

UN METODO SENCILLO PARA DEFINIR LA ENTROPIA

Jorge Alejo Pinzón Bello.

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, A.A.
14490, Santafé de Bogotá, Colombia.

Keywords: Second law, adiabatic irreversible and reversible process, entropy.

RESUMEN

Analizando un proceso adiabático de comprimir y expandir un gas y con base en el enunciado de la segunda ley de la termodinámica, dado por Carathéodory, se define la entropía sin cálculos matemáticos complicados.

ABSTRACT

The entropy concept, without any complex mathematics, is defined based upon Carathéodory approach of the second law of thermodynamics analyzing a gas adiabatic compression and expansion process.

INTRODUCCION

El nuevo plan de estudios para la carrera de Química, en la Universidad Nacional de Colombia, vigente desde el primer semestre de 1.990, establece la enseñanza de la termodinámica en los primeros semestres.

A este nivel de la carrera no es muy fácil, y quizá ni conveniente, definir la entropía siguiendo rigurosamente los enunciados de la segunda ley de la termodinámica (1-11), porque el estudiante no tiene las bases conceptuales de las máquinas térmicas, el denominador común de los enunciados planteados por Carnot, Kelvin y Clausius, ni los conocimientos avanzados de matemáticas indispensables para desarrollar detalladamente el enunciado dado por Carathéodory, el cual es el más general.

En este artículo se presenta un método sencillo para definir la entropía estudiando el proceso adiabático de expansión-compresión de un gas y aplicando el enunciado de Carathéodory, sin ningún desarrollo matemático complicado.

Este método es un resultado de la experiencia del autor en la enseñanza de la termodinámica a lo largo de varios semestres.

Estados accesibles e inaccesibles naturalmente

En el lenguaje de la termodinámica, se llama sistema a una parte del universo que se selecciona para estudiarla. Esto implica que se deben especificar cuidadosamente los límites, o paredes, de esta porción del universo. Todo lo que queda por fuera de estos límites se denomina alrededores del sistema.

En la naturaleza ocurren procesos llamados espontáneos, es decir, que tienen lugar sin la ayuda de nadie. Dar una lista de procesos espontáneos sería describir la inmensa mayoría de las transformaciones que ocurren diariamente en la naturaleza.

En la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de estas transformaciones. Los ejemplos se pueden describir de la manera siguiente:

1. El agua a 25 °C es accesible naturalmente desde el hielo a -5 °C, o también, el hielo a -5 °C es inaccesible naturalmente desde el agua a 25 °C, con alrededores a $T = 25$ °C.
2. El agua a 25 °C es accesible naturalmente desde el agua a 80 °C, o igualmente, el agua a 80 °C es inaccesible naturalmente desde el agua a 25 °C, con alrededores a $T = 25$ °C.
3. El óxido de hierro Fe_2O_3 (s) es accesible naturalmente desde el hierro y oxígeno puros, o lo que es lo mismo, estos elementos puros son inaccesibles naturalmente desde el óxido de hierro, en las condiciones de la intemperie, por ejemplo, a temperatura de 25 °C y 1 atmósfera de presión.
4. El aire a una atmósfera es accesible naturalmente desde el aire a dos atmósferas de presión, o también, el aire a dos atmósferas es inaccesible naturalmente desde el aire a una atmósfera, cuando los alrededores tiene una atmósfera de presión.
5. Similarmente, el aire a dos atmósferas es accesible naturalmente desde el aire a una atmósfera de presión, o lo que es lo mismo, el aire a una

Tabla 1. Ejemplos de procesos naturales.

S I S T E M A		ESTADO DE LOS ALREDEDORES DEL SISTEMA
ESTADO INICIAL	ESTADO FINAL	
1. Hielo T = -5 °C P = 1 atm.	-----> Agua T = 25 °C P = 1 atm.	T = 25 °C P = 1 atm.
2. Agua T = 80 °C P = 1 atm.	-----> Agua T = 25 °C P = 1 atm.	T = 25 °C P = 1 atm.
3. 2Fe (s) + 3/2 O ₂ (g)	-----> Fe ₂ O ₃ (s)	T = 25 °C P = 1 atm.
4. Aire P = 2 atm. T inicial	Proceso -----> Aire adiabático	P = 1 atm. T final menor que T inicial.
5. Aire P = 1 atm. T inicial	Proceso -----> Aire adiabático	P = 2 atm. T final mayor que T inicial.

