

Entropía.

La entropía se define como

$$dS = \frac{\partial q_{reversible}}{T}$$

La entropía es una función de estado, es una propiedad extensiva. La entropía es el criterio de espontaneidad y equilibrio en sistemas aislados (volumen y energía interna constantes). Este criterio se aplica de la siguiente manera: a) si la entropía del universo aumenta, el proceso es espontáneo; b) si la entropía del universo disminuye, el proceso no es espontáneo; c) si la entropía del universo permanece constante, el sistema se encuentra en equilibrio.

Segunda Ley. La entropía del universo aumenta. $dS_i \geq 0$. La igualdad se aplica en procesos reversibles y la desigualdad en procesos irreversibles. En forma más general: **Todos los procesos de la naturaleza tienden a producirse sólo con un aumento de la entropía y la dirección del cambio siempre es en la del incremento de la entropía.**

Tercera Ley. La entropía de un cristal puro y perfecto es cero en el cero absoluto de temperatura.

La entropía puede expresarse en función de temperatura y volumen como:

$$T dS - dU - P dV = 0; \quad dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

o también como

$$\Delta S = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

La entropía puede expresarse en función de temperatura y presión como:

$$T dS - dH + V dP = 0; \quad dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

o también como

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

Problemas resueltos.

1. Un mol de gas ideal realiza una expansión isotérmica de 20 atm a 1 atm. La temperatura es de 398,15 K. Calcular el cambio de entropía para el gas, los alrededores y el total, a) si el proceso es reversible; b) si el proceso es irreversible y la presión externa es igual a la presión final del gas.

Solución:

a) Si el proceso es reversible.

Calculamos primero el cambio de entropía para el sistema. Partimos de la definición de entropía, e integramos la ecuación considerando las condiciones del proceso a la temperatura se mantiene constante:

$$\Delta S_{sistema} = \frac{(\partial q_{reversible})_{sistema}}{T}$$

Debido a que la energía interna de un gas ideal solamente depende de la temperatura, $\Delta U = 0$ y por lo tanto

$$(q_{reversible})_{sistema} = -(w_{reversible})_{sistema}$$

$$(q_{reversible})_{sistema} = +nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = +nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = +24,91 \text{ J/K}$$

Observamos que la entropía del sistema aumenta al aumentar el volumen.

Como se trata de un proceso reversible, debido a la Segunda Ley de la Termodinámica

$$\Delta S_{universo} = 0$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$

$$\Delta S_{sistema} = -\Delta S_{alrededores}$$

$$\Delta S_{alrededores} = -24,91 \text{ J/K}$$

b) Si el proceso es irreversible.

Observemos que la entropía está definida en función del *calor reversible*

$$\Delta S_{sistema} = \frac{(\partial q_{reversible})_{sistema}}{T}$$

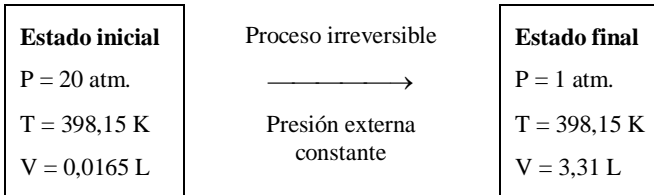
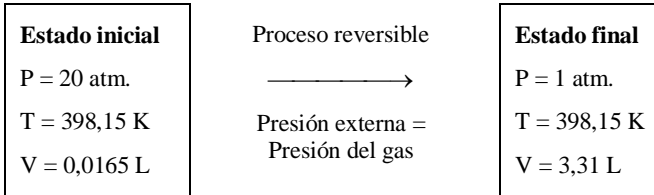
y por ello, al integrar obtenemos la misma ecuación que utilizamos para calcular el cambio de entropía del sistema en el proceso isotérmico irreversible:

$$\Delta S_{sistema} = +nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = +24,91 \text{ J/K}$$

Como la entropía es función de estado, y tanto en el proceso reversible como en el irreversible el estado

inicial y el estado final son iguales (como se muestra en la figura), el cambio de entropía del sistema es el mismo independientemente de la manera como se realiza el proceso.



