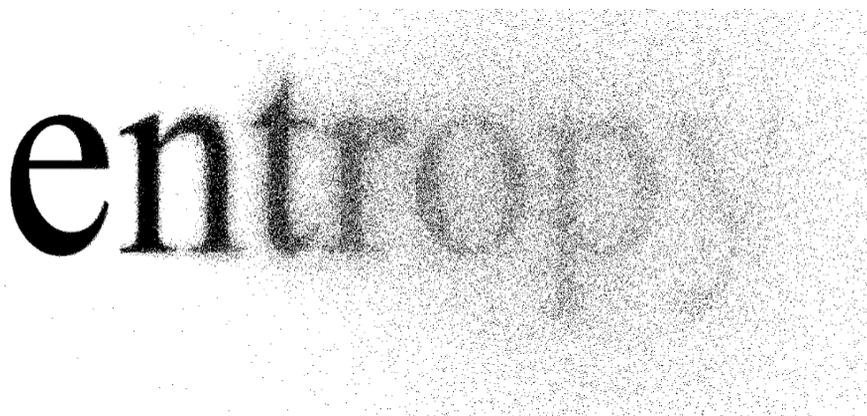




Fisicoquímica Termodinámica

Material Didáctico
Dr. Jorge Alejandro Loza Yáñez

Fundamentos de termodinámica:
Entropía

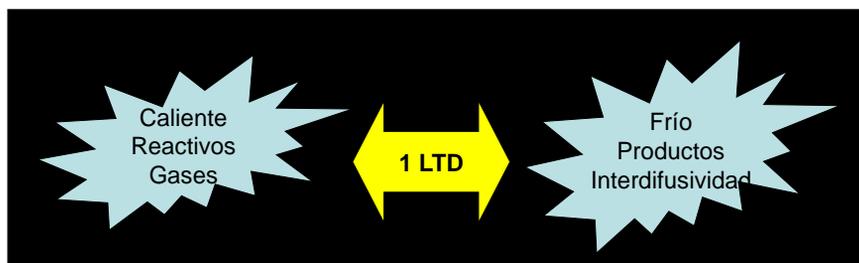


Concepto !

La Entropía

La energía siempre es constante en Sistemas Aislados o se halla en el Universo como un todo.

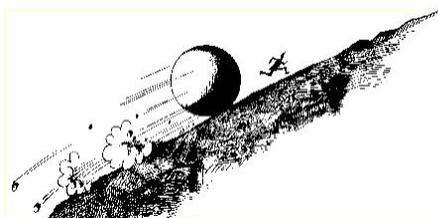
Los sistemas tienen una tendencia permanente de cambio hacia el equilibrio de manera espontánea.



La 1LTD establece que no importa el sentido del proceso, el ΔH será el mismo en cualquiera de los dos sentidos.

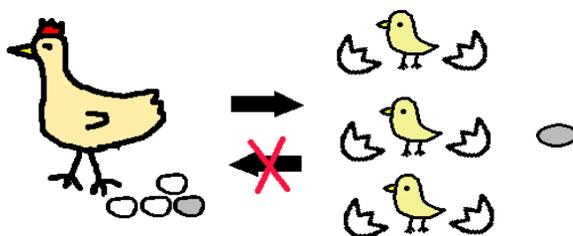
- Existen procesos que ocurren sin intervención consciente, es decir se producen de manera espontánea.
- La definición matemática de Entropía debe considerar la posibilidad de efectuar un mismo proceso en dos sentidos opuestos (calentar-enfriar, enfriar – calentar), uno de estos procesos ocurre de manera espontánea, el otro requiere de una intervención para que suceda.

S



Conceptos !

- Los procesos que se consideran como viables de ocurrir en ambos sentidos se les conoce como procesos REVERSIBLES. Estos procesos no existen estrictamente macroscópicamente, sólo se sitúan para efectuar cálculos en casos límite de procesos reales cuando el sistema nunca se aleja del estado de equilibrio termodinámico.
- Los procesos IRREVERSIBLES son prácticamente todos los procesos que ocurren en el universo espontáneos o no.



Reflexión !

