

Capítulo

3

Segunda ley de la Termodinámica

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

3.9 Solución: La eficiencia de una máquina térmica que efectúa un ciclo reversible viene dada por

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_{\text{foco frío}}}{T_{\text{foco caliente}}} = 1 - \frac{283.15}{373.15} = 0.759$$

Esta eficiencia es la que permite determinar la fracción de energía suministrada desde el foco caliente que se puede convertir en trabajo útil, de forma que

$$W = \varepsilon \cdot Q_{\text{suministrado}} = 0.759 \cdot 100 \text{ J} = 75.88 \text{ J}$$

3.10 Solución: La eficiencia del proceso si la máquina ejecutara un ciclo reversible y el implicado fuera un gas ideal, viene dada por

$$\varepsilon = \frac{W}{Q} = \frac{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}}} = 1 - \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}}} = 1 - \frac{313.15}{400.15} = 0.78$$

de forma que la cantidad de calor mínima viene dada por el calor correspondiente al proceso reversible, por lo que

$$Q > \frac{W}{\varepsilon} = \frac{500 \text{ J}}{0.78} = 638.91 \text{ J}$$

3.11 Solución: El rendimiento máximo es el que corresponde a una máquina de refrigeración que actúa en un ciclo reversible e implica a un gas ideal. En nuestro caso viene dado por

$$r = \frac{Q}{W} = 0.6 \cdot r_{\text{máximo}} = 0.6 \cdot \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}}$$

El proceso que tiene lugar en el refrigerante es una expansión isotérmica en el que el gas absorbe el calor que se transmite por las paredes del refrigerante, puesto que mantiene la temperatura constante a -15°C . Por tanto

$$r = 0.6 \cdot \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}} = \frac{Q/t}{|W|/t}$$

siendo t el tiempo que precisa absorber la cantidad de calor, Q , y suministrar el trabajo W . Por tanto, la potencia necesaria para que funcione el sistema viene dada por

$$P = \frac{|W|}{t} = \frac{Q}{t} \frac{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}}{0.6 \cdot T_{\text{frío}}} = 16 \text{ J s}^{-1} \frac{40 \text{ K}}{0.6 \cdot 258.15 \text{ K}} = 4.21 \text{ w}$$

3.12 Solución: En este caso como no hay cambio de temperatura, $\Delta U = 0$, con lo que

$$Q_{\text{reversible}} = -W_{\text{reversible}} = nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

La variación de entropía debida al proceso viene dada por

$$\Delta S = \int \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} = \int \frac{nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}}{T} = nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

3.13 Solución: En este caso el calor reversible viene dado por

$$dQ_{\text{reversible}} = C_V dT = n\bar{C}_V dT$$

de forma que

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{reversible}}}{T} = \int \frac{n\bar{C}_V dT}{T} = n\bar{C}_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}}$$

3.14 Solución: En este caso el calor reversible viene dado por

$$dQ_{\text{reversible}} = C_P dT = n\bar{C}_P dT$$

de forma que

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{reversible}}}{T} = \int \frac{n\bar{C}_P dT}{T} = n\bar{C}_P \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}}$$

3.15 Solución: Debido a que ΔS es una función de estado, es independiente del camino recorrido. Por tanto, podemos considerar el proceso en dos pasos. En uno primero tiene lugar un cambio de volumen a temperatura constante, mientras que en el segundo cambia la temperatura a volumen constante. El proceso global es la suma de ambos, es decir

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} + n\bar{C}_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}}$$

3.16 Solución: Entre los estados inicial y final, adoptamos el camino reversible

$$273.15\text{K}, 1\text{atm} \longrightarrow 273.15\text{K}, 1.5\text{atm} \longrightarrow 303.15\text{K}, 1.5\text{atm}$$