Para calcular el cambio de entropía de los alrededores, partimos de la definición de entropía y usamos el calor reversible que los alrededores dan al sistema para poder realizar la expansión. Este calor reversible de los alrededores es igual al calor que el sistema utiliza para hacer el proceso irreversiblemente.

$$dS_{alrededores} = \frac{(\partial q_{reversible})_{alrededores}}{T} = \frac{-(\partial q_{irreversible})_{sistema}}{T}$$

La energía interna de un gas ideal solamente depende de la temperatura, entonces

$$(q_{reversible})_{alrededores} = -(q_{irreversible})_{sistema} = w$$

$$w = -P_{ext} \Delta V = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$\Delta S_{alrededores} = \frac{-P_{ext} (V_2 - V_1)}{T}$$

$$\Delta S_{alrededores} = -7,90 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = +17,01 \text{ J/K}$$

Observamos que (de acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica) en un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

2. Un mol de un gas ideal monoatómico se calienta reversiblemente de 298.15 K a 398.15 K. Calcular el cambio de entropía del sistema, de los alrededores y el total,

- Si el proceso se realiza a volumen constante
- Si el proceso se realiza a presión constante

Solución

a) A partir de la definición de la entropía

$$\Delta S = \frac{\partial q_{rev}}{T}$$

y considerando que el volumen es constante y que el gas se comporta idealmente,

$$\Delta S_{sistema} = \frac{dU}{T} = \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = 3,61 \text{ J/K}$$

la entropía del sistema aumenta debido a que la temperatura aumenta.

Como se trata de un proceso reversible, de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, la entropía del universo se mantiene constante

Partimos de la misma ecuación y ahora consideramos que la presión es constante

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0$$

$$\Delta S_{sistema} = -\Delta S_{alrededores}$$

$$\Delta S_{alrededores} = -3,61 \text{ J/K}$$

b) Partimos de la misma ecuación y ahora consideramos que la presión es constante

$$\Delta S_{sistema} = \frac{dH}{T} = \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = 6,01 \text{ J/K}$$

Observamos que el aumento de la entropía del sistema es mayor cuando se trata de un calentamiento a presión constante comparado con el aumento de entropía del sistema en un calentamiento a volumen constante.

Como el proceso es reversible

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0$$

$$\Delta S_{sistema} = -\Delta S_{alrededores}$$

$$\Delta S_{alrededores} = -6,01 \text{ J/K}$$

3. Calcular el cambio de entropía para el proceso de mezclado de 125 g de hielo a 0°C con 250 g de agua a 85°C en un sistema aislado. $\Delta H_{fusión} = 6.009 \text{ kJ/mol}$.

Solución

Dado que la entropía es una función de estado, podemos calcular el cambio total de entropía dividiendo el proceso en varias etapas:

- los 125 g de hielo, al entrar en contacto térmico

con el agua caliente, se funden;

- b) posteriormente el agua líquida obtenida de la fusión, se calienta hasta T_{eq} y
 c) el agua caliente (250 g inicialmente a 85°C) se enfría hasta T_{eq} .

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, y considerando que el proceso se realiza a presión constante,

$$\Delta H^{\circ}_{fusión} + \Delta H^{\circ}_{calentamiento} + \Delta H^{\circ}_{enfriamiento} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{fusión} = 125 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \times 6009 \text{ J/mol} = 41729,17 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_{calent} = 125 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \times 75,29 \text{ J/mol.K} [T_{eq} - T_i]$$

$$\Delta H^{\circ}_{calent} = 522,85 \text{ J/K} [T_{eq} - 273 \text{ K}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{calent} = 522,85 T_{eq} \text{ J/K} - 142738 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_{enfria} = 250 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \times 75,29 \text{ J/mol.K} [T_{eq} - T_{agua}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{enfria} = 1045,7 \text{ J/K} [T_{eq} - 358 \text{ K}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{calent} = 1045,7 T_{eq} \text{ J/K} - 374358,6 \text{ J}$$