La flecha indica la dirección natural o espontánea del proceso; ninguno de ellos, como es evidente, se realiza naturalmente en la dirección contraria a la planteada.

atmósfera es inaccesible naturalmente desde el aire a dos atmósferas, cuando los alrededores tienen una presión de dos atmósferas.

De estos ejemplos, los dos últimos son los más fáciles de analizar con el objetivo de definir la entropía. Es oportuno recordar que todos los gases, a bajas presiones, se comportan idealmente.

Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso reversible es aquel que puede ser invertido en cualquier momento, cambiando una variable independiente en una cantidad infinitesimal. Dicho de otra manera, el proceso reversible implica variaciones infinitesimales consecutivas en las condiciones externas, entre el estado inicial y el final del sistema. En este tipo de procesos el sistema va alcanzando estados de equilibrio sucesivos entre el estado inicial y el final. Por ejemplo, en la expansión reversible de un gas, la presión externa, llamada la presión operacional, P_{op} , (la que se opone a la expansión o la que produce la compresión), se va disminuyendo en una cantidad infinitesimal, dP , y el gas se expande en una cantidad dV ; durante esta expansión la presión del gas disminuye hasta que se hace igual a la presión externa. Un segundo descenso infinitesimal en la presión externa produce una segunda expansión dV y el gas equilibra nuevamente su presión con la externa. A medida que se siga disminuyendo infinitesimalmente la presión externa, el volumen irá aumentando de la misma manera. En un proceso reversible la presión operacional es variable y la presión del gas se hace igual a este valor durante todo el proceso, esto es, $P_{op} = P$.

El proceso de expansión reversible se puede devolver en cualquier momento incrementando la presión externa en un dP , en lugar de disminuirla en la misma cantidad.

En la figura 1 se ilustra este proceso. La presión externa u operacional es la ejercida por el pistón, el cual se supone perfectamente ajustado y libre de fricción. Las variaciones infinitesimales de la presión externa se pueden "imaginar" equivalentes a retirar, (o colocar en el caso de la compresión), cantidades muy pequeñas de la masa que está colocada encima del pistón y que se encuentra dividida muy finamente; es decir, se puede suponer que la masa sobre el pistón es una porción de arena y que cada variación de la presión externa corresponde a quitar, o colocar, un granito. Claro está que este esquema sirve tan solo para dar una idea muy aproximada a este proceso, puesto que un granito de arena dista mucho de ser un infinitésimo.

Los procesos reversibles son idealizaciones a los cuales es posible acercarse en el laboratorio, pero nunca se logran por completo.

El proceso irreversible implica una o más variaciones bruscas de las condiciones externas del sistema, entre el estado inicial y el final; o sea, el cambio de estado del sistema se realiza en condiciones de "No equilibrio". La expansión irreversible del gas corresponde a quitar "de una vez" toda la masa sobre el pistón, o colocarla de la misma manera en el caso de la compresión irreversible, con lo cual el gas nunca equilibra su presión con la presión externa durante el proceso; el equilibrio de las presiones se presenta solo cuando el proceso ha terminado. Este tipo de procesos se realizan en una sola etapa y no es posible devolverlos después de que el pistón ha empezado a subir, en el caso de la expansión, o a descender, en el caso de la compresión.

En consecuencia, la presión operacional es constante en los procesos de expansión, o compresión, irreversibles.

Los procesos naturales o espontáneos son irreversibles. La primera ley de la termodinámica establece que la energía del universo es constante e indica la equivalencia de todas las formas de energía, pero no proporciona ninguna información sobre la direccionalidad de los procesos. Esta limitación la suple la segunda ley de la termodinámica definiendo una propiedad que indica la dirección de los procesos y el estado de equilibrio de los sistemas termodinámicos.

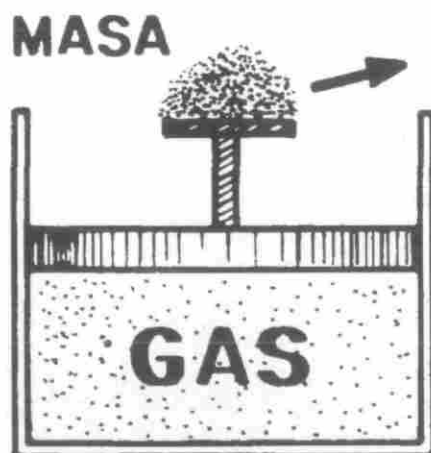


Figura 1. Proceso de expansión de un gas.

