Tema 1. Principios da Termodinámica.

Definición e obxecto da Termodinámica

Termodinámica: É unha disciplina "fenomenolóxica" (que estudia sistemas macroscópicos sen facer hipóteses sobre a estructura da materia) que estudia tódolos fenómenos inherentes á transformación enerxética e os seus efectos sobre os estados da materia.

Sistema: É aquelo que é obxecto do noso estudio. Pode ser calquera obxecto ou conxunto de obxectos. Debe estar integrado por un grande número de individualidades (partículas que compoñen o sistema) e estar separado do exterior por unha superficie pechada (real ou ficticia).

Obxectivos:

- Especifica-lo estado dos sistemas con magnitudes macroscópicas: é dicir, describilo de xeito que se poida construír outro de propiedades idénticas.
- Estudia-los intercambios enerxéticos dos sistemas:

  Cuantificando o seu valor.

  Describindo os efectos que teñen nas propiedades macroscópicas do sistema.

Sistemas termodinámicos

Arredores: Todo aquelo que pode interaccionar co sistema. A unión de sistema e arredores constitúe o universo termodinámico. A intersección entre sistema e arredores pertence ós dous e chámase parede ou barreira.

Tipos de sistemas:

* De acordo cos intercambios de materia e enerxía:

  illados.- Non intercambian enerxía nin materia cos arredores.

  pechados.- Intercambian enerxía pero non materia.

  abertos.- Intercambian materia e enerxía.

* De acordo cos valores das variables: homoxéneos / heteroxéneos (formados por subsistemas homoxéneos chamados fases)

Tipos de paredes:

Respecto a permitiren variacións de volume: móbil/ ríxida.

Respecto ós intercambios de enerxía en forma de calor: diaterma/ adiabática.

Respecto os intercambios de materia: permeable/ semipermeable/ impermeable.

Variables termodinámicas. Variables de estado.

Variable termodinámica: Toda propiedade do sistema "característica" do seu estado (é dicir, que non depende da historia pola que o sistema chegou a ese estado). A variación experimentada por unha variable termodinámica depende nada máis que do seu valor nos estados inicial e final. En cada sistema pódese definir un conxunto mínimo de variables das que dependen tódalas demais, as propiedades que forman este conxunto chámanse variables de estado.

Clasificación das variables termodinámicas:

Variable intensiva:	Non depende do nº de partículas do sistema.
Variable extensiva:	Depende do nº de partículas do sistema.

O resultado de dividir unha variable extensiva pola masa do sistema é unha variable específica ($v^*=V/m$), a división entre os moles do sistema orixina as variables molares (tamén chamadas específicas molares) ($V_m=V/n$). Ámbalas dúas variables, específicas e molares, pódense considerar intensivas.

Ecuación de estado. Ecuación que relacionas as variables de estado.

Estados de equilibrio.

Un sistema non illado está en equilibrio cando as súas propiedades verifican as seguintes condicións:

a) As propiedades do sistema permanecen constantes no transcurso do tempo.

b) Ó elimina-lo contacto do sistema cos seus arredores non se producen cambios nas propiedades do sistema.

Se nada máis se verifica a condición (a) o sistema está en estado estacionario.

Un sistema illado está nun estado de equilibrio cando se verifica a condición (a).

Tipos:

- Equilibrio térmico: T igual en tódolos puntos do sistema e nos arredores.
- Equilibrio mecánico: Tanto as forzas que actúan sobre o sistema como as interiores están igualadas.
- Equilibrio material: Non hai reaccións químicas globais nin transferencia neta de materia entre as distintas zoas do sistema. A concentración de cada especie química é constante nas distintas zoas do sistema.
- Equilibrio termodinámico: Ocorren simultaneamente os 3 tipos anteriores.

Procesos termodinámicos.

Definición: Fenómeno que orixina unha modificación das variables termodinámicas do sistema no transcurso do tempo.

Tipos:

* Pola constancia dalgunha variable no proceso:

  Isóbaro (P=cte), isócoro (V=cte), isotermo (T=cte), adiabático (Q=0)

* Polo xeito de realizarse:

Cuasiestático: Tódolos estados intermedios son de equilibrio.

Real: Non tódolos estados intermedios son de equilibrio.

Reversible: O sistema pode volver ó estado inicial modificando infinitesimalmente as condicións do proceso e sen necesidade de alterar significativamente os arredores.

Irreversible: Non é posible a volta do sistema o estado inicial nas condicións anteriores.

Normalmente: (Cuasietático ⇔ Reversible) e (Real ⇔ Irreversible)

Traballo.