De esta expresión obtenemos la temperatura de equilibrio.

$$41729,2 + 522,85 T_{eq} - 142738 + 1045,7 T_{eq} - 374358,6 = 0$$

$$1568,5 T_{eq} - 475367,5 = 0$$

$$T_{eq} = 303,07 \text{ K}$$

y finalmente obtenemos el cambio de entropía total como la suma de los cambios de entropía de cada una de las etapas en las que hemos subdividido el proceso:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{fusión} + \Delta S_{calent} + \Delta S_{enfria}$$

$$\Delta S_{total} = \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{fusión}} + nC_p \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_{hielo}}\right) + nC_p \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_{ag cal}}\right)$$

$$\Delta S_{total} = 152,67 \text{ J/K} + 54,56 \text{ J/K} - 48,64 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{total} = 158,59 \text{ J/K.}$$

Este es un proceso espontáneo, dado que se realizó en un sistema aislado y la entropía aumentó. Obsérvese que la entropía del agua que inicialmente estaba caliente, disminuyó; sin embargo para saber si el proceso es espontáneo o no, debemos calcular el cambio total de entropía.

4. Un mol de un gas monoatómico ideal se expande reversible y adiabáticamente desde 5 hasta 10 dm³. La temperatura inicial es de 500K. Calcular la temperatura final, q, w, ΔU, ΔH, ΔS del sistema, ΔS de los alrededores y ΔS total.

Solución:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = 315,1 \text{ K}$$

Observamos que en una expansión adiabática, la temperatura disminuye.

$$q_{reversible} = 0 \Rightarrow \Delta U = w$$

y como se trata de un gas ideal, la energía interna solamente depende de la temperatura

$$dU = nC_v dT \Rightarrow \Delta U = nC_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -2,306 \text{ kJ}$$

La energía interna disminuye porque el sistema tiene que gastar su propia energía para hacer trabajo dado que no recibe ninguna de los alrededores.

Por ser un gas ideal, la entalpía solamente depende de la temperatura

$$dH = nC_p dT \Rightarrow \Delta H = nC_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = -3,843 \text{ kJ}$$

La entalpía disminuye porque disminuyó la temperatura. Para obtener el cambio de entropía del sistema, partimos de la definición, y dado que este es un proceso reversible obtenemos:

$$\Delta S_{sistema} = \frac{\partial q_{rev}}{T} = 0$$

la entropía del sistema no cambia puesto que el calor **reversible** es cero, por esta razón se dice que este proceso es isoentrópico. Como los alrededores no ceden ni absorben calor del sistema,

$$\Delta S_{alrededores} = \frac{(\partial q_{rev})_{alrededores}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0$$

5. Un mol de un gas monoatómico ideal se expande irreversible y adiabáticamente desde 5 hasta 10 dm³ contra una presión externa de 1.64 atm. La temperatura inicial es de 500K. Calcular la temperatura final, q, w, ΔU, ΔH, ΔS del sistema, ΔS de los alrededores y ΔS total.

Solución:

Como el calor vale cero,

$$dU = -P_{ext} dV$$

como el gas es ideal, la energía interna solamente depende de la temperatura

$$dU = nC_v dT = -P_{ext} dV$$

considerando que C_v es constante y que la presión externa es constante,

$$nC_v (T_2 - T_1) = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$T_2 = \frac{-P_{ext} (V_2 - V_1)}{nC_v} + T_1$$

$$T_2 = 433,33 \text{ K}$$

El decremento de temperatura en el proceso adiabático irreversible (66,66K) es menor que en el proceso adiabático reversible (184,78K). Como ya habíamos visto, partiendo del mismo estado (500K, 10 dm³) al realizar un proceso adiabático, el estado final será diferente para el proceso reversible (315,22 K y 5 dm³) comparado con el estado final alcanzado cuando el proceso se realiza irreversiblemente (433,33 K y 5 dm³). Esto tiene como consecuencia que el cambio de energía interna (y por consiguiente el trabajo) será diferente en cada caso

