

**Questão 1** – Pede-se: Mostre que o trabalho de compressão sobre um gás ideal depende do caminho tomado. Ou seja, que depende de como ocorre a variação dos estados até o final do processo.

Tomemos um caminho  $C_1$  isotérmico de  $(v_1, p_1)$  a  $(v_2, p_2)$  e um caminho  $C_2$  tal como: Aquecimento a volume específico constante de  $(v_1, p_1)$  a  $(v_1, p_2)$ ; depois compressão isobárica de  $(v_1, p_2)$  a  $(v_2, p_2)$ . Desse modo, se:

$$p(T, v) = \frac{RT}{v}$$

teríamos:

$$\boxed{\int_{C_1} p dV > \int_{C_2} p dV}$$

O que, portanto, mostra que dois caminhos  $C_1$  e  $C_2$  podem trazer **diferentes valores de trabalho**.

**Questão 2** – Problema: sala de  $20 \times 10 \times 5 m^3$  preenchida por ar e que percorrerá um processo que o levará de 303K a 293K.

Pergunta-se: qual a variação de energia necessária na forma de calor para que o sistema percorra tal processo.

Hipóteses/Considerações:

- (1) O calor específico a volume constante do ar se mantém constante ao menos sobre o intervalo  $293K < T < 303K$ ;
- (2) Não há variações na energia cinética ( $E_c$ ) nem na energia potencial ( $E_p$ ) do sistema;
- (3) Não há transferência de energia na forma de trabalho pela fronteira do sistema sala;
- (4) O ar se comporta como um gás ideal;

Balanco de energia para o sistema fechado (por mol de ar; J/mol):

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q - \delta W \\ d(u + E_c + E_p) &= \delta Q - \delta W \end{aligned}$$

Aplicando a hipótese (2) e (3) obtemos:

$$\begin{aligned} d(u + \cancel{E_c} + \cancel{E_p}) &= \delta Q - \cancel{\delta W} \\ du &= \delta Q \end{aligned}$$

Uma vez que a energia interna de um gás ideal varia somente com a temperatura, temos que:

$$\begin{aligned} c_v &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \\ du &= c_v dT \end{aligned}$$

Desse modo, tem-se que:

$$\begin{aligned} \delta Q &= c_v dT \\ \int_1^2 \delta Q &= \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \end{aligned}$$

da hipótese (1) segue que:

$$Q = c_v(T_2 - T_1)$$

O calor encontrado está por unidade de mol (J/mol). Portanto, deve-se conhecer quantos mols de ar possui a sala para conhecermos a quantidade de energia necessária ao resfriamento. Da hipótese (4) segue que:

$$n = \frac{p_1 V}{RT_1}$$

Por fim, segue-se que a energia necessária ao resfriamento é:

$$nQ = \frac{p_1 V}{RT_1} \cdot c_v(T_2 - T_1) \approx \boxed{-8,4 \cdot 10^6 J}$$

onde:

$$\begin{array}{lll} V = 1000m^3 & T_1 = 303K & R = 8,314J(mol \cdot K)^{-1} \\ c_v = 20,9J(mol \cdot K)^{-1} & T_2 = 293K & p_1 = 101325Pa \end{array}$$

**Questão 3** – Problema: (a) Para um gás ideal, mostrar que assim como sua energia interna, sua entalpia também varia somente com a temperatura. (b) Além disso,  $c_p = c_v + R$ .

(a)

$$pv = RT \quad (1)$$

$$h = u + pv \quad (2)$$

Substituindo (1) em (2) obtemos:

$$h = u + RT \quad (3)$$

Como  $u$  de um gás ideal varia somente com  $T$ , segue de (3) que a entalpia de um gás ideal varia somente com  $T$  também:

$$\boxed{h(T) = u(T) + RT} \quad (4)$$

(b) Para gases ideais, vale (5) e (6), uma vez que  $h$  e  $u$  variam somente com  $T$ :

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \quad (5)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \quad (6)$$

portanto, derivando (4) em relação a  $T$  e usando (5) e (6) em (7) obtemos:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R \quad (7)$$

$$\boxed{c_p = c_v + R} \quad (8)$$

**Questão 4** – Problema: Ar, a 300K e 1atm é aquecido até 600K sem se expandir. Após isso, é deixado que se expanda contra uma pressão constante de 1atm adiabaticamente. Pede-se: Qual o trabalho realizado pelo processo e comparar com o calor transferido inicialmente para aquece-lo até 600K.