Procesos adiabáticos

El enunciado matemático de la primera ley de la termodinámica es:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

en donde:

dU es el cambio infinitesimal de la energía interna del sistema.

δQ y δW son cantidades infinitesimales de calor y trabajo, respectivamente.

El símbolo δ , que representa una diferencial inexacta, se usa para indicar que las cantidades Q y W no son funciones de estado del sistema, sino que dependen de la trayectoria de los cambios de estado de aquel.

Los procesos adiabáticos cumplen la condición: $\delta Q = 0$.

Teniendo en cuenta que:

$$\delta W = - P_{op} \cdot dV \quad (2)$$

y que para el gas ideal:

$$dU = C_v \cdot dT \quad (3)$$

la ecuación (1), para procesos adiabáticos, se transforma en:

$$C_v \cdot dT = - P_{op} \cdot dV \quad (4)$$

Cuando el proceso se realiza de manera irreversible, (P_{op} constante), la integración de esta ecuación conduce a:

$$C_v (T_2 - T_1) = - P_{op} (V_2 - V_1) \quad (5)$$

Pero si el proceso es reversible, la presión operacional es variable e igual a la presión del gas. En el caso particular de un gas ideal es: $P = nRT/V$. Reemplazando esta relación en la ecuación (4) e integrando se encuentra:

$$(P_1 / P_2) = (V_2 / V_1)^\gamma \quad (6)$$

(El exponente γ es igual a C_p / C_v para el gas).

Es claro que esta ecuación se puede escribir así:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma = \dots \quad (7)$$

o simplemente:

$$P.V^\gamma = \text{constante} \quad (8)$$

función que se conoce como "adiabática".

Es interesante comparar los estados finales de un proceso adiabático reversible con uno irreversible.

Consideremos un sistema constituido por un mol de gas ideal, inicialmente en el estado: $P_1 = 2 \text{ atm.}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ y $V_1 = 12,30 \text{ l.}$ Cuando se expande adiabática e irreversiblemente, en contra de una presión operacional de una atmósfera, hasta que la presión del gas se iguala con este valor, es decir, $P_2 = P_{op} = 1 \text{ atm.}$, el estado final es: $T_2 = 240 \text{ K}$, $V_2 = 19,68 \text{ l.}$; valores que se encuentran mediante la ecuación (5), escrita en la siguiente forma (12):

$$C_v (T_2 - T_1) = -nRT_2 + nRT_1 (P_2 / P_1) \quad (9)$$

(Para el gas ideal: $C_v = [(3/2) nR]$ y $C_p = [(5/2) nR]$).

Si el proceso se realiza también adiabáticamente hasta alcanzar la presión final de una atmósfera, pero de manera reversible, el estado final es ahora: $T_2 = 227,4 \text{ K}$ y $V_2 = 18,64 \text{ l.}$ Resultados encontrados empleando la ecuación (6) junto con la de estado para el gas ideal.

Cuando el gas se comprime adiabática e irreversiblemente, a partir de este último estado, es decir: $P_1 = 1 \text{ atm.}$, $V_1 = 18,64 \text{ l.}$ y $T_1 = 227,4 \text{ K}$, con una presión operacional de dos atmósferas, hasta que la presión del gas se iguala con este valor, esto es: $P_2 = 2 \text{ atm.} = P_{op}$, el estado final es: $V_2 = 13,05 \text{ l.}$ y $T_2 = 318,3 \text{ K}$; valores que se obtienen de la misma manera explicada anteriormente.

Pero si el gas se comprime adiabática y reversiblemente hasta alcanzar la presión final de dos atmósferas, partiendo también del mismo estado inicial de la compresión anterior, el estado final es: $V_2 = 12,30 \text{ l.}$ y $T_2 = 300 \text{ K}$, o sea el estado inicial que tenía el gas antes de las expansiones.