Traballo e calor xogan un papel importante na termodinámica. Ambolos dous son xeitos en que a enerxía transfírese entre o sistema de interés e os arredores. O traballo, *w*, pódese definir como a transferencia de enerxía entre o sistema de interés e os arredores como resultado da existencia de forzas non equilibradas entre os dous.. Se a enerxía do sistema aumenta a causa do traballo decimos que os arredores realizan traballo sobre o sistema e a cantidade é considerada positiva. Doutra banda, se a enerxía do sistema diminúe a causa do traballo se dí que o sistema realiza traballo sobre os arredores e a cantidade é considerada negativa.

Hai moitos tipos de traballo pero neste curso falaremos casi exclusivamente do traballo asociado a un cambio de volume do sistema, o denominado traballo de expansión ou traballo P-V. Se sobre o sistema se exerce unha presión externa P_{ext} a consecuencia da cal o sistema experimenta un cambio de volume infinitesimal dV o traballo de expansión infinitesimal ben dado por:

$$\delta w = -P_{ext} dV$$

Para obtér o traballo cando o volume cambia dende V_1 ata V_2 integramos a anterior expresión entre os volumes inicial e final

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

debemos ter información de cómo P_{ext} varía durante o proceso para poder levar a cabo a integración.

Calor.

Definimos calor, *q*, como o xeito de transferencia de enerxía que resulta dunha diferencia de temperaturas entre o sistema e os arredores. Un aporte de enerxía en forma de calor ó sistema considérase positivo e se o sistema libera enerxía en forma de calor os arredores negativo. A relación entre a cantidade de calor transferida e o cambio de temperatura do sistema depende da natureza das sustancias que compoñen o sistema e as características do proceso. Defínese así a capacidade calorífica dunha sustancia nun proceso *x* como

$$C_x = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_x$$

e deste xeito a cantidade de calor transferido nun proceso infinitesimal é:

$$\delta q = C_x dT$$

Para calcular a enerxía transferida en forma de calor cando o sistema cambia de T_1 a T_2 temos que integrar a expresión anterior entre as temperaturas inicial e final:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C_x dT$$

Duas capacidades caloríficas importantes son:

A capacidade calorífica a volume constante C_V onde o proceso transcurre a volume constante e,

A capacidade calorífica a presión constante C_p onde o proceso transcorre a presión constante.

As capacidades caloríficas son propiedades extensivas. Podemos definir tamen as capacidades calorificas molares $C_{x,m}$ como as capacidades caloríficas por mol de material e tamen as capacidades caloríficas específicas C_x^* como as capacidades caloríficas por unidade de masa (xeralmente gramos). Temos deste xeito:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} nC_{x,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} mC_x^* dT$$

Para levar a cabo as intergracións debemos coñecer cómo varían as capacidades caloríficas durante o proceso

Función de estado e integral de liña

O traballo e o calor teñen unha propiedade que os fai ben diferentes da enerxía. Para por de manifesto esta diferencia temos que falar primeiro do que significa estado dun sistema. Decimos que un sistema está nun estado definido cando todas as variables necesarias para especificar o estado están definidas. Por exemplo, o estado dun mol dun gas ideal pódese especificar completamente coñecendo P, V_m e T. De feito, posto que estas tres variables están relacionadas pola ecuación de estado do gas ideal $PV_m=RT$, só e necesario especificar duas delas. Outros sistemas poden necesitar mais variables pero en xeral cunhas poucas é suficiente. Unha función de estado é unha propiedade do sistema que depende únicamente do estado do sistema e non de como o sistema chegou o estado actual ou da historia do sistema. Unha propiedade matemática importante das funcións de estado é que a sua diferencial se pode integrar dun xeito normal. Sexa A unha función de estado:

$$\int_1^2 dA = A_2 - A_1 = \Delta A$$

Como suxire a notación o valor de ΔA é independente do camiño entre os estados 1 e 2, depende únicamente dos estado inicial e final. Decimos tamén que dA é unha diferencial exacta.

Calor e traballo non son funcións de estado, recordemos que para efectuar as intergración tiñamos que conocer como variaba a presión externa e a capacidade calorífica ó longo do proceso dende o estado inicial ata o final. As suas diferenciais non son exactas

$$\int_1^2 \delta w = w \qquad (non\ \Delta w\ \ ou\ w_2 - w_1)$$

$$\int_1^2 \delta q = q \qquad (non\ \Delta q\ \ ou\ q_2 - q_1)$$

O traballo e o calor están definidos únicamente para procesos donde se transfire enerxía entre o sistema e os arredores. Ainda que un sistema nun determinado estado teña unha cantidade específica de enerxía non ten nin calor nin traballo.