El cambio de entropía del primer paso viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = nR \frac{T_{\text{final}} P_{\text{inicial}}}{T_{\text{inicial}} T_{\text{final}}} = -nR \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln 1.5 = -3.3712 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la ley de los gases ideales y del hecho de que la temperatura no varía en esta etapa. La variación de entropía de la segunda etapa viene dada por

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int \frac{n\bar{C}_P dT}{T} = 1 \cdot \int \frac{(22.06 + 0.04381 T - 1.083510^{-4} T^2 + 1.1710 \cdot 10^{-7} T^3) dT}{T} \\ &= \int \left(\frac{22.06}{T} + 0.04381 - 1.083510^{-4} T + 1.1710 \cdot 10^{-7} T^2 \right) dT \\ &= \left(22.06 \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} + 0.04381(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) - \frac{1.0835 \cdot 10^{-4}}{2}(T_{\text{final}}^2 - T_{\text{inicial}}^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1.1710 \cdot 10^{-7}}{3}(T_{\text{final}}^3 - T_{\text{inicial}}^3) \right) = 2.9676 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Así pues, el incremento total de entropía será

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -3.3712 \text{ J K}^{-1} + 2.9676 \text{ J K}^{-1} = -0.4036 \text{ J K}^{-1}$$

3.17 Solución: Como se trata de un proceso isotérmico, $\Delta U = 0$ y

$$\begin{aligned} Q_{\text{reversible}} &= -W = nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln \frac{501}{1001} = -1718.29 \text{ J} \end{aligned}$$

Los cambios de entropía vienen dados por

■ Sistema

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} = \frac{-1718.29 \text{ J}}{298.15} = -5.7631 \text{ J K}^{-1}$$

■ Medio circundante

$$\Delta S_{\text{medio}} = \frac{Q_{\text{medio}}}{T} = -\frac{Q_{\text{reversible}}}{T} = -\frac{-1718.29 \text{ J}}{298.15} = 5.7631 \text{ J K}^{-1}$$

■ Total

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} = -5.7631 \text{ J K}^{-1} + 5.7631 \text{ J K}^{-1} = 0$$

Por tanto, el proceso es reversible.

3.18 Solución: Debido a que, salvo al final del proceso en que la presión del sistema igualará a la del medio circundante, en el resto del proceso se cumple $P_{\text{externa}} \neq P_{\text{sistema}}$, por tanto, el proceso es irreversible. La presión inicial del sistema viene dada por

$$P_{\text{inicial}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0.08205 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{1001} = 0.2446 \text{ atm}$$

La presión final es

$$P_{\text{final}} = P_{\text{externa}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0.08205 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{501} = 0.4892 \text{ atm}$$

Como el proceso es isotérmico, $\Delta U = 0$, por tanto,

$$\begin{aligned} Q &= -W = P_{\text{externa}} (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) \\ &= 0.4892 \text{ atm} \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} (501 - 1001) \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{1} = -2478.40 \text{ J} \end{aligned}$$

De forma que el cambio de entropía del medio circundante viene dado por

$$\Delta S_{\text{medio}} = -\frac{Q_{\text{medio}}}{T} = -\frac{-2478.40 \text{ J}}{298.15} = 8.3126 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía del sistema corresponde a un proceso reversible. Como se trata de un proceso isotérmico, $\Delta U = 0$ y

$$\begin{aligned} Q_{\text{reversible}} &= -W = nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln \frac{501}{1001} = -1718.29 \text{ J} \end{aligned}$$

por tanto, el cambio de entropía viene dado por

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} = \frac{-1718.29 \text{ J}}{298.15} = -5.7631 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía total viene dado por

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} = -5.7631 \text{ J K}^{-1} + 8.3126 \text{ J K}^{-1} = 2.5495 \text{ J K}^{-1}$$

Por tanto el proceso es espontáneo en la dirección de compresión del gas bajo la acción de una presión exterior superior a la del sistema y que, por tanto, de forma natural tiende a disminuir su volumen, como resultado de la compresión.