- La entropía expresa el grado de “desorden” o aleatoriedad que existe en un sistema, sin embargo no hay que malinterpretar el término *caos* o *desorden*.
- Los procesos naturales tienden a permanecer o existir en estados de mayor entropía.
- Parece una paradoja, pero en la naturaleza, los estados “*caóticos*” son los estados más entrópicos y por lo tanto los que obedecen al orden natural y espontáneo en que ocurren los cambios.
- Esta función debe cambiar cuando el sistema se modifique y además permanecer constante cuando el sistema se encuentre en equilibrio.

DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA ENTROPÍA

- La desigualdad de Clausius

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad \text{Para todo Ciclo.....}$$

- Unidades de Entropía: Energía / Temperatura
- **En sistema internacional usualmente se emplea:**
 kJ K^{-1}

Definición ! → • Definición matemática de la entropía

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Diferencial de un elemento de energía:
Diferencial inexacta

Factor de integración para el elemento de trabajo reversible.
Función de estado intensiva
Temperatura Termodinámica

Diferencial de la función de Estado de un sistema:
Diferencial Exacta

Para un proceso concebido como reversible, ocurrido un sistema cerrado, todo incremento infinitesimal de entropía dS es generado por una infinitesimal transferencia de calor al sistema ocurrida a una temperatura común durante todo el tiempo que dura dicho proceso y presente como invariante en los alrededores que proveen el calor necesario.

LA LEYES DE LA TERMODINÁMICA

Rudolf Clausius: 1822-1888

Las leyes de la termodinámica:

El calor no fluye espontáneamente de lo frío a la caliente.

(Energía interna, U)

1ª. Ley

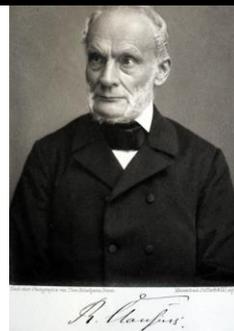
".. la energía no se crea ni se destruye solo se transforma.."

(Entalpía, H, 1922 se simboliza)

2ª. Ley

"... la entropía del universo tiende a aumentar hacia un máximo.."

(Entropía, S)



1850

1850

En 1850 denominó la función de estado Entropía (del griego *entrophos*: cambiante)

1865

Ley!

- 1 LTD: Define la energía interna
- 2 LTD: Define la entropía

$$dU = dq_{rev} + dw_{rev}$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Ecuación que gobierna la dirección de las reacciones químicas y todos los cambios que ocurren en el universo

La 2ª. Ley de la termodinámica

" La entropía del Universo está siempre en aumento".

" Todo proceso espontáneo aumenta la entropía del Universo "

$$dU = -PdV + TdS$$

**EXPRESIÓN
DIFERENCIAL DE U**

- Ecuación que surge de la primera y la segunda ley de la termodinámica combinadas.
- Para algunos la más representativa ecuación de la termodinámica
- Una de las ecuaciones más importantes de la ciencia.
- La entropía es una función de Estado

Para compuestos químicos:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$$

Demostración !

Entropía de un gas ideal

$$dU = -PdV + TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- Si la temperatura es constante $dT = 0$

- Si el gas es ideal: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

• Así: $dS = \frac{PdV}{T}$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ejemplo asistido !

- Ejemplo 1: Calcular el cambio de entropía de un mol de gas ideal cuando se expande de 100 a 200L

Consideración: ¿ La expansión de un gas aumenta o disminuye su entropía ?

Respuesta: La expansión de un sistema aumenta su entropía. Es más "fácil" que los sistemas de manera natural tiendan a ocupar el mayor volumen posible. Por lo tanto el grado de espontaneidad aumenta, lo cual se traduce en una mayor entropía (mayor desorden del sistema) aunque en contraposición, ¿ no sería este para la naturaleza el grado de mayor orden ?

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = (1\text{mol})(8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}) \ln \frac{200}{100} = 5.76 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

¡OJO ! Con las unidades de entropía

Calculo ΔS a V constante

$$dU = -P dV + T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dV = 0$$

$$dU = T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dU = T dS = C_V dT \quad dS = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Análogamente a P constante:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ejemplo asistido !