Estos resultados muestran claramente que, partiendo del mismo estado inicial, se llega a estados finales diferentes por trayectorias adiabáticas

reversibles e irreversibles, tanto en el proceso de expansión como en el de compresión.

Familia de adiabáticas

De acuerdo con la ecuación (8), existe una infinidad de adiabáticas, cada una de ellas caracterizada por un valor dado de la constante. La totalidad de estas funciones constituye una familia o haz de adiabáticas.

Ejemplo de algunas adiabáticas:

$$\text{Adiabática I: } P.V^\gamma = 2,0 \text{ atm.} \times (11,67 \text{ l.})^{5/3} = 120,1 \text{ atm. l.}^{5/3}$$

$$\begin{aligned} \text{Adiabática II: } P.V^\gamma &= 2,0 \text{ atm.} \times (12,30 \text{ l.})^{5/3} = 131,1 \text{ atm. l.}^{5/3} \\ &= 1,0 \text{ atm.} \times (18,64 \text{ l.})^{5/3} \end{aligned}$$

$$\text{Adiabática III: } P.V^\gamma = 1,0 \text{ atm.} \times (19,68 \text{ l.})^{5/3} = 143,5 \text{ atm. l.}^{5/3}$$

$$\text{Adiabática IV: } P.V^\gamma = 2,0 \text{ atm.} \times (13,05 \text{ l.})^{5/3} = 144,7 \text{ atm. l.}^{5/3}$$

En la figura 2 se encuentran las gráficas correspondientes a estas funciones.

La letra A en la adiabática II indica: el estado inicial para la expansión reversible e irreversible y el estado final de la compresión reversible. La letra B, en esta misma adiabática, representa: el estado final para la expansión reversible y el estado inicial para la compresión reversible e irreversible.

La letra C en la adiabática III indica el estado final de la expansión irreversible.

La letra D en la adiabática IV representa el estado final de la compresión irreversible.

Analizando las gráficas de las adiabáticas en la figura 2 se observa lo siguiente:

El estado inicial y final correspondientes a la expansión y compresión adiabáticas reversibles se encuentran sobre la curva II. En efecto, una adiabática representa una sucesión continua de estados de equilibrio por los cuales pasa el sistema cuando va desde el estado inicial al final mediante un proceso adiabático reversible, es decir, esta función contiene todos los estados que son mutuamente accesibles .

El estado final de la expansión adiabática irreversible se encuentra sobre la curva III. El estado final de la compresión adiabática irreversible está sobre la curva IV.

En consecuencia el sistema en estudio nunca tendrá un estado final sobre la adiabática I mediante procesos adiabáticos reversibles o irreversibles.

Esto indica que la adiabática divide el plano P - V en dos regiones, la de la izquierda corresponde a estados inaccesibles adiabáticamente, mientras que la de la derecha indica estados accesibles adiabáticamente desde cualquier estado que se encuentre sobre la adiabática. Ver figura 3.

