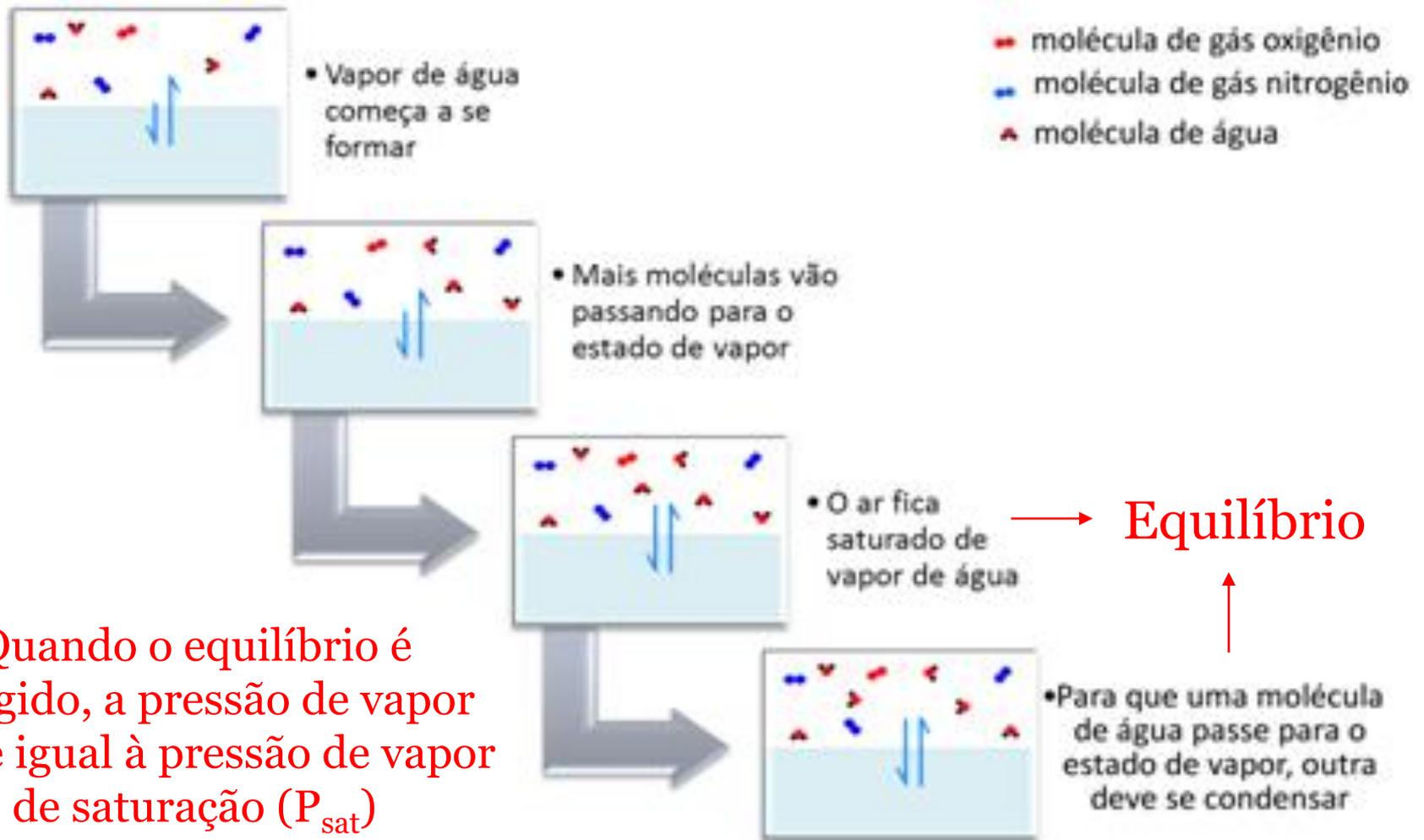
Pressão de vapor

- Pressão exercida pelo vapor sobre o líquido em um recipiente fechado
- Depende da substância e da temperatura



Pressão de vapor de saturação (ou pressão de vapor de equilíbrio)