- Ejemplo 2: Cuál es el cambio de entropía de un mol de Argón cuando se calienta de 300 a 600 K a volumen constante. Considerar que:

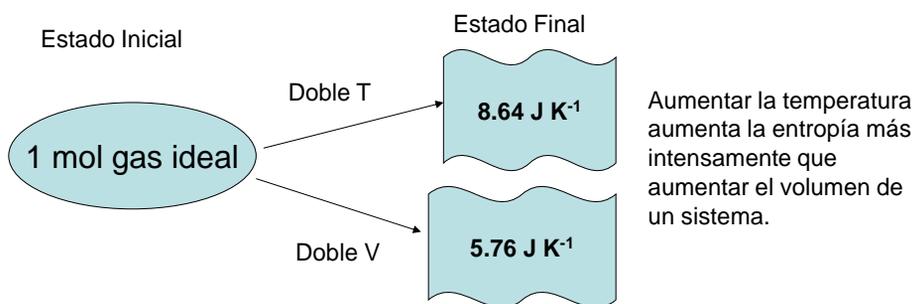
$$C_v = \frac{3}{2}nR$$

Consideración: ¿ El calentamiento de un gas aumenta o disminuye su entropía ?

Respuesta: El calentamiento de un sistema aumenta su entropía. Es más "fácil" que los sistemas de manera natural tiendan a tener estados más estables cuando la energía cinética se expresa más fehacientemente. Mayor temperatura aumenta el grado de espontaneidad con el cuál un sistema se expresa, esto implica una mayor entropía.

$$\Delta S = C_v n \frac{T_2}{T_1} = n \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = (1\text{mol}) \frac{3}{2} (8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}) \ln \frac{600}{300} = 8.64 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Reflexión de los 2 ejemplos anteriores



- Hay un mayor aumento de entropía en procesos de evaporación que en procesos de fusión.
- La naturaleza promueve por orden natural la existencia de gases más que de líquidos y mucho más que de sólidos. En otras palabras hay más entropía en gases que en líquidos y éstos a su vez tienen más entropía que los sólidos.
- Hay más probabilidades para un sistema de existir de manera estable una vez estando en estado gaseoso.

Demostración !

Entropía en cambios de fase

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

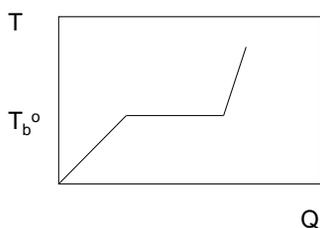
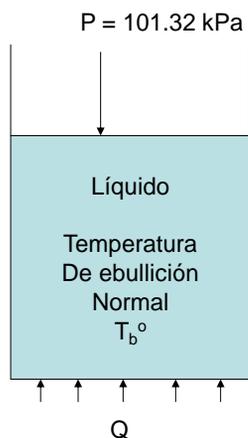
$$dH - PdV - VdP = dU \quad dU = -PdV + TdS$$

$$dH - Pd\hat{V} - VdP = -Pd\hat{V} + TdS$$

$$dH = VdP + TdS$$

EXPRESIÓN
DIFERENCIAL DE H

¡ OJO ! Ecuación de estado que relaciona 5 funciones de estado durante cambios de fase.



$$dH = VdP + TdS$$

- Si P = constante

$$dH = TdS$$

$$dS = \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S_{\text{evaporación}} = \frac{\Delta H_{\text{evaporación}}}{T_b} = \frac{H_{\text{gas}} - H_{\text{líq}}}{T_b}$$

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_f} = \frac{H_{\text{líq}} - H_{\text{sól}}}{T_f}$$

Ejemplo asistido !

- Ejemplo 3: La entalpía de evaporación de metanol es 43.5 kJ mol⁻¹ a su temperatura de ebullición normal de 351.5 K. ¿Cuál es la entropía de evaporación por mol de metanol ?

$$\Delta S_{\text{evaporación}} = \frac{\Delta H_{\text{evaporación}}}{T_b}$$

$$R. \quad \Delta S_v = 124 \frac{J}{mol K}$$

- Ejemplo 4: La entalpía de fusión de metanol es 4.6 kJ mol⁻¹ a su temperatura de fusión normal de 156 K. ¿Cuál es la entropía de fusión por mol de metanol ?

