

A equação de Sackur-Tetrode e a experiência

$$\sigma = N \left[\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right]$$

- Variações na entropia podem ser medidas
- Processos reversíveis: $d\sigma = dQ/\tau$
- Uma medida absoluta da entropia exige um estado onde a entropia é conhecida
- *Terceira Lei* da termodinâmica: $\sigma \rightarrow cte$ com $\tau \rightarrow 0$
- Em sistemas ideais o estado fundamental é único
- Cristal real: uma única vacância $\Rightarrow \sigma = \ln N$

Détour: energia potencial gravitacional

- E_p zero a uma separação infinita da Terra
- Na superfície terrestre calculamos o valor $E_p = -\frac{GMm}{R}$
- Medimos \mathbf{F} e calculamos $\int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$
- Medimos a diferença de E_p entre dois estados
- A medida precisa ser reversível (não haver atrito ou aceleração da massa, *etc.*)
- Potencial gravitacional absoluto: precisamos começar as medidas numa separação infinita

Valor experimental da entropia do gás neon a 27.2 K

$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p \implies \sigma_f - \sigma_i = \int_{\tau_i}^{\tau_f} \frac{C_p}{\tau} d\tau$$

- Problema inicial: C_p a baixas temperaturas, extrapolação a $\tau = 0$ usando a lei de Debye

$$S_{\text{sólido}} = 14.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- No ponto de liquificação 24.55 K são necessários 335 J mol⁻¹ para derreter o sólido

$$\Delta S_{\text{liquificação}} = \frac{335 \text{ J mol}^{-1}}{24.55 \text{ K}} = 13.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- C_p foi medido do ponto de liquificação ao ponto de ebulição 27.2 K

$$\Delta S_{\text{líquido}} = 3.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Para vaporizar o líquido a 27.2 K é necessária a quantidade de calor de 1761 J mol⁻¹

$$\Delta S_{\text{vaporização}} = \frac{1761 \text{ J mol}^{-1}}{27.2 \text{ K}} = 64.62 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Valor da entropia do gás neon a 27.2 K

- O **valor experimental** da entropia do gás neon a 27.2 K

$$S_{\text{gás}} = S_{\text{sólido}} + \Delta S_{\text{liquificação}} + \Delta S_{\text{líquido}} + \Delta S_{\text{vaporização}} = 96.40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Valor calculado com a expressão de **Sackur-Tetrode**

$$S_{\text{gás}} = 96.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$