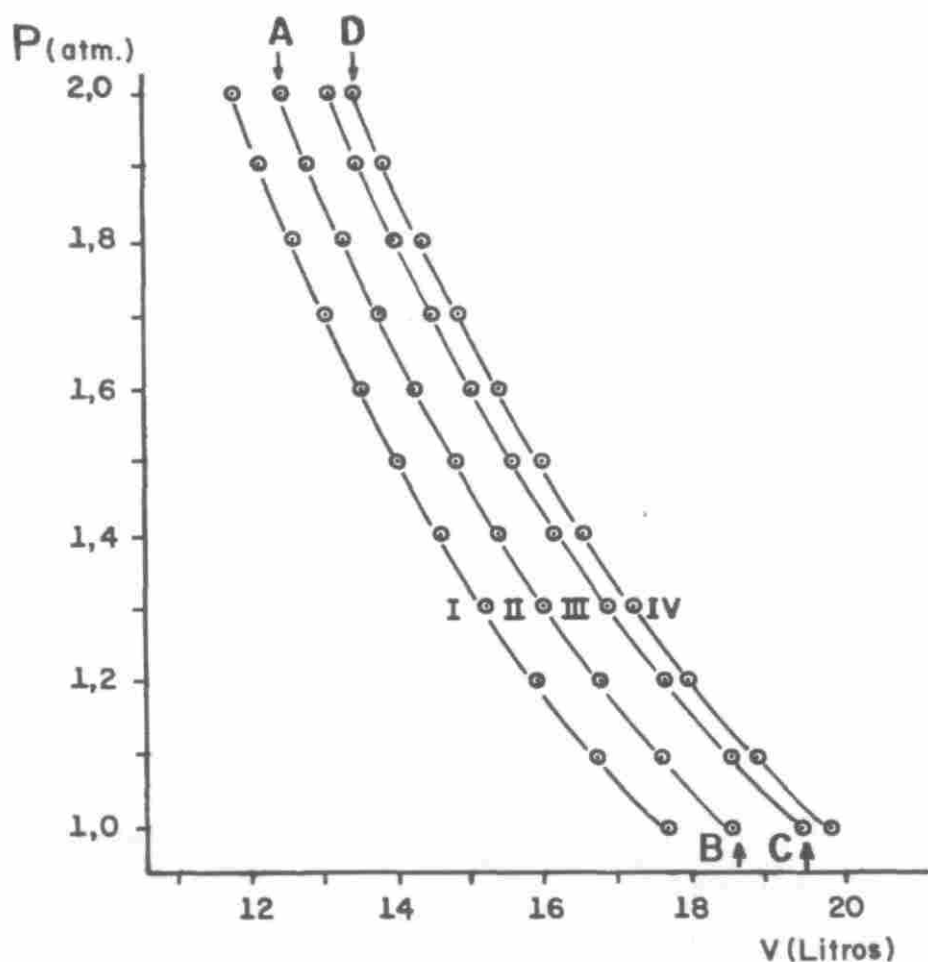


Figura 2. Gráfica de funciones adiabáticas.

Estas observaciones corresponden al enunciado de la segunda ley de la termodinámica dado por Carathéodory (3, 11, 13): "En las vecindades de cualquier estado J de un sistema, existen estados J' que son inaccesibles desde J por trayectorias adiabáticas, sean estas reversibles o irreversibles".

Este enunciado se establece en términos de procesos adiabáticos. Es obvio que no todos los procesos que ocurren en la naturaleza son adiabáticos; sin embargo considerando el sistema más sus alrededores como un gran sistema, o sistema total, o universo termodinámico, siempre se tendrán procesos adiabáticos.

Definición de la entropía

Recordando que la isoterma representa todos los estados de equilibrio de un sistema que tienen igual valor de temperatura; la isócora representa estados de equilibrio del sistema que tienen el mismo valor de volumen; la isobárica representa estados de equilibrio con el mismo valor de presión; entonces, la adiabática indica una sucesión continua de estados de equilibrio que también deben tener una propiedad termodinámica común a todos ellos. Esta propiedad es la Entropía y se representa por la letra S .

En consecuencia, diferentes adiabáticas tendrán valores de entropía constantes y diferentes. Ver figura 4.

Analizando nuevamente el proceso de expansión-compresión del gas se observa que cuando es irreversible se pasa de la adiabática II a la III, en el caso de la expansión, y a la IV, en la compresión. Esto significa que hay aumento de entropía en los procesos irreversibles. Teniendo en cuenta los ejemplos 4 y 5, se ilustra que la dirección de los procesos naturales o espontáneos es la misma que la del aumento de entropía.

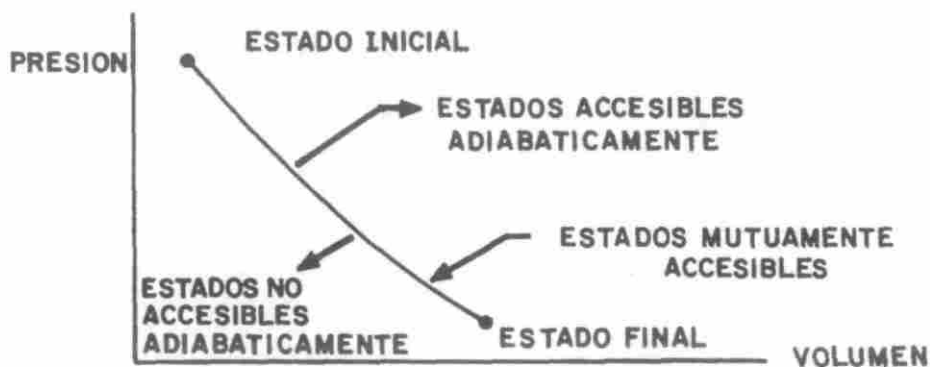


Figura 3. Adiabática en el plano P-V

Entonces, se puede decir: En todo proceso adiabático reversible el valor de la entropía del universo termodinámico o entropía total, (entropía del sistema más la entropía de los alrededores), permanece constante, mientras que en los procesos adiabáticos irreversibles, este valor aumenta hasta alcanzar un valor máximo constante cuando el sistema llega a un estado de equilibrio.