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_f}$$

$$R. \quad \Delta S_f = 29.5 \frac{J}{mol K}$$

LA REGLA DE TROUTON

Reglas de heurística*

$$\Delta S_v = 90 \text{ a } 100 \frac{J}{K \cdot kmol}$$

- kmol = kilomol (miles de moles) submúltiplo de mol muy útil en operaciones industriales

$$\Delta H_v \approx 100 T_b^o \text{ Joules}$$

Conocida también como la regla de Trouton

Heurística

Del griego *Heurisko*: descubrir

Reglas basadas en experiencia una vez que no hay duda de su fiabilidad. Algunos en México las llaman "**Reglas de dedo gordo**".

Ejemplo en dominó se dice que: "quién cierra a *blancas* siempre gana"



Ejercicios !

- Ejercicio 1
- ¿ Cuánto valdría heurísticamente el cambio de entalpía de evaporación para un líquido a su temperatura crítica ?

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b^o} = \frac{H_v - H_l}{T_b^o}$$

- Ejercicio 2
- Calcula el cambio de entropía cuando 1 mol de agua a 288 K se mezcla con 1 mol de agua a 370 K y el sistema alcanza el equilibrio en un recipiente adiabático. Supón que el $C_p = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ es independiente de la temperatura.
- Ejercicio 3
- El mercurio hierve en P^o a 630 K, con un $\Delta H_v = 64.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C_p(\text{Hg, l\u00edq}) = 28.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y un $C_p(\text{Hg, gas}) = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
Calcula la diferencia de entrop\u00eda molares
 $S_m(\text{Hg, l\u00edquido, 300 K}) - S_m(\text{Hg, gas, 700 K})$

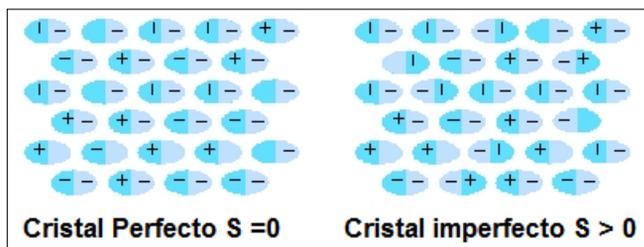


Preguntas !

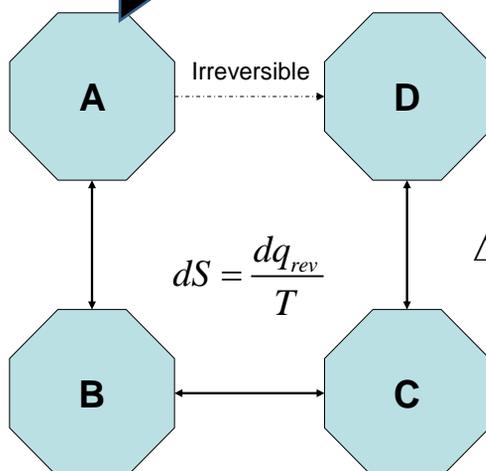
- 1) Enuncia la primera y segunda leyes de la Termodin\u00e1mica con sus respectivas expresiones matem\u00e1ticas
- 2) ¿ Qu\u00e9 entiendes por entrop\u00eda y porqu\u00e9 se dice que NO es una medida de la energ\u00eda tal cual se transfiere entre los sistemas ?
- 3) Durante la etapa calentamiento en fase de calor latente para un proceso isob\u00e1rico ¿ qu\u00e9 funciones de estado deben permanecer constantes y cu\u00e1les deben necesariamente de cambiar ?

Procesos Irreversibles

3ª ley de la termodinámica



Entropía en procesos irreversibles

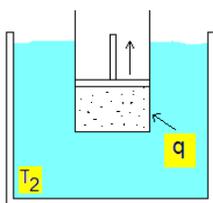


Siendo S una función de estado, entonces se cumple que:

$$\Delta S_{AD} = S_D - S_A$$

$$\Delta S_{AD} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD}$$

Es decir, el cambio de entropía se puede calcular no importando la trayectoria que sigan los procesos, siempre y cuando se consideren los MISMOS estados inicial y final.



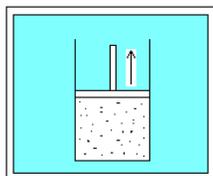
Expansión Isotérmica (gas contenido en pistón)

C_p de líquido muy grande, de tal forma que T_2 se considera constante.

Considera: ¿ Quién gana y quién pierde entropía ?