Bom, para determinarmos o trabalho sem conhecer o caminho, o balanço de energia nos auxilia. Para tanto, iremos dividir o problema em dois processos: o de aquecimento (1→2) e o de expansão (2→3). O trabalho realizado se encontra no processo (2→3). Assim, pelo balanço de energia em um sistema fechado temos:

$$\int_2^3 dE = \int_2^3 \delta Q - \int_2^3 \delta W \quad (1)$$

por ser uma expansão adiabática e desprezando os efeitos de  $E_c$  e  $E_p$ :

$$\int_2^3 d(u + \cancel{E_c} + \cancel{E_p}) = \int_2^3 \cancel{\delta Q} - \int_2^3 \delta W$$

$$\int_2^3 du = - \int_2^3 \delta W \quad (2)$$

seguimos com as considerações de que a energia interna de um gás ideal só varia com a temperatura e o trabalho de expansão foi feito à pressão constante (contra a atmosfera,  $p_3 = 1atm = 101350Pa$ ):

$$\int_{T_2}^{T_3} c_v dT = - \int_{v_2}^{v_3} p_3 dv \quad (3)$$

$$c_v(T_3 - T_2) = -p_3(v_3 - v_2) \quad (4)$$

Não iremos conseguir achar o trabalho sem conhecer  $v_3$  ou  $T_3$ . Logo, devemos procurá-los. No processo de aquecimento  $1 \rightarrow 2$  temos:

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} \quad (5)$$

$$v_1 = v_2 \quad (6)$$

$$p_2 = \frac{RT_2}{v_2} = \frac{RT_2}{v_1} \quad (7)$$

Do problema temos que  $T_1 = 300K$ ;  $T_2 = 600K$ ;  $p_1 = 101325Pa$ ;  $R = 8,314J(mol \cdot K)^{-1}$ ;  $c_v = 20,9J(mol \cdot K)^{-1}$ . Então, substituindo os valores em (5), (6) e (7) encontramos:  $v_1 = v_2 = 0,0246m^3mol^{-1}$ ;  $p_2 = 202650Pa$ . Relacionando agora o estado 2 com o estado 3 temos:

$$\frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} \quad (8)$$

$$T_3 = \frac{T_2 p_3 v_3}{p_2 v_2} \quad (9)$$

substituindo (9) em (4) temos:

$$c_v \left( \frac{T_2 p_3 v_3}{p_2 v_2} - T_2 \right) = -p_3(v_3 - v_2) \quad (10)$$

isolando  $v_3$  com um pouco de álgebra encontramos:

$$v_3 = \frac{v_2(p_3 p_2 v_2 + c_v T_2 p_2)}{c_v p_3 T_2 + p_3 p_2 v_2} \quad (11)$$

Assim, com (11) obtemos  $v_3 = 0.0422m^3mol^{-1}$  e concluímos que:

$$W = -p_3(v_3 - v_2) = \boxed{-1784Jmol^{-1}}$$

O que significa que o sistema realizou 1784J de trabalho, uma vez que o sinal de negativo indica que é uma energia que saiu do sistema (ou seja, que ele realizou trabalho).

Para comparar o calor do aquecimento no processo  $1 \rightarrow 2$  com o trabalho realizado em  $2 \rightarrow 3$ , usamos o balanço de energia em (1) sobre os estados  $1 \rightarrow 2$ , e assim:

$$Q = c_v(T_2 - T_1) = \boxed{6270 J mol^{-1}}$$

Ou seja, o calor adicionado é aproximadamente 3,5 vezes maior que o trabalho realizado.