	Proceso reversible	Estado final T = 315,22 K V = 10 L
Estado inicial	—————>	
	Expansión adiabática	
T = 500 K		
V = 5 L		
	Proceso irreversible	Estado final T = 433,33 K V = 3,31 L
	—————>	
	Expansión adiabática	

$$dU = nC_v dT$$

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = w = -832 \text{ J}$$

$$dH = nC_p dT$$

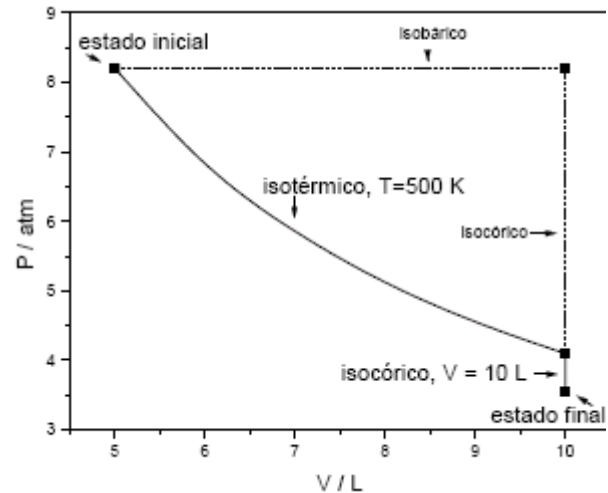
$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = -1386 \text{ J}$$

Para calcular el cambio de entropía del sistema, hay que recordar que la entropía se define en función del calor **reversible**

$$\Delta S_{sistema} = \frac{(\partial q_{rev})_{sistema}}{T}$$

proponemos un camino formado por dos ó más

etapas reversibles para ir del estado inicial (5 dm³ y 500K) al estado final (10 dm³ y 433.3K). Este camino puede ser por un proceso isotérmico (de 5 dm³ y 500 K a 10 dm³ y 500 K) y un proceso isocórico de (10 dm³ y 500K a 10 dm³ y 433.3 K) como se muestra en la figura siguiente. Observamos que si escogiéramos, por ejemplo, un proceso isobárico y uno isocórico (mostrados en la figura con líneas punteadas), nos faltarían datos, pues tendríamos que calcular la temperatura alcanzada en la expansión isobárica



$$\Delta S_{sistema} = \Delta S_{isotérmico} + \Delta S_{isocórico}$$

$$\Delta S_{sistema} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\Delta S_{universo} = 3,98 \text{ J/K}$$

Para los alrededores el cambio de entropía sigue siendo igual a cero debido a que éstos no interactúan con el sistema

$$\Delta S_{alrededores} = 0$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 3,98 \text{ J/K}$$

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, en un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

6. Un mol de un gas ideal monoatómico se comprime reversible y adiabáticamente desde 40 hasta 15 L. La temperatura inicial es de 300 K. Calcular la temperatura final, q, w, ΔU, ΔH, ΔS del sistema, ΔS de los alrededores y ΔS total.

Solución.

q = 0 por ser adiabático

Como es un proceso adiabático reversible, podemos

obtener la temperatura final utilizando la fórmula:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = 576,52 \text{ K}$$

En la compresión adiabática la temperatura aumenta porque, como el sistema no intercambia calor con los alrededores, todo el trabajo se convierte en energía interna.

Como se trata de un gas ideal, la energía interna y la entalpía solamente dependen de la temperatura:

$$dU = nC_v dT$$

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = w = 3449 \text{ J}$$

$$dH = nC_p dT$$

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 5748 \text{ J}$$

En la compresión adiabática reversible también tenemos que el proceso es isoentrópico porque la energía del sistema permanece constante.