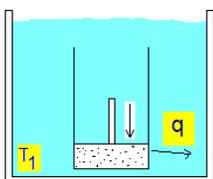
El gas gana entropía (se expande), el líquido en el recipiente pierde entropía.

$$-\frac{q}{T_2}$$



Expansión Adiabática

$T_2 > T_1$ Hasta que $T_2 = T_1$



Compresión Isotérmica (gas contenido en pistón)

Considera: ¿ Quién gana y quién pierde entropía ?

El gas pierde entropía (se enfría y comprime), el líquido gana entropía

$$+\frac{q}{T_1}$$

Para el sistema líquido en los recipientes:

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} \quad \text{Sí } T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta S > 0$$

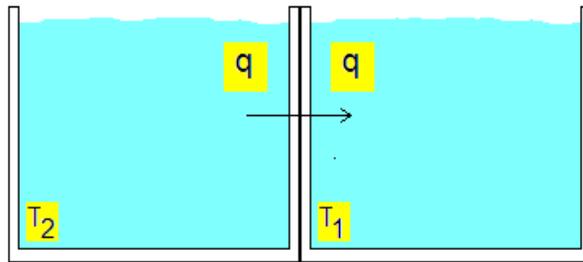
Para el sistema gas en el pistón:

$$\Delta S = \frac{q}{T_2} - \frac{q}{T_1} \quad \text{Sí } T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta S < 0$$

Para todo el sistema:

$$\Delta S_{\text{proceso}} = 0 \quad \text{¿ Porqué ?}$$

Durante el proceso de expansión adiabática se incluye una etapa en la cuál el sistema completo alcanza equilibrio termodinámico. El pistón actúa como un "regulador energético" absorbiendo y emitiendo la energía manifiesta en la temperatura del líquido y el volumen del gas contenido en el pistón. El pistón permite llevar el ciclo en las trayectorias tanto para expandir el gas como para comprimirlo. Por lo que macroscópicamente este proceso se considera REVERSIBLE.



Sin entropía compensada en los alrededores

Proceso considerado IRREVERSIBLE. Trayectoria en un solo sentido. La transferencia de energía ocurre del sistema de mayor energía al de menor energía $T_2 > T_1$ (Ley 0 de la Termodinámica)

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2}$$

La entropía de los sistemas y del Universo mismo SIEMPRE aumentan durante la ejecución de procesos irreversibles. Este hecho es irremediable

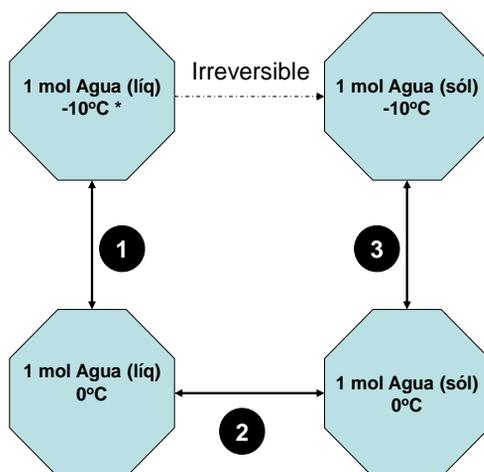
Ejemplo asistido !

Ejemplo:

Un bloque de cobre a 1000 K se une a otro bloque que se encuentra a 500 K. La velocidad de conducción del calor entre los bloques es de 10^4 J/s. ¿Cuál es la velocidad de aumento de la entropía del universo debido a este proceso irreversible ?

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} = q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 10^4 \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{1000} \right) = 10 \frac{J}{Ks}$$

Ejemplo asistido !



Considerar:

$$C_p (\text{agua, líq}) = 75.3 \text{ J/K mol}$$

$$C_p (\text{agua, sól}) = 36.9 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta H_f (273 \text{ K}, P^\circ) = 5950 \text{ J/mol}$$

Calcular ΔS del agua y del universo

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{y} \quad \Delta S_f = \frac{n\Delta H_f}{T} = \frac{H_l - H_s}{T}$$

$$\Delta S = 75.3 \ln \frac{273}{263} + \left(- \frac{5950}{273} \right) + 36.9 \ln \frac{263}{273}$$

¡ Cuidado con este signo
corresponde a una
solidificación y no al dato de
fusión !

$$\Delta S = 2.81 - 21.8 - 1.37 = -20.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Disminución de la entropía del agua subenfriada a hielo a 263 K. ¡ Proceso no espontáneo !