**Questão 5** – Problema: Análogo à **Questão 4**; mudou as condições  $1 \rightarrow 2$  e agora a pressão de expansão é alterada em análises como (i), (ii) e (iii).

(i) Trabalho contra  $p_1 = p_3 = 101325 Pa$ . As condições são:  $T_1 = 298 K$ ;  $T_2 = 673 K$ ;  $v_1 = v_2$ ;  $c_v = 10,9 J(mol \cdot K)^{-1}$ ;  $R = 8,314 J(mol \cdot K)^{-1}$ . O balanço de energia para o sistema fechado segue como na **Questão 4**, e assim o calor no processo  $1 \rightarrow 2$  é de:

$$Q = c_v(T_2 - T_1) = \boxed{7838 J mol^{-1}}$$

Ainda, pelo mesmo procedimento da **Questão 4** encontramos:  $v_1 = v_2 = 0.0245 m^3 mol^{-1}$ ;  $p_2 = 228832 Pa$ ;  $v_3 = 0.0466 m^3 mol^{-1}$  e, portanto:

$$W_i = -p_3(v_3 - v_2) = \boxed{-2239 J mol^{-1}}$$

(ii) Agora, são duas etapas. Primeiro uma expansão  $2 \rightarrow 3$  contra uma pressão  $p_3 = 2 atm = 202650 Pa$  e depois  $3 \rightarrow 4$  contra uma pressão  $p_4 = 1 atm = 101325 Pa$ . Seguindo da mesma forma que no item (i), obtemos  $v_1 = v_2 = 0.0245 m^3 mol^{-1}$ ;  $p_2 = 228832 Pa$ ;  $v_3 = 0.0268 m^3 mol^{-1}$ . O que nos dá:

$$W_{2 \rightarrow 3} = -p_3(v_3 - v_2) = -456,9 J mol^{-1}$$

Seguindo para a segunda expansão contra  $p_4 = 101350 Pa$  a partir de  $v_3$  até  $v_4$ . Aqui, precisamos de  $T_3$ , que é encontrada por:

$$T_3 = \frac{p_3 v_3}{R} = 653,6 K$$

Continuamos com o mesmo procedimento, fazemos para  $3 \rightarrow 4$  o mesmo que fizemos para  $2 \rightarrow 3$ ; onde tinha índice 2 vira 3 e onde tinha índice 3 vira 4. Assim, temos  $v_4 = 0.0460 m^3$  e:

$$W_{3 \rightarrow 4} = -p_4(v_4 - v_3) = -1944 J mol^{-1}$$

Portanto:

$$W_{ii} = W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} = \boxed{-2400,9 J mol^{-1}}$$

(iii) Como agora a expansão  $2 \rightarrow 3$  é contra uma pressão externa que é exatamente igual a interna (dizemos que a diferença entre as pressões é no máximo infinitesimal), devemos mudar o balanço (1) uma vez que  $p$  irá variar entre  $p_2$  e  $p_3$  (antes estava sempre constante na expansão, agora não).

$$c_v dT = -p dv \quad (1)$$

$$c_v dT = -\frac{RT}{v} dv \quad (2)$$

$$\frac{c_v}{T} dT = -\frac{R}{v} dv \quad (3)$$

$$\int_{T_2}^{T_3} \frac{c_v}{T} dT = \int_{v_2}^{v_3} -\frac{R}{v} dv \quad (4)$$

$$c_v \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right) = R \ln \left( \frac{v_2}{v_3} \right) \quad (5)$$

$$e^{c_v \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right)} = e^{R \ln \left( \frac{v_2}{v_3} \right)} \quad (6)$$

$$\left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{c_v} = \left( \frac{v_2}{v_3} \right)^R \quad (7)$$

$$\left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{\frac{c_v}{R}} = \left( \frac{v_2}{v_3} \right) \quad (8)$$