Las siguientes consideraciones permiten definir matemáticamente la entropía:

En todo proceso adiabático reversible se cumple:

$$\delta Q \text{ rev.} = 0 \quad (10)$$

y

$$dS = 0 \quad (11)$$

Se puede pensar en igualar estas dos ecuaciones; pero no hay que olvidar que el calor no es propiedad de estado y por ello tiene diferencial inexacta, mientras que la entropía tiene diferencial exacta. Es necesario intro-

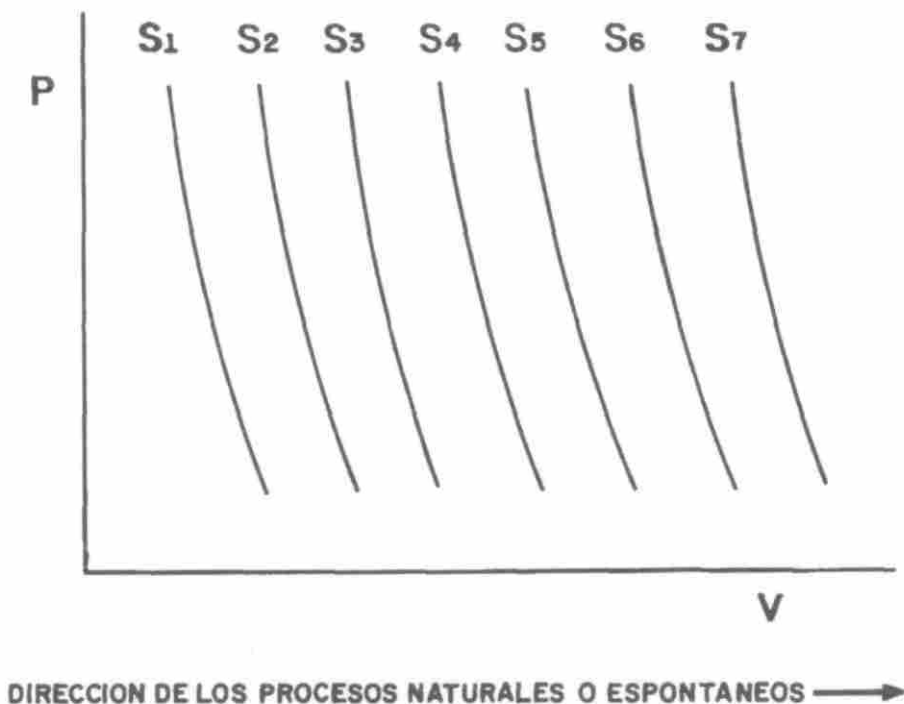


Figura 4. Familia de adiábaticas.

ducir un factor de integración λ , para igualar esas ecuaciones, es decir:

$$dS = \lambda \delta Q_{\text{rev.}} \quad (12)$$

El factor de integración λ es igual a $(1/T)$, el inverso de la temperatura absoluta (11). Por lo tanto:

$$dS = \delta Q_{\text{rev.}} / T \quad (13)$$

De acuerdo con esta definición, las unidades de entropía son (calorías / Kelvin); relación que se denomina unidad entrópica U.E.

La relación de Q en procesos reversibles e irreversibles, esto es: $Q_{\text{rev.}}$ y $Q_{\text{irrev.}}$, se establece comparando los trabajos.

Para ello se integra la ecuación (2), lo cual conduce a:

$$W_{\text{irrev.}} = - P_{\text{op}} (V_2 - V_1) \quad (14)$$

para procesos irreversibles, y

$$W_{\text{rev.}} = - \int PdV = \Delta U = C_v (T_2 - T_1) \quad (15)$$

para procesos adiabáticos reversibles.