3.19 Solución: Para un gas ideal $PV = nRT$, por tanto sustituyendo en la expresión de la variación de entropía molar tenemos

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}(P) - \bar{S}^0 = R \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = -R \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} = -R \ln P_{\text{final}}$$

donde hemos hecho uso de que la presión del estado estándar es $P = 1$ bar y donde indicamos mediante \bar{S}^0 el estado estándar.

3.20 Solución: El cambio de entropía debido a la reacción viene dado por

$$\begin{aligned}\Delta S_{298.15\text{ K}}^0 &= 2S_{298.15\text{ K}}^0(\text{NH}_3, \text{g}) - S_{298.15\text{ K}}^0(\text{N}_2, \text{g}) - 3S_{298.15\text{ K}}^0(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= 2 \cdot 192.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 191.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 3 \cdot 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

3.21 Solución: A partir de las entropías estándar obtenemos el cambio de entropía en condiciones estándar, es decir $\Delta S_{298.15\text{ K}}^0$. La variación de entropía implicada en la reacción a 398.15 K viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{398.15\text{ K}}^0 &= \Delta \bar{S}_{298.15\text{ K}}^0 + \int_{298.15}^{398.15} \frac{\Delta \bar{C}_P^0}{T} dT \\ \Delta \bar{S}_{298.15\text{ K}}^0 &= 2 \cdot 192.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 191.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 3 \cdot 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

y la variación de la capacidad calorífica molar viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta \bar{C}_P &= 2 \cdot (29.29 + 0.01103 T + 4.2446 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.7706 \cdot 10^{-8} T^3) \\ &\quad - (30.81 - 0.01187 T + 2.39868 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.0176 \cdot 10^{-8} T^3) \\ &\quad - 3 \cdot (22.66 + 0.004381 T - 1.0835 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.1710 \cdot 10^{-7} T^3) \\ &= -40.21 + 2.0787 \cdot 10^{-2} T + 3.8595 \cdot 10^{-4} T^2 - 3.96 \cdot 10^{-3} T^3\end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{398.15\text{ K}}^0 &= \Delta \bar{S}_{298.15\text{ K}}^0 + \int_{298.15}^{398.15} \frac{\Delta \bar{C}_P^0}{T} dT = -198.1 \\ &\quad + \left\{ -40.21 \ln 100 + 2.0787 \cdot 100 + \frac{3.8595 \cdot 10^{-4}}{2} 100^2 - \frac{3.96 \cdot 10^{-3}}{3} 100^3 \right\} \\ &= -198.1 - 1295.37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -1493.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

3.22 Solución: Vamos a considerar como estado inicial un volumen de un litro. Inicialmente dispondremos de unos volúmenes proporcionales a la composición de la mezcla final, todos ellos a la misma temperatura y presión de la mezcla. Una vez mezclados dispondremos de 1 litro en las mismas condiciones de presión y temperatura que constituirá el estado final. Como la variación de entropía en un proceso isotérmico e isobárico viene dado por

$$\begin{aligned}\Delta S &= nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = -(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}) R \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \\ &= -(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}) R (x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} \ln x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3})\end{aligned}$$

El número de moles totales es

$$n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{final}} V_{\text{final}}}{RT_{\text{final}}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{0.082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \cdot 273.15 \text{ K}} = 4.46 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las fracciones molares de cada uno de los componentes de la mezcla son

$$x_{\text{N}_2} = 0.17$$

$$x_{\text{H}_2} = 0.5$$

$$x_{\text{NH}_3} = 0.33$$

La variación de entropía viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta S &= -(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}) R (x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} \ln x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3}) \\ &= -4.46 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (0.17 \ln 0.17 + 0.5 \ln 0.5 + 0.33 \ln 0.33) \\ &= 0.3758 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