Para ΔS en alrededores ¿ ΔH_f @ 263 K ?

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p [T_2 - T_1]$$

Ecuación de Kirchoff:
Cambio de entalpías a
distintas temperaturas

$$= 5950 + [C_p(l) - C_p(s)][263 - 273]$$

$$= 5950 + [75.3 - 36.9][-10] = 5566 \frac{J}{mol}$$

¡ Cuidado!
Corresponde a una entalpía
menor al referirse a una menor
temperatura

$$\Delta S(263K) = \frac{\Delta H(263)}{T} = \frac{5566}{263} = +21.2 \frac{J}{molK}$$

Ejemplo asistido !

¿ ΔS del Universo ?

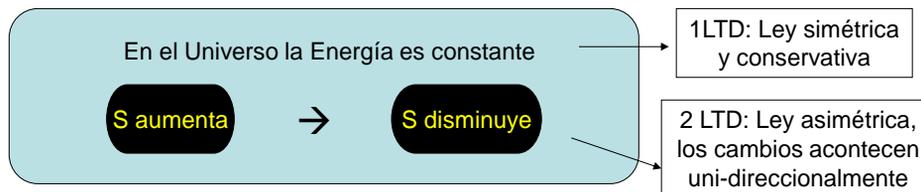
$$\Delta S_U = 21.2 - 20.4 = 0.8 \frac{J}{molK}$$

Aumento de la entropía en el Universo
debido a la consecución del proceso
irreversible de fusión del agua subenfriada

La función entropía gobierna la dirección de todos los cambios que se efectúan en el Universo.

Reflexión !

Sistema Aislado: Estrictamente el único sistema aislado es el Universo mismo



- En todo proceso espontáneo la entropía aumenta
- En un sistema aislado, la entropía sólo puede aumentar o ser igual a cero cuando este alcanza el equilibrio.
- La expansión del Universo descubierta por Hubble demuestra el aumento de entropía del Universo.
- “La entropía es la flecha del tiempo”. La dirección del tiempo es gobernada por la entropía.
- “Los pedazos rotos jamás se juntarán espontáneamente, el Universo está en expansión y el tiempo es unidireccional”

Concepto !

Entropía de compuestos químicos

A presión constante:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Para transición de fase:

$$\Delta S_T = \frac{n\Delta H_T}{T_T}$$

Cuando el C_p se extrapola a casi cero grados Kelvin, se puede calcular ΔS entre una temperatura de referencia T' y $T_0 = 0 \text{ K}$

$$\Delta S = S_{T_{final}} - S_{T_{inicial}} = \int_{0.65}^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^{T'} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Ejemplo asistido !

- Calcula el cambio de entropía de 1 mol de agua pura cuando se calienta de 263 a 283 K a una presión de 101.32 kPa.
- Datos:
- C_p (hielo) = $2.09 + 0.126 T$ ($J K^{-1} mol^{-1}$)
- C_p (agua líquida) = $75.3 J K^{-1} mol^{-1}$
- ΔH_f (273 K) = $6000 J / mol$

$$\frac{\Delta S}{n} = \int_{263}^{273} (2.09 + 0.126T) \frac{dT}{T} + \frac{6000}{273} + \int_{273}^{283} 75.3 \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = \int_{263}^{273} (2.09 + 0.126T) \frac{dT}{T} + \frac{6000}{273} + \int_{273}^{283} 75.3 \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = 2.09 \int_{263}^{273} \frac{dT}{T} + 0.126 \int_{263}^{273} dT + \frac{6000}{273} + \int_{273}^{283} 75.3 \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = 2.09(\ln 273 - \ln 263) + 0.126(273 - 263) + 21.9 + 75.3(\ln 283 - \ln 273)$$

$$\frac{\Delta S}{n} = 2.09 \ln \frac{273}{263} + 0.126(273 - 263) + 21.9 + 75.3 \ln \frac{283}{273}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = 2.09 \ln \frac{273}{263} + 0.126(273 - 263) + 21.9 + 75.3 \ln \frac{283}{273}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = 0.078 + 1.26 + 21.9 + 2.7 = 25.94$$

$$R = 26 J K^{-1}$$

Datos !