sabendo que:

$$\frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} \quad (9)$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3 p_3}{v_2 p_2} \quad (10)$$

usando (10) em (8):

$$\left( \frac{v_3 p_3}{v_2 p_2} \right)^{\frac{c_v}{R}} = \frac{v_2}{v_3} \quad (11)$$

$$\left( \frac{v_3}{v_2} \right)^{\frac{c_v}{R} + 1} = \left( \frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{c_v}{R}} \quad (12)$$

$$\left( \frac{v_3}{v_2} \right)^{\frac{c_v + R}{R}} = \left( \frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{c_v}{R}} \quad (13)$$

$$\left( \frac{v_3}{v_2} \right) = \left( \frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{c_v}{c_v + R}} \quad (14)$$

Assim, através de (14) e  $v_2 = 0,0245 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $p_2 = 228832 \text{ Pa}$ ;  $T_2 = 673 \text{ K}$ ;  $p_3 = 101350 \text{ Pa}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $c_v = 20,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ , encontramos o valor  $v_3 = 0.0439 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Retornamos em (10) para encontrar  $T_3 = 534 \text{ K}$  e, por fim, o trabalho realizado é dado por:

$$W_{iii} = - \int_{v_2}^{v_3} \frac{R}{v} dv = \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_v}{T} dT = c_v (T_3 - T_2) = \boxed{-2903 \text{ J mol}^{-1}}$$

Diante dos resultados, notou-se que durante o processo de expansão quanto menor a diferença entre a pressão interna e externa maior é o trabalho gerado ao final do processo. Portanto, o processo mais eficiente foi o (iii), onde a todo momento a expansão foi lidada como uma diferença entre as pressões interna e externa de no máximo um infinitesimal. Para um gás ideal esse parece ser o limite máximo de trabalho. Entretanto, caso um gás se comporte como uma função de estado  $F(v, T) > p(v, T)$  onde  $p(v, T)$  fosse a função de estado  $p$  de um gás ideal e as duas funções sobre as mesmas condições iniciais e finais, conseguiríamos um maior valor de trabalho realizado pela  $F(v, T)$ .

**Questão 6** – Sempre que um gás ideal se expande adiabaticamente, obtemos as seguintes relações entre suas propriedades intensivas (veja (7) e (14) da **Questão 5**):

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{c_v}{R}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{c_v}{R}} \quad (3)$$

Como é o caso, basta que se use  $V_1 = 2m^3$ ;  $V_2 = 10m^3$ ;  $T_1 = 300K$ ;  $R = 8,314J(mol \cdot K)^{-1}$ ;  $c_v = 20,9J(mol \cdot K)^{-1}$ ; para obter o valor de  $T_2 = 158K$ .

De posse dos valores, a variação de entropia ao final do processo pode ser calculada por:

$$\Delta s = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4)$$

$$\boxed{\Delta s = -0.0200J(mol \cdot K)^{-1}}$$

**Questão 7** – Dados:  $T_f = 273K$ ;  $T_q = 373K$ . Logo, a eficiência do ciclo operando entre as duas temperaturas será de:

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_f}{T_q} = \boxed{27\%}$$

Para o primeiro ciclo temos:

$$W_1 = Q_{q_1} - Q_{f_1} \quad (1)$$

Para o segundo, notamos que seu  $Q_{q_2}$  é igual ao  $Q_{f_1}$  do ciclo 1, porque ele recebe o calor do ciclo 1 e usa esse calor como se fosse sua fonte quente.

$$W_2 = Q_{q_2} - Q_{f_2} = Q_{f_1} - Q_{f_2} \quad (2)$$

Portanto, a eficiência total é a soma dos trabalhos realizados sobre o calor fornecido:

$$\eta_{tot} = \frac{W_1 + W_2}{Q_{q_1}} = \frac{Q_{q_1} - Q_{f_2}}{Q_{q_1}} = 1 - \frac{Q_{f_2}}{Q_{q_1}} = 1 - \frac{T_{f_2}}{T_{q_1}} = \boxed{27\%}$$

O que, portanto, mantém-se inalterado. Um resultado que sugere que a combinação de ciclos reversíveis operando entre dois reservatórios térmicos mantém a mesma eficiência do que cada ciclo isoladamente sobre os mesmos reservatórios.