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{(\partial q_{\text{rev}})_{\text{alrededores}}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0$$

7. Un mol de un gas ideal monoatómico se comprime adiabáticamente aplicando una presión constante de 2 atm desde 40 hasta 15 L. La temperatura inicial es de 300 K y la presión externa es de 4 atm. Calcular la temperatura final, q, w, ΔU, ΔH, ΔS del sistema, ΔS de los alrededores y ΔS total.

Solución.

Para obtener la temperatura final, nuevamente utilizamos la ecuación que obtuvimos para el caso de la expansión adiabática irreversible

$$q = 0$$

$$\Delta U = w$$

$$nC_v (T_2 - T_1) = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$T_2 = \frac{-P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)}{nC_v} + T_1$$

$$T_2 = 706,5 \text{ K}$$

y nuevamente, como es un gas ideal,

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = w = 5070 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 8450 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{isotérmico}} + \Delta S_{\text{isocórico}}$$

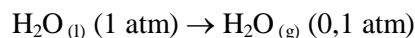
$$\Delta S_{\text{sistema}} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) + nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 2,53 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{(\partial q_{\text{rev}})_{\text{alrededores}}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 2,53 \text{ J/K}$$

8. Hallar la diferencia de entropía para la transición:



$$\Delta H_{\text{vap.}}(373 \text{ K}) = 9717 \text{ cal/mol}$$

Como a 1 atm y 373 K, el punto de ebullición normal del agua, el H₂O (l) está en equilibrio con H₂O (g), por lo que

$$\Delta S_{\text{vap}} = S_g - S_l = \Delta H_{\text{vap}}/T = 9717/373 = 26,05 \text{ ue/mol}$$

Luego expandir el vapor de manera reversible ΔS_{exp}

$$\Delta S = \Delta S_{\text{vaporización}} + \Delta S_{\text{expansión}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta S = \frac{9717}{373} - 1,987 \ln \left(\frac{0,1}{1}\right) = 26,05 - 1,987 \times (-2,303)$$

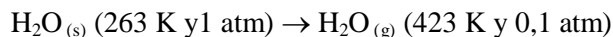
$$\Delta S = 26,05 + 4,58 = 30,63 \text{ ue/mol}$$

9. ¿Cuál es la variación de la entropía en la transformación de 0,5 mol de hielo a -10°C y 1 atm, en vapor a 150°C y 0,1 atm? Suponga que las capacidades caloríficas del hielo, agua líquida y vapor son 9 cal/mol.K; 18 cal/mol.K y 8,1 cal/mol.K respectivamente.

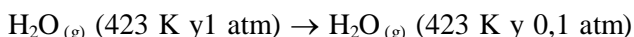
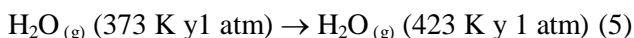
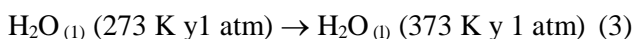
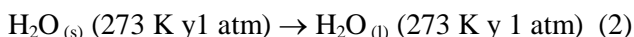
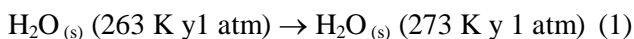
$$\Delta H_{\text{fusión}}(\text{hielo}, 273 \text{ K}) = 1440 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap.}}(\text{agua}, 373 \text{ K}) = 9717 \text{ cal/mol}$$

El proceso total es



Aplicando la ley de Hess



(6)

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6$$

Para el paso 1 es llevar el hielo (sólido) desde 263K a hielo a 273K (temperatura de fusión del hielo)