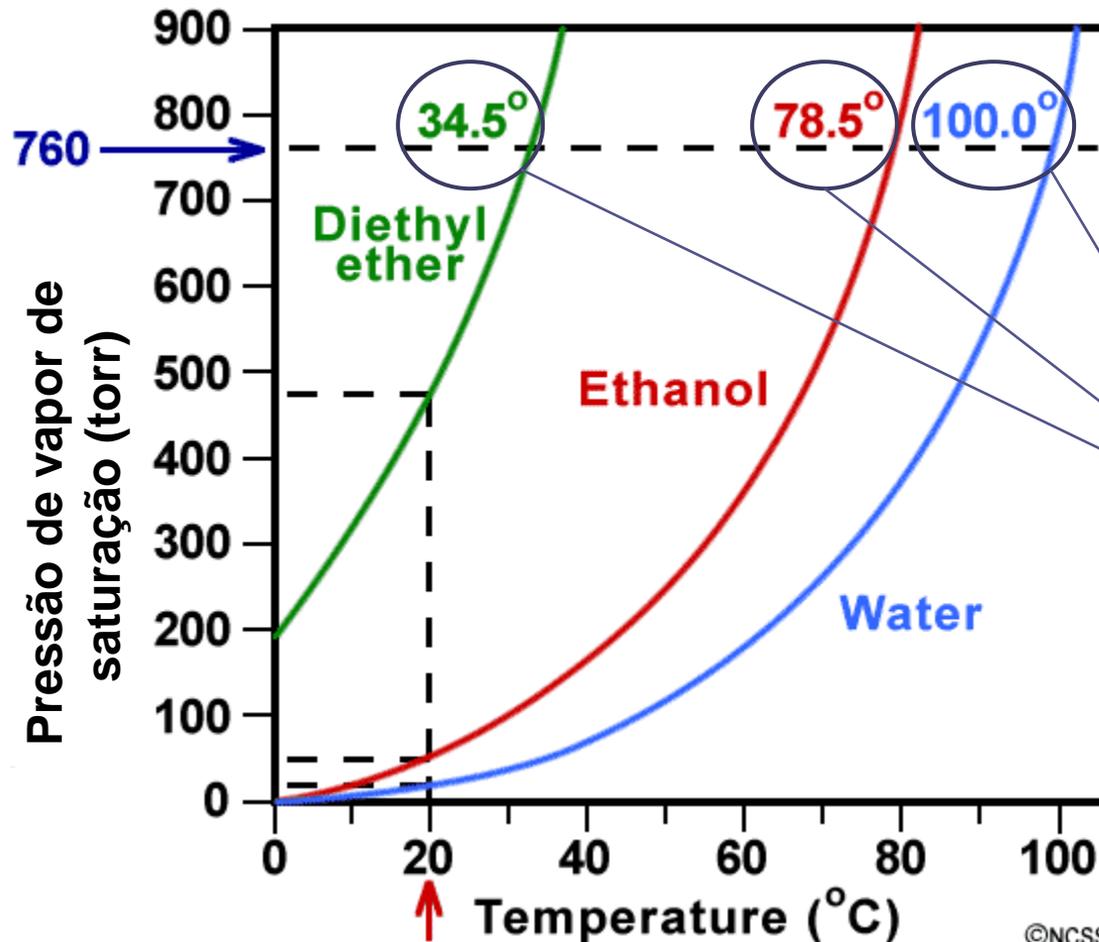
- Equilíbrio dinâmico



Quando o equilíbrio é atingido, a pressão de vapor (P_v) é igual à pressão de vapor de saturação (P_{sat})

Pressão de vapor de saturação

- Depende da substância e da temperatura



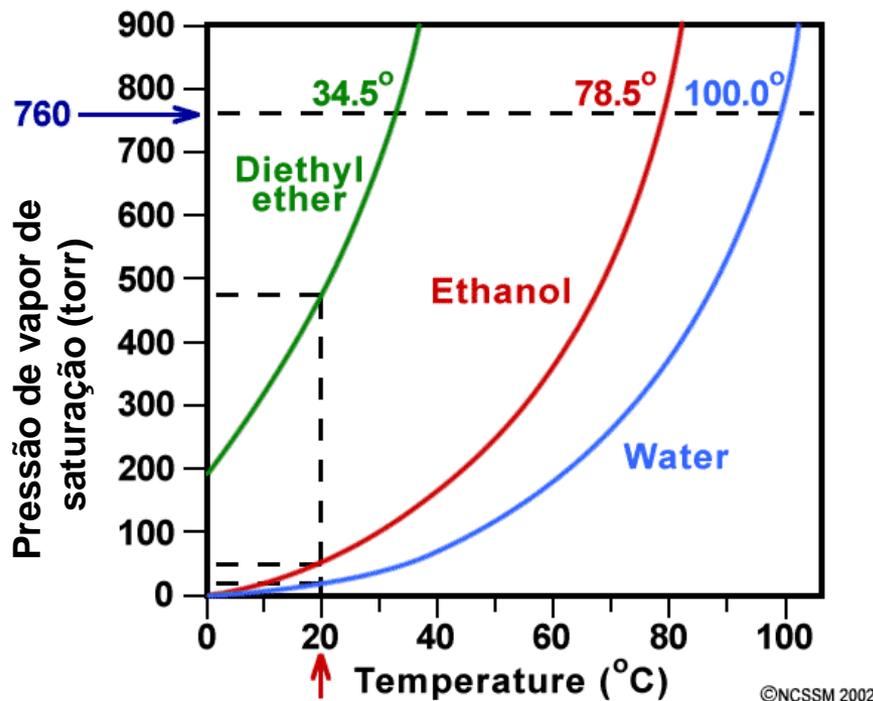
P_{sat} aumenta com a temperatura

Pontos de ebulição a 1 atm (760 torr)

Atenção, isso não é um diagrama de fases! No eixo y temos a pressão de vapor de saturação, e não a pressão a que a substância está submetida.