**Questão 8** – Por definição:

$$ds = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \quad (1)$$

onde o "rev" significa que a transferência de calor para o sistema se deu de forma reversível onde  $T$  é a temperatura de transferência do  $\delta Q$ .

Pelo balanço de energia em um sistema fechado sobre processo reversível temos:

$$d(u + \cancel{Ec} + \cancel{Ep}) = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} \quad (2)$$

$$\delta Q_{rev} = du + pdv \quad (3)$$

uma vez que:

$$dh = du + vdp + pdv \quad (4)$$

tem-se substituindo (4) em (3):

$$\delta Q_{rev} = dh - vdp \quad (5)$$

$$\delta Q_{rev} = c_p dT - \frac{RT}{p} dp \quad (6)$$

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (7)$$

Integrando (7) de  $(T_1, p_1)$  a  $(T_2, p_2)$  temos:

$$\int_{(T_1, p_1)}^{(T_2, p_2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp \quad (8)$$

$$\int_{(T_1, p_1)}^{(T_2, p_2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (9)$$

logo, como queríamos demonstrar:

$$\boxed{\Delta s = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)}$$

**Questão 9** – Considerando que o bloco é um sistema incompressível ( $v = cte.$  e  $u = u(T)$ ) e sua capacidade calorífica  $C_{blc} = cte. = 400 J(kg \cdot mol)^{-1}$ , sua variação de entropia nessas considerações é dada por:

$$\Delta S_{blc} = 7,5 kg \cdot C_{blc} \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \boxed{2,08 \cdot 10^3 JK^{-1}}$$

A variação de entropia do ambiente é dada por:

$$\Delta S_{amb} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{amb}}$$

onde  $T_{amb} = cte. = 300K$  e o somatório do calor transferido ao ambiente se refere a todo o calor transferido do bloco para o ambiente:  $\sum_i Q_i = M_{blc} \cdot C_{blc} \cdot (T_1 - T_2) = 9 \cdot 10^5 J$ . Portanto:

$$\Delta S_{amb} = \boxed{3 \cdot 10^3 JK^{-1}}$$

Por fim, a variação de entropia do universo bloco-ambiente é:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{blc} + \Delta S_{amb} = \boxed{9,2 \cdot 10^2 JK^{-1}}$$

**Questão 10** – Problema: Mostrar que para um gás ideal a expressão (1) não depende do caminho.

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (1)$$

assim, devemos mostrar que:

$$\int_{C_1} dS = \int_{C_2} dS \quad (2)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são dois caminhos distintos de  $(T_1, V_1)$  a  $(T_2, V_2)$ .

Notemos que:

$$\int_{C_1} \frac{1}{T} du = \int_{C_2} \frac{1}{T} du = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT \quad (3)$$

se apresenta como um resultado invariante a  $V$ , pois a energia interna de um **gás ideal** varia somente com  $T$ . Além disso, como os dois caminhos  $C_1$  e  $C_2$  iniciam e terminam em  $(T_1, V_1)$  e  $(T_2, V_2)$  respectivamente, vale a igualdade em (3). Analogamente, observamos o mesmo padrão para (5):

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \quad (4)$$

$$\int_{C_1} \frac{P}{T} dV = \int_{C_2} \frac{P}{T} dV = nR \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5)$$

onde o resultado das integrais sobre os caminhos  $C_1$  e  $C_2$  em (5) depende somente de  $V$ , e em momento algum de  $T$ .