3.23 Solución: Calculamos la presión final del proceso que viene dada por

$$\begin{aligned}P_{\text{final}} &= (n_{\text{N}_2} + n_{\text{Ne}}) \frac{RT}{V_{\text{final}}} = \left(\frac{P_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2}}{RT} + \frac{P_{\text{Ne}} V_{\text{Ne}}}{RT} \right) \frac{RT}{V_{\text{final}}} \\ &= \frac{P_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2} + P_{\text{Ne}} V_{\text{Ne}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 21 + 2 \text{ atm} \cdot 11}{31} = 1.3333 \text{ atm}\end{aligned}$$

El proceso es isotérmico, pero la presión que tienen los gases antes de efectuar la mezcla es diferente de la que tienen una vez mezclados. Por ello vamos a idear un camino que nos permita calcular la variación de entropía fácilmente. En primer lugar vamos a efectuar una compresión isotérmica del Ne para pasarlo de 2 atm a 1.3333 atm y una expansión isotérmica del N₂ de 1 atm a 1.3333 atm. La variación de entropía en esta etapa del proceso viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= n_{\text{N}_2} \cdot R \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}} \right)_{\text{N}_2} + n_{\text{Ne}} \cdot R \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}} \right)_{\text{Ne}} \\ &= \frac{2}{22.414} \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln \frac{1}{1.3333} \\ &\quad + \frac{2}{22.414} \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln \frac{2}{1.3333} \\ &= -0.2134 \text{ J K}^{-1} + 0.3008 \text{ J K}^{-1} = 0.0874 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Una vez igualadas las presiones con la final llevamos a cabo un proceso isotérmico e isobárico que nos permite aplicar la relación

$$\Delta S_2 = -(n_{\text{N}_2} + n_{\text{Ne}}) \cdot R (x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{Ne}} \ln x_{\text{Ne}})$$

para lo que precisamos determinar las fracciones molares. Como las presiones han cambiado, eso afecta a los volúmenes de la forma

$$\begin{aligned}\text{N}_2 : 21 \text{ 1 atm} &\rightarrow V = \frac{1 \text{ atm} \cdot 21}{1.3333 \text{ atm}} = 1.501 \Rightarrow x_{\text{N}_2} = \frac{15}{3} = 0.50 \\ \text{Ne} : 11 \text{ 2 atm} &\rightarrow V = \frac{2 \text{ atm} \cdot 11}{1.3333 \text{ atm}} = 1.501 \Rightarrow x_{\text{Ne}} = \frac{15}{3} = 0.50 \\ \Delta S_2 &= - \left(\frac{2}{22.414} + \frac{2}{22.414} \right) \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (0.50 \ln 0.50 + 0.50 \ln 0.50) \\ &= -1.0284 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

De forma que el cambio de entropía total viene dado por

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.0874 + 1.0284 = 1.1158 \text{ J K}^{-1}$$

3.24 Solución: La variación de entropía debida a la transformación isotérmica de N₂ viene dada por

$$\Delta S_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \cdot R \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = \frac{2}{22.414} \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{3}{2} = 0.3008 \text{ J K}^{-1}$$

Del mismo modo la variación experimentada por el Ne viene dada por

$$\Delta S_{\text{Ne}} = n_{\text{Ne}} \cdot R \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = \frac{2}{22.414} \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{3}{1} = 0.8150 \text{ J K}^{-1}$$

Por tanto, la variación total de la entropía viene dada por

$$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{N_e} = 0.3008 + 0.8150 = 1.1158 \text{ J K}^{-1}$$

3.25 Solución: Denominamos mediante 1 y 2 los dos gases que forman la mezcla. Las fracciones molares vienen dadas por

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{1} = n_1$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{1} = n_2$$

La entropía para formar un mol de la mezcla viene dado por

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -R[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)]$$