Pressão de vapor de saturação: como calcular?

- Uso de equações empíricas



Equação de Tetens (água):

$$P_{sat} = 0,61078 \exp\left(\frac{17,27 T}{T + 237,3}\right)$$

Equação de Antoine:

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{C + T}$$

Umidade relativa do ar (UR)

$$UR(\%) = 100 \frac{P_v}{P_{sat}}$$

Pressão parcial de vapor d'água no ar

Pressão de vapor de saturação da água

- Perguntas:

- O que significa umidade relativa de 100%?
- A UR depende de que?

Depende implicitamente da temperatura do ar (P_{sat}) e da quantidade de vapor d'água no ar (densidade de vapor d'água ou umidade absoluta).

Relação entre UA e pressão de vapor d'água

Equação de estado aplicada ao vapor d'água: $P_v \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Pressão parcial de vapor d'água no ar

Número de mols de água $n = \frac{m_v}{M_{H_2O}}$

$$P_v \cdot V = \frac{m_v}{M_{H_2O}} \cdot R \cdot T \quad \rightarrow \quad \frac{m_v}{V} = \frac{P_v \cdot M_{H_2O}}{R \cdot T}$$

$= UA$

Massa molar H₂O:
18 g/mol

Pressão parcial de vapor d'água no ar
(Pa)

Temperatura do ar
(K)

Umidade absoluta
em g/m³

Constante dos gases
8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ (SI)

$$UA = \frac{M_{H_2O} \cdot P_v}{R \cdot T}$$

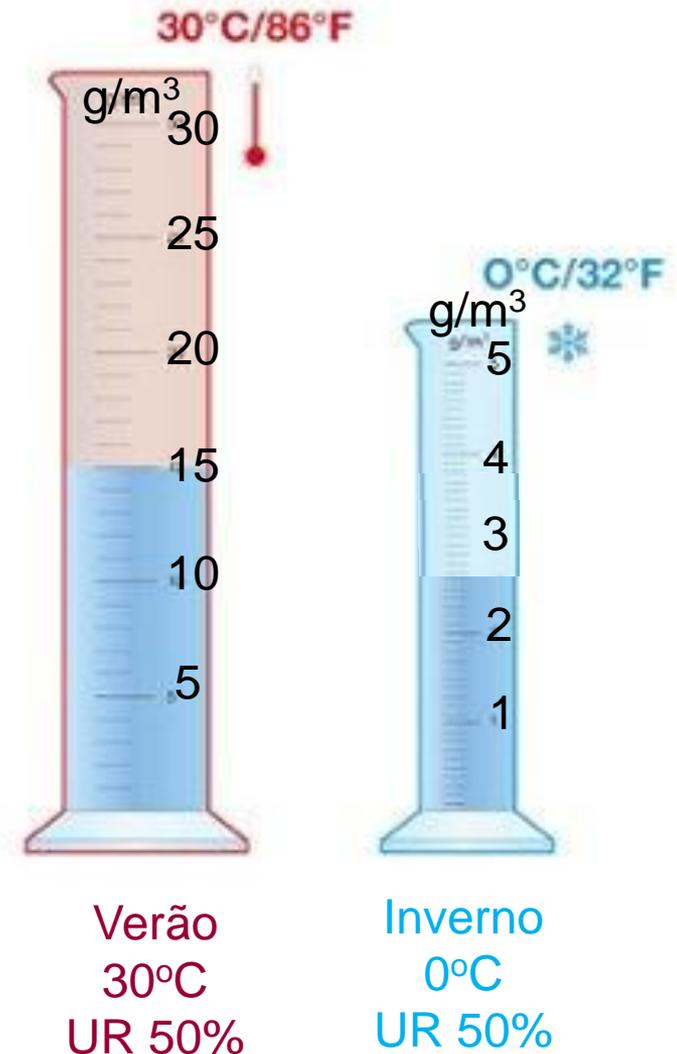
Qual é a diferença entre umidade relativa e umidade absoluta do ar?

Verão: $P_{sat} = 4,24 \text{ kPa}$

- A 30°C, o ar comporta no máximo 30 g/m³ de vapor d'água.
- UA = 15 g/m³
- UR = 50%

Inverno: $P_{sat} = 0,61 \text{ kPa}$

- A 0°C, o ar comporta no máximo 4,8 g/m³ de vapor d'água.
- UA = 2,4 g/m³
- UR = 50%



Condições para evaporação de água na atmosfera

- a) existência de uma fonte de energia (radiação solar, calor sensível da atmosfera ou da superfície evaporante). A mudança da fase líquida para a fase de vapor consome 586 cal/g a 20 °C;
- b) existência de um gradiente de concentração de vapor, isto é, uma diferença entre a pressão de saturação do vapor na atmosfera (P_{sat}) e a pressão parcial de vapor d'água na atmosfera.