El signo menos en la definición del trabajo establece la convención de que el trabajo de expansión es negativo y el de compresión positivo.

El cálculo de estas cantidades para el proceso adiabático de expansión-compresión del gas es:

Expansión:

$$W_{\text{irrev.}} = - 1 \text{ atm. } (19,68 - 12,30) \text{ l.}$$

$$= - 7,38 \text{ atm. l.}$$

$$W_{\text{rev.}} = 1 \text{ mol } (3/2)(0,082 \text{ atm.l./mol K})(227,4 - 300) \text{ K}$$

$$= - 8,93 \text{ atm. l.}$$

Compresión:

$$W_{\text{irrev.}} = -2 \text{ atm. } (13,05 - 18,64) \text{ l.}$$

$$= 11,18 \text{ atm. l.}$$

$$W_{\text{rev.}} = 1 \text{ mol } (3/2)(0,082 \text{ atm.l./mol K})(300 - 227,4) \text{ K}$$

$$= 8,93 \text{ atm. l.}$$

Este cálculo ilustra que: $W_{\text{irrev.}} > W_{\text{rev.}}$

El mismo resultado se encuentra cuando se compara el trabajo isotérmico irreversible con el reversible (8, 14).

Dado que la energía interna es una función de estado y por lo tanto independiente de la manera como se realice el proceso, de acuerdo con el enunciado de la primera ley, se puede escribir:

$$\Delta U = Q_{\text{rev.}} + W_{\text{rev.}} = Q_{\text{irrev.}} + W_{\text{irrev.}}$$

de donde:

$$Q_{\text{rev.}} - Q_{\text{irrev.}} = W_{\text{irrev.}} - W_{\text{rev.}} \quad (16)$$

y en consecuencia: "Q_{rev.} es siempre mayor que Q_{irrev.}".

Entonces, para procesos irreversibles la ecuación (13) se convierte en:

$$dS > \delta Q_{\text{irrev.}} / T \quad (17)$$

Es costumbre escribir las ecuaciones (13) y (17) en una sola expresión:

$$dS \geq \delta Q/T \quad (18)$$

La igualdad se cumple en procesos reversibles y la desigualdad en los irreversibles.

Es muy importante recordar que el término δQ en las ecuaciones (13), (17) y (18) corresponde al δQ_{total} , esto es:

$$\delta Q_{\text{total}} = \delta Q_{\text{sistema}} + \delta Q_{\text{alrededores}} \quad (19)$$

de acuerdo con lo explicado anteriormente para tener siempre procesos adiabáticos. En efecto, si el sistema no es adiabático, δQ alrededores es igual a $-\delta Q$ sistema, según el balance de calor entre el sistema y sus alrededores presentado en la figura 5, por tanto δQ total = 0.

Los cálculos de cambios de entropía suponen siempre trayectorias reversibles. La integración de la ecuación (13) depende de las condiciones particulares del proceso en estudio.

La segunda ley establece que en los procesos reversibles, la entropía total permanece constante, es decir (15):

$$S_{total} = S_{sistema} + S_{alrededores} = \text{Constante.} \quad (20)$$

Entonces, para procesos reversibles:

$$dS_{sistema} = -dS_{alrededores} \quad (21)$$

y el cambio de entropía del sistema corresponde exactamente en su valor absoluto, al cambio de entropía de los alrededores.

Si el proceso es irreversible, la entropía total aumenta, esto es, $dS_{total} > 0$, debido a que:

