

**Exemplo 37:** Dois objetos, de capacidades térmicas  $C_1$  e  $C_2$  e temperaturas iniciais  $T_{10}$  e  $T_{20} > T_{10}$ , são colocados em contato térmico e atingem o equilíbrio sem passar por uma transição de fase. Calcule a temperatura final e a variação de entropia do sistema.

Por conservação de energia,  $\Delta U = 0 = Q_1 + Q_2$ :

$$C_1 \int_{T_{10}}^{T_f} dT + C_2 \int_{T_{20}}^{T_f} dT = 0 \rightarrow T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}.$$

E para a variação de entropia:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{SIST}} &= C_1 \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_2 \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} = \ln \left( \frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}} \right). \end{aligned}$$

Notem que embora o processo de troca de calor seja irreversível, é possível fazê-lo de forma reversível<sup>94</sup>, intermediando a passagem de calor com máquinas reversíveis, chegando ao mesmo resultado.

<sup>94</sup>Mas se este processo é irreversível, como podemos usá-lo para calcular a variação da entropia do sistema? Vamos procurar então um processo reversível que compartilhe os mesmos estados inicial e final com o processo acima. Para isso intermediamos a troca de calor entre os dois corpos com uma máquina reversível, utilizando um reservatório térmico auxiliar à temperatura  $T_0$ . Considere, primeiramente, o objeto 2, que será levado de  $T_{20}$  a  $T_f$ . Como agora o processo é reversível, a variação de entropia total é nula:

$$\Delta S = C_2 \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{dT}{T} + \frac{Q_R}{T_0} = 0,$$

assim, a quantidade de calor (mínima) entregue ao reservatório é

$$Q_R = -T_0 C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} > 0$$

e o trabalho produzido pela máquina (máximo):

$$W = |Q_2| - |Q_R| = C_2(T_{20} - T_f) + T_0 C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}.$$

Esta energia será usada para retirar, reversivelmente, a mesma quantidade  $Q_R$  de outro reservatório, este à temperatura  $T'_0$ . Assim, a máquina despeja  $Q_R$ , junto com  $W$ , no sistema 1 (conservando, portanto, energia), funcionando portanto como refrigerador. Com isso, a temperatura vai de  $T_{10}$  até  $T_f$ . Podemos primeiramente calcular como se o processo fosse de  $T_f$  a  $T_{10} < T_f$ . As expressões são as mesmas do caso anterior, que ia de  $T_{20}$  a  $T_f$ , substituindo  $T_{20}$  por  $T_f$ ,  $T_f$  por  $T_{10}$  e  $C_2$  por  $C_1$ , todas multiplicadas por  $-1$ . O calor retirado do reservatório, que deve ser igual a  $Q_R$ , é

$$Q_R = -T'_0 C_1 \ln \frac{T_{10}}{T_f} < 0.$$

O trabalho absorvido é

$$W = C_1(T_{10} - T_f) + T'_0 \ln \frac{T_{10}}{T_f}.$$

Por conservação de energia obtemos a temperatura do segundo reservatório:

$$C_2(T_{20} - T_f) + T_0 C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} = C_1(T_f - T_{10}) + T'_0 \ln \frac{T_{10}}{T_f} \rightarrow T'_0 = T_0 \frac{C_2 \ln(T_f/T_{20})}{C_1 \ln(T_{10}/T_f)}.$$

Assim, a variação de entropia dos reservatórios é

$$\Delta S_{\text{RES}} = \frac{1}{T_0} \left( -T_0 C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} \right) + \frac{1}{T'_0} \left( T'_0 C_1 \ln \frac{T_{10}}{T_f} \right) = -\ln \left( \frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}} \right) = -\Delta S_{\text{SIST}}.$$

Portanto, a variação da entropia do sistema, nos casos reversível e irreversível, é a mesma: a energia que sai de 2 e entra em 1 é a mesma nos dois casos, o caráter reversível ou não depende do processo intermediário.

**Exemplo 38:** No Ex. 37 calculamos a entropia de dois objetos que trocam calor, mas desconsideramos a possibilidade de mudança de fase. Vamos supor que o ponto de fusão de uma substância é  $T_0$  e o seu calor latente é  $L$ . Qual a variação de entropia quando a massa  $m$  da substância funde a esta temperatura?

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T} = \frac{1}{T_0} \int dQ_R = \frac{mL}{T_0}$$

O resto do sistema terá  $-\Delta S$  e  $\Delta S_U = \Delta S - \Delta S = 0$ .

**Exemplo 39:** Vamos calcular a entropia de um gás ideal. Tomemos um processo reversível, quasi-estático, arbitrário, no qual um gás ideal recebe uma quantidade de calor

$\delta Q_R$ . Pela primeira lei:

$$\delta Q = dU + PdV = Nc_v dT + \frac{NRT}{V} dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = Nc_v \frac{dT}{T} + \frac{NR}{V} dV = d(Nc_v \ln T + NR \ln V).$$

Integrando, obtemos

$$S = Nc_v \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 = NR \ln \left( \frac{T^{f/2} V}{T_0^{f/2} V_0} \right) + S_0.$$

Com isso podemos calcular a entropia de qualquer estado em que o gás ideal se encontra. Se tivermos um processo em que  $T^{f/2} V = T_0^{f/2} V_0$ , o argumento do logaritmo, então  $\Delta S = 0$ . Mas  $T^{f/2} V = \text{cte}$  é equivalente a  $PV^\gamma = \text{cte}$ . Assim, um processo adiabático reversível é também dito isoentrópico.

**Exemplo 40:** A expansão livre de um gás é um processo irreversível sem troca de calor com a vizinhança. Então

$$\int_i^f \frac{\delta Q_i}{T} = 0.$$

Sendo irreversível, devemos ter  $\Delta S > 0$  (e a expressão acima não é a variação de entropia do sistema). Para obter  $\Delta S$ , devemos calcular a integral usando um processo reversível como, por exemplo, a expansão isotérmica. Para isso é preciso usar um reservatório térmico externo, aumentando o universo do problema. Assim, a variação total da entropia será nula (o

processo agora é reversível) e o aumento da entropia do sistema será compensado exatamente pela diminuição da entropia do reservatório (o primeiro ganha e o segundo perde calor). Este valor calculado para o sistema corresponderá à variação de entropia para o caso irreversível. Para um gás ideal:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = NR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0.$$

O mesmo resultado é obtido usando o resultado do Ex. 39.

**Exemplo 41:** Um gás ideal é aquecido reversivelmente de  $T_1$  até  $T_2$  por dois processos distintos: a) isocórico ou b) isobárico. Em cada um, qual a variação de entropia?

Para o processo isobárico:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = Nc_p \frac{dT}{T}. \rightarrow \Delta S_{\text{isob}} = Nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Alternativamente, utilizando o resultado do Ex. 39 para a variação de entropia em um gás ideal:

$$\Delta S = Nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + NR \ln \frac{NRT_2/P_2}{NRT_1/P_1} = N(c_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Para o processo isocórico:

$$dS = Nc_v \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S_{\text{isoc}} = Nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$