La condición de máximo

$$\frac{d(\Delta S)}{dx_1} = -R \ln \frac{x_1}{1 - x_1} = 0$$

de donde deducimos

$$\frac{x_1}{1 - x_1} = 0 \Rightarrow x_1 = 0.5$$

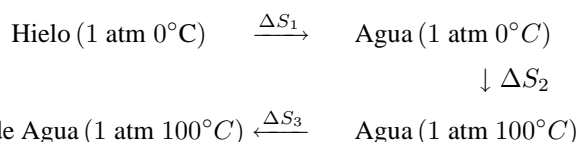
En el valor de la segunda derivada comprobamos que se trata de un máximo, puesto que

$$\frac{d^2(\Delta S)}{dx_1^2} = -R \left[\frac{1}{x_1} + \frac{1}{1 - x_1} \right] = -4R$$

por tanto se confirma que el máximo corresponde a una fracción molar de 0.5 en cada uno de los gases que componen la mezcla. El valor del cambio de entropía viene dado por

$$\Delta S = -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 5.7631 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3.26 Solución: Los procesos reversibles que intervienen como etapas del proceso global vienen dados por



El primer paso es un proceso isobárico e isotérmico, por tanto

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot Q_{l.f}}{T} = \frac{\frac{50}{18} \text{ mol} \cdot 6010 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 61.1182 \text{ J K}^{-1}$$

El segundo tramo corresponde a un proceso isobárico que eleva la temperatura de 273.15 K a 373.15 K y el cambio de entropía viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH - VdP}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T} = m \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} \\ &= \frac{50}{18} \text{ mol} \cdot 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{373.15}{273.15} = 64.9915 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

El tercer tramo corresponde a la vaporización que es un proceso isotérmico e isobárico y la variación de entropía viene dada por

$$\Delta S_3 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot Q_{l.v}}{T} = \frac{\frac{50}{18} \text{ mol} \cdot 40650 \text{ J mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 302.6039 \text{ J K}^{-1}$$

De forma que el cambio total de entropía viene dado por

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 61.1182 + 64.9915 + 302.6039 = 428.7136 \text{ J K}^{-1}$$

3.27 Solución: La segunda ley establece que una reacción química tiene lugar cuando se cumple la condición

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

A temperatura y presión constantes $dQ = dH$, de forma que

$$dH < TdS \quad dH - TdS < 0$$

Pero precisamente $dH - TdS$ es la definición de la energía libre de Gibbs, con lo que $dG = dH - TdS < 0$ es la condición para que la reacción pueda tener lugar. En el caso de que se cumpla que $dG = 0$ el sistema estará en equilibrio.

3.28 Solución: De acuerdo con la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es preciso que $\Delta H < T\Delta S$, es decir, que la variación de entropía tiene que ser de tal naturaleza que el término de entropía debe ser dominante. Cada molécula de EDTA^{4-} libera cinco moléculas de agua que pasan de estar dispuestas muy ordenadamente en la esfera de solvatación del complejo metálico a estar libres en la disolución. Por tanto la entropía aumenta suficientemente como para compensar la contribución de la entalpía. Es decir se debe cumplir que $\Delta S > \frac{\Delta H}{T} = \frac{12500 \text{ J mol}^{-1}}{298.15 \text{ K}} = 41.9252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, donde hemos supuesto una temperatura de 25°C .

3.29 Solución: Determinamos la variación de energía libre del proceso

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 62500 \text{ J mol}^{-1} - 313.15 \text{ K} \cdot 1833.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -511.6072 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Por tanto la desnaturalización está altamente favorecida en estas condiciones.

3.30 Solución: Dado que para que el proceso sea espontáneo

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

tenemos

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{285.8 \text{ kJ mol}^{-1}}{780 \text{ J K}^{-1}} = 331.79 \text{ K} = 58.64^\circ\text{C}$$

lo que quiere decir que pese a que hay que romper muchos enlaces de hidrógeno, lo que supone una elevada entalpía, se provoca un desorden importante, que puede ser una medida de la flexibilidad de la proteína, lo que supone un elevado cambio de entropía.