Como temos que:

$$\int_{C_1} dS = \int_{C_1} \frac{1}{T} du + \int_{C_1} \frac{P}{T} dV \quad (6)$$

$$\int_{C_2} dS = \int_{C_2} \frac{1}{T} du + \int_{C_2} \frac{P}{T} dV \quad (7)$$

e vale por (3) e (5) que:

$$\int_{C_1} \frac{1}{T} du + \int_{C_1} \frac{P}{T} dV = \int_{C_2} \frac{1}{T} du + \int_{C_2} \frac{P}{T} dV \quad (8)$$

então, substituindo (6) e (7) em (8) temos:

$$\boxed{\int_{C_1} dS = \int_{C_2} dS}$$

como queríamos demonstrar. A mesma resposta pode ser obtida traçando curvas com  $(p, T)$  ou  $(p, V)$ .

**Questão 11** – Segundo nomenclatura do exercício,  $Q_2$  é o calor que o sistema recebe (ou retira do ambiente para o refrigerar) e  $W$  é o calor exercido sobre o sistema para o ciclo de refrigeração acontecer. Sabemos que para um ciclo de refrigeração:

$$W_{irrev.} > W_{rev} \quad (1)$$



Se fossem contrários desobedeceriam os enunciados da segunda lei da termodinâmica. Dito isso, sabendo-se que  $Q_2$  é o mesmo para os dois ciclos (ou seja, ambos retiram o mesmo calor, resta saber quem usa menos  $W$  para tanto) temos por (1):

$$\frac{W_{irrev.}}{Q_2} > \frac{W_{rev}}{Q_2}$$

$$\frac{Q_2}{W_{irrev.}} < \frac{Q_2}{W_{rev}}$$

logo:

$$\boxed{\eta_{irrev.} < \eta_{rev}}$$

Como queríamos demonstrar.

**Questão 12** – Se interpretarmos que a água é o reservatório quente da nossa máquina e o ar o reservatório frio, e que esta opera reversivelmente, teríamos uma eficiência de:

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \frac{298K}{323K} \approx 8\%$$

Para obtermos o trabalho máximo que ela pode realizar procedemos com:

$$W_{max} = Q_q \cdot \eta \quad (1)$$

$$Q_q = M_{agua} \cdot C_{agua} \cdot \Delta T = 10,5 \cdot 10^4 J$$

e, portanto, por (1):

$$\boxed{W_{max} \approx 8400J}$$

**Questão 13 e 14** – Não entendi muito bem o que o professor quis passar. Em outras palavras, não entendi qual situação se faz acontecer com as palavras do enunciado para que eu pudesse dissertar sobre o problema.

**Questão 15** – Fazemos o balanço de entropia do volume de controle adiabático, sem realização de trabalho e em regime permanente:

$$\cancel{\frac{d}{dt}} = \sum_i \cancel{\frac{\Delta Q_i}{T_i}} + \dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_3 s_3 + \dot{\sigma}$$

Pelo balanço de massa do sistema temos:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

e  $\dot{m}_2$  e  $\dot{m}_3$  são  $> 0$  (sinal negativo no balanço de massa já identifica que elas saem do sistema). Assim:

$$-\dot{\sigma} = \dot{m}_2(s_1 - s_2) + \dot{m}_3(s_1 - s_3) \quad (1)$$

Para a corrente  $\dot{m}_2$  temos que  $T_1 = 298K; p_1 = 506750Pa; T_2 = 273K; p_2 = 202700Pa$  e:

$$s_1 - s_2 = -\Delta s_2 = -c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -5,787 J(mol \cdot K)^{-1}$$

Para a corrente  $\dot{m}_2$  temos que  $T_1 = 298K; p_1 = 506750Pa; T_2 = 318K; p_2 = 101350Pa$  e:

$$s_1 - s_3 = -\Delta s_3 = -c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -14,738 J(mol \cdot K)^{-1}$$

Portando, sem saber os valores de  $\dot{m}_i$  sabemos que (1) será  $< 0$  e, portanto:

$$\boxed{\dot{\sigma} > 0}$$

O que, desse modo, identifica o processo no volume de controle como irreversível; portanto, **possível**.