$$dS_{sistema} > -dS_{alrededores} \quad (22)$$

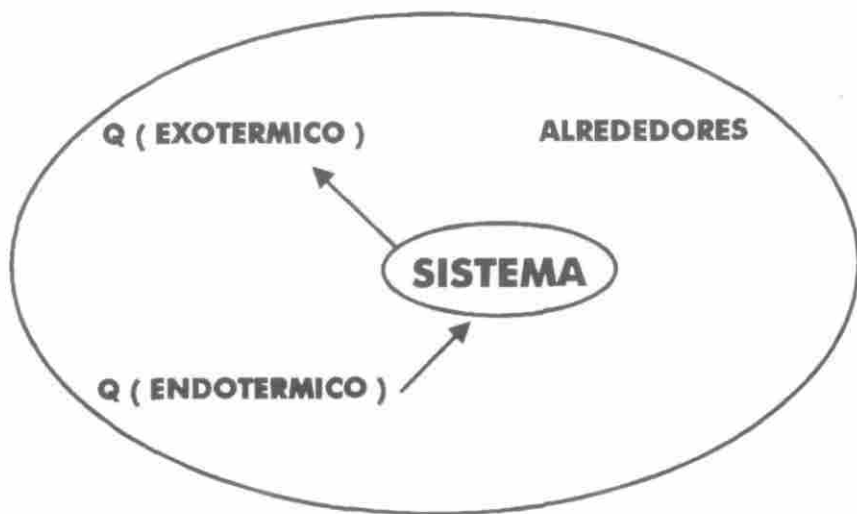


Figura 5. Balance de calor entre sistema y alrededores

Veamos ahora el cálculo numérico de entropía para el ejemplo 2, descrito en la tabla 1. Para ello se considera una masa de agua igual a 5 moles. La capacidad calorífica molar del agua, a presión constante, es 18 cal./mol-K.

Como se trata de un proceso a presión constante, se cumple que:

$$dQ_{rev.} = dH = C_p dT \quad (23)$$

Por consiguiente, la ecuación (13) es ahora:

$$dS = C_p (dT/T)$$

Integrando se encuentra:

$$\Delta S = C_p \ln(T_2 / T_1) \quad (24)$$

Reemplazando los valores para el agua, se llega a:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{agua}} &= 5\text{mol} \times 18 \text{ (cal/mol-K)} \ln(298,15 / 353,15) \\ &= - 15,24 \text{ U.E.} \end{aligned}$$

El signo negativo, en este caso, no indica que el proceso es contrario a la dirección natural, es decir, que no se realiza naturalmente, puesto que este valor corresponde al sistema únicamente.

El cambio de entropía para los alrededores, que tiene lugar a temperatura y presión constante, es:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{alrededor}} &= \Delta H_{\text{alrededor}} / T \\ &= - \Delta H_{\text{sistema}} / T \\ &= - C_p (T_2 - T_1) / T \\ &= - 5\text{mol} \times 18(\text{cal/mol-K})(298,15 - 353,15)\text{K} / 298,15 \text{ K} \\ \Delta S_{\text{alrededor}} &= + 16,60 \text{ U.E.} \\ \Delta S_{\text{total}} &= - 15,24 \text{ U.E.} + 16,60 \text{ U.E.} \\ &= + 1,36 \text{ U.E.} \end{aligned}$$

El signo positivo de ΔS_{total} , o del universo termodinámico, indica que el proceso se realiza espontáneamente.

BIBLIOGRAFIA

1. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", 4a. ed., W.H. Freeman and Co., New York, **1.990**.
2. R. A. Alberty, "Physical Chemistry", John Wiley, New York, **1.987**.
3. E. N. Yeregin, "Fundamentals of Chemical Thermodynamics", 2a. ed., Mir, Moscú, **1.986**.
4. S. Maron; J. Lando, "Fundamentals of Physical Chemistry", Mc Millan Co., New York, **1.974**.
5. I. Klotz; M. Rosenberg, "Introduction to Chemical Thermodynamics", 2a. ed., W. A. Benjamin, Menlo Park, **1.972**.
6. I. Levin, "Fisicoquímica", Mc Graw - Hill Latinoamericana S. A., Bogotá, **1.981**.
7. G. W. Barrow, "Physical Chemistry", Mc. Graw - Hill, N. Y., **1.966**.
8. G. Castellan, "Physical Chemistry", Addison - Wesley Co., Tokio, **1.964**.
9. S. Glasstone, "Tratado de Química Física", Aguilar, Madrid, **1.961**.
10. W. Y. Moore, "Fisicoquímica básica", Prentice Hall Hispanoamericana, México, **1.987**.
11. P. Tejerina, "Termodinámica", Paraninfo, Madrid, **1.969**.
12. A. P. Rock, "Chemical Thermodynamics", Mac Millan, London, **1.969**.
13. F. M. Poveda; J. Peláez, "... Y cómo es el cuento de la entropía?", Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, **1.986**.
14. J. A. Pinzón, "Direccionalidad y equilibrio", Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, **1.991**.
15. E. Ureta, "Fisicoquímica. El equilibrio químico", Limusa, México, **1.975**.