$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273} \frac{dH}{T} = \int_{263}^{273} \frac{n C_p(\text{hielo}) dT}{T} = n C_p \ln\left(\frac{273}{263}\right)$$

$$\Delta S_1 = 0,5 \times 9 \times \ln(1,038) = 0,17 \text{ ue.}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{0,5 \times 1440}{273} = 2,64 \text{ ue}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{373} \frac{dH}{T} = \int_{273}^{373} \frac{n C_p(\text{agua}) dT}{T} = n C_p \ln\left(\frac{373}{273}\right)$$

$$\Delta S_3 = 0,5 \times 18 \times \ln(1,366) = 2,81 \text{ ue.}$$

$$\Delta S_4 = \frac{n \Delta H_{\text{vaporización}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{0,5 \times 9717}{373} = 13,06 \text{ ue}$$

$$\Delta S_5 = \int_{373}^{423} \frac{dH}{T} = \int_{373}^{423} \frac{n C_p(\text{vapor}) dT}{T} = n C_p \ln\left(\frac{423}{373}\right)$$

$$\Delta S_5 = 0,5 \times 8,1 \times \ln(1,134) = 0,51 \text{ ue.}$$

$$\Delta S_6 = nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 0,5 \times 1,987 \ln\left(\frac{0,1}{1}\right)$$

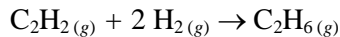
$$\Delta S_6 = 0,5 \times 1,987 \times \ln(0,1) = -2,29 \text{ ue.}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6$$

$$\Delta S_{total} = (0,17 + 2,64 + 2,81 + 13,06 + 0,51 - 2,29) \text{ ue}$$

$$\Delta S_{total} = 16,9 \text{ ue.}$$

9. Calcular el cambio de entropía de la reacción siguiente a) 298K; b) 350K



Solución.

a) A partir de datos de tablas calculamos el cambio de entropía para la reacción a 298K

$$\Delta S_{298\text{K}}^\circ = \sum n S_{298\text{K}}^\circ(\text{Productos}) - \sum n S_{298\text{K}}^\circ(\text{Reactivos})$$

$$\Delta S_{298\text{K}}^\circ = S_{298\text{K}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - [S_{298\text{K}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - S_{298\text{K}}^\circ(\text{H}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S_{298\text{K}}^\circ = (1 \text{ mol} \times 229,6 \text{ J/mol.K}) - [1 \text{ mol} \times 200,94 \text{ J/mol.K} + 2 \text{ mol} \times 130,684 \text{ J/mol.K}]$$

$$\Delta S_{298\text{K}}^\circ = -232,708 \text{ J/K}$$

Observamos que la entropía absoluta de un elemento en su estado estándar ($\text{H}_2(\text{g})$) es diferente de cero

debido a la tercera ley de la Termodinámica. En esta reacción la entropía disminuye, por lo cual podemos afirmar que si esta reacción se realizara en un sistema aislado (volumen y energía interna constantes), no sería espontánea.

b) Para calcular el cambio de entropía a 350 K, podemos considerar que C_p es independiente de la temperatura por tratarse de un intervalo pequeño en esta propiedad y utilizado los datos de la tabla y la ecuación

Compuesto	C_p (J/K)
C_2H_2	52,63
H_2	28,824
C_2H_6	43,93

$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ + \left[\sum n C_p(\text{Productos}) - \sum n C_p(\text{Reactivos}) \right] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta C_p = [\sum n C_p(\text{Productos}) - \sum n C_p(\text{Reactivos})]$$

$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta C_p = [52,63 - (43,93 + 2 \times 28,824)] = -48,948$$

$$\Delta S_2^\circ = 232,708 \text{ J/K} - 48,948 \text{ J/K} \ln\left(\frac{350}{298}\right)$$

$$\Delta S_{298\text{K}}^\circ = -240,56 \text{ J/K}$$

8. Para un sólido se tienen los siguientes datos

T/K	C_p J/Kmol	T/K	C_p J/Kmol
6	0,63	40	4,81
8	0,97	50	5,75
10	1,24	60	7,21
15	1,81	70	8,65
20	2,35	80	9,61
25	3,01	90	10,95
30	3,75	100	12,15

y además se conoce que a 6 K, $\bar{S}_{6\text{K}} = 0,1940 \text{ J/mol.K}$

Obtener S° a 100K.