Estado de referencia para datos de entropía

- En 1923 Lewis y Randall postulan:
 - “ Si la entropía de cada elemento en algún estado cristalino se considera como 0 cerca de la temperatura del cero absoluto, entonces cada sustancia fuera de estas circunstancias deberá tener una entropía finita positiva. Se prevé que en el cero absoluto la entropía podría ser incluso cero y aplicarse a sustancias perfectamente cristalinas”
- 1) $S_0 = 0$ Valor arbitrario para todos los elementos
 - 2) $S = 0 @ 0 K$ para cualquier elemento perfectamente cristalino



Datos !

$$H_{298}^{\circ} = 0$$

$$S_0^{\circ} = 0$$

- Establece que para cualquier elemento libre aún fuera de las condiciones de referencia $S^{\circ} = 0$
- Vidrios, sólidos y cristales que retienen desorden estructural cerca del cero absoluto no cumplen la regla.
- A partir de la ley se calculan las entropías de 3ª. Ley
- Cualquier reacción química implica un aumento de Entropía en el Universo
- Por conveniencia, es frecuente que se reporten entropías como:

$$S_{298}^{\circ}$$



Ley !

La Tercera Ley de la Termodinámica:

“Para cualquier cambio físico o químico de sustancias perfectamente cristalinas en el cero absoluto: $\Delta S = 0$ ”.

También conocida como Principio de Nernst
Su validez y alcance se encuentra en actual debate ante descubrimientos en física de partículas sub-atómicas.

$$S \text{ generada} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}}$$

- > 0 Proceso irreversible
- $= 0$ Proceso reversible
- < 0 Proceso imposible

ΔS

- ≥ 0 Sistema aislado
- $= 0$ Condiciones de equilibrio
- < 0 Procesos “intencionados”

LA 3ª. LEY DE LA TERMODINÁMICA



Walther Nernst: 1864-1941

Premio Nobel de Química 1921

El "Teorema del Calor"

Organiza la 1ª. Conferencia Solvay

1911

"..la entropía de una materia tiende a anularse cuando su temperatura se aproxima al cero absoluto.."

Historia !

Problema !

- Una fuente de energía térmica a 800 K pierde 2000 kJ de calor en un sumidero a a) 500 K y b) 750 K. Determina que proceso de transferencia de calor es más irreversible.

$$\Delta S_{fuente} = \frac{Q_{fuente}}{T_{fuente}} = \frac{-2000}{800} = -2.5 \text{ kJ} / \text{K}$$

$$\Delta S_{sumidero} = \frac{Q_{sumidero}}{T_{sumidero}} = \frac{2000}{500} = +4.0 \text{ kJ} / \text{K}$$

$$S_{generada} = \Delta S_{total} = (-2.5 + 4.0) = +1.5 \text{ KJ} / \text{kg}$$

$$\Delta S_{fuente} = -2.5 \text{ kJ} / \text{kg}$$

$$\Delta S_{sumidero} = +2.666 \text{ kJ} / \text{kg}$$

$$S_{generada} = \Delta S_{total} = -2.5 + 2.666 = +0.166 \text{ kJ} / \text{kg}$$

¿ Y la conclusión
?...Cuál es más
irreversible y ¿
porqué ?



+ Problemas !

Un dispositivo de émbolo y cilindro contienen una mezcla de líquido y vapor de agua a 300 K. Durante un proceso a presión constante se transfieren 750 kJ de calor al agua. Como resultado, parte del líquido se evapora. Determina el cambio de entropía durante este proceso.

R. 2.5 kJ / K

0.25 mol de un gas ideal a 25°C se expande isotérmicamente contra 2.5 atm de presión constante, desde 0.5 L a 2,5 L. Calcule los valores de ΔS_{sis} , ΔS_{alr} y ΔS_{univ}

Una cantidad de 0.54 moles de vapor de agua, que inicialmente está a 350°C y 2.4 atm, entra en un proceso cíclico para el cual $q = -74$ J. calcule el valor de ΔS del proceso

1.0 mol de un gas ideal se expande isotérmicamente a una temperatura de 298.15 K contra 4.0 atmosferas de presión constante, desde 2.0 litros hasta 10 L. Calcular los valores de ΔS_{sis} , ΔS_{alr} y ΔS_{univ}