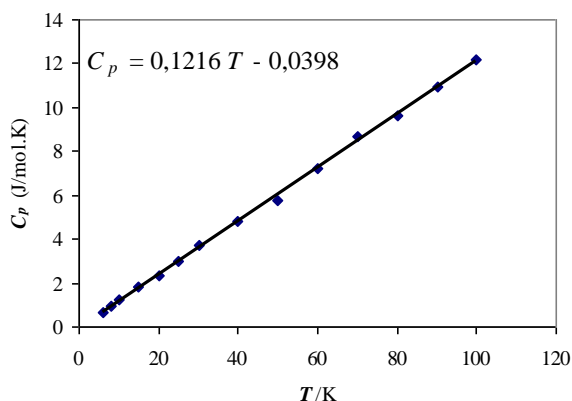
Solución.

De la ecuación

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V dP$$

a presión constante.

$$\bar{S}_{100\text{K}} = \int_6^{100} d\bar{S} = \int_6^6 d\bar{S} + \int_6^{100} d\bar{S} = S_{6\text{K}} + \Delta\bar{S}$$



Para obtener ΔS debido al cambio de temperatura desde 6K hasta 100K, graficamos C_p contra T y ajustamos un polinomio para obtener la expresión que nos da C_p en función de la temperatura como se muestra en la figura. En este caso obtenemos:

$$C_p = (0,1216 T - 0,0398) \text{ J/mol.K}^1$$

tenemos que a presión constante el cambio de entropía debido al aumento de temperatura de 6 a 100K se obtiene haciendo la integral

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_6^{100} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_6^{100} (0,1216 T - 0,0398) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_6^{100} 0,1216 dT - \int_6^{100} 0,0398 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = 0,1216 \times (T_f - T_i) - 0,0398 \times \ln(T_f/T_i)$$

$$\Delta S = 0,1216 \times (100 - 6) - 0,0398 \times \ln(100/6)$$

$$\Delta S = (11,4304 - 0,1120) \text{ J/mol.K}$$

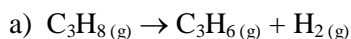
$$\Delta S = 11,3184 \text{ J/mol.K}$$

por lo tanto tenemos que

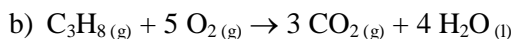
$$S_{100\text{K}} = S_{6\text{K}} + \Delta S = 0,1940 + 11,3184$$

$$S_{100\text{K}} = 11,5124 \text{ J/mol.K}$$

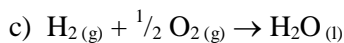
9. Obtener el cambio de entropía para la combustión del propeno (C_3H_6) a partir de los siguientes datos a 298 K.



$$\Delta S^\circ = 127,824 \text{ J/K}$$



$$\Delta S^\circ = -374,74 \text{ J/K}$$

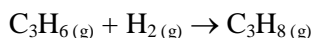


$$\Delta S^\circ = -163,343 \text{ J/K}$$

Solución.

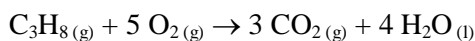
Como la entropía es función de estado, no depende del número de etapas en que se realice la reacción, por lo tanto podemos combinar las reacciones para obtener la reacción deseada:

Invertimos a) y cambiamos el signo del cambio de entropía



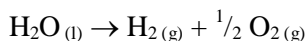
$$\Delta S^\circ = -127,824 \text{ J/K}$$

sumamos b)

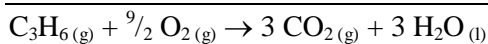


$$\Delta S^\circ = -374,74 \text{ J/K}$$

invertimos c) y la sumamos



$$\Delta S^\circ = 163,343 \text{ J/K}$$



$$\Delta S^\circ = -339,221 \text{ J/mol.K}$$