A enerxía interna e o primeiro principio

En termodinámica a enerxía total dun sistema en reposo e en ausencia de campos se chama enerxía interna *U*. A enerxía interna é a suma total das enerxías cinética e potencial das moléculas do sistema. En base o principio de conservación da enerxía a enerxía interna ten que ser unha función de estado, e decir o seu valor non depende das características do proceso. Podemos entonces escribir:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Nun proceso diferencial no que se transfiere enerxía en forma de calor e en forma de traballo:

$$dU = \delta q + \delta w \quad \text{(sistema en reposo en ausencia de campos)}$$

Nun proceso entre os estados 1 e 2

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q + w$$

Estas duas últimas ecuacións son a expresión matemática do primeiro principio da Termodinámica

Nun proceso que transcorre a volume constante (dV=0) e donde o único traballo e traballo de expansión:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - P_{ext} dV = \delta q_v$$

de forma integrada

$$\Delta U = q_V$$

o intercambio de calor nun proceso a volume constante coincide co cambio en enerxía interna do sistema.

Entalpía

Apliquemos o primeiro principio a un sistema donde o único traballo é o traballo de expansión. Temos así:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - P_{ext} dV$$

$$\delta q = dU + P_{ext} dV$$

se o proceso transcurre a presión constante $dP_{ext}=0$ $VdP_{ext}=0$

$$\delta q_p = dU + P_{ext} dV + V dP_{ext}$$

Tendo en conta que $d(PV)=VdP+PdV$ (suprimimos o subindice *ext* por comodidade)

$$\delta q_p = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

Tanto *U* vomo *PV* son funcións de estado logo a sua suma e tamén unha función de estado. Definimos asi unha nova función de estado denominada entalpía, $H = U + PV$ temos entonces:

$$\delta q_p = dH$$

e de forma integrada

$$\Delta H = q_p$$

O intercambio de enerxia en forma de calor nun proceso a presión constante coincide co cambio de entalpía do sistema.

Os procesos de cambio de fase normalmente transcurren a presión constante, o cambio de entalpía que ten lugar no proceso e denominado entalpía de cambio de fase (antiguamente calor latente) $\Delta_{c.f.}H$, ë unha magnitude extensiva que é igual a cantidade de enerxía en forma de calor que é necesario aportan o sistema para que unha cantidade de materia determinada cambie de fase.

Capacidades caloríficas

Se unha sustancia se quenta a volume constante, a enerxía añadida en forma de calor é q_v e a capacidade calorífica C_V. Posto que $\Delta U=q_V$. Temos que:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Se a sustancia se quenta a presión constante, a enerxía engadida en forma de calor é q_p e a capacidade calorífica C_p. Como $\Delta H=q_p$:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

ë de esperar que C_p sexa maior que C_V posto que non só aumentamos a temperatura cando engadimos enerxía en forma de calor nun proceso a presión constante senon que tamén realizamos traballo a presión constante cando a sustancia se expande o ser quentada.

Calculemos a diferencia $C_p - C_V$

Sabemos que:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \text{ e } H = U + PV$$

Polo tanto:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial PV}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Por outro lado U(T,V)

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

derivando con respecto de T a P constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Sustituindo:

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Reordenando

$$\boxed{C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right)}$$

Relación de Mayer

Como $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) \geq 0$

E na maioría das sustancias

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \geq 0$$

Temos

$$C_p \geq C_V$$

Gases ideais e primeiro principio

Para un gas ideal se cumple:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

e xa que logo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

ou o que é o mesmo U e unha función únicamente da temperatura.

En consecuencia:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T$$

Como para un gas ideal se a temperatura permanece constante o producto PV tamén:

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T = 0$$

E polo tanto:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

Podemos decir tamén que para un gas ideal H e únicamente unha función de T.

Aplicando a relación de Mayer a un gas ideal temos

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (0 + P) = \frac{nR}{P} P = nR$$

Entropía e segundo principio.

Durante algúns anos os científicos creron que o criterio para que un proceso tivese lugar ou fose espontáneo era que éste liberase enerxía (proceso exotérmico) en analoxía co que sucedía nos sistemas mecánicos que evolucionan de tal xeito que minimizan a súa enerxía. Sen embargo hai moitos procesos endotérmicos (que toman enerxía dos arredores) que son espontáneos; como por exemplo a fusión do xeo a unha temperatura maior que 0ºC (a temperaturas próximas o 0ºC $\Delta_{fus}H_m$=+6,0 kJ mol^{-1}) O primeiro principio da Termodinámica non nos di nada acerca do sentido no que teñen lugar os procesos. Usando este principio nunca poderemos saber si un proceso ocorre nun sentido ou no contrario posto que en ámbolos dous se cumpre o primeiro principio. Aínda que a minimización da enerxía sexa un criterio de evolución nos sistemas mecánicos, nos sistemas termodinámicos debe haber outro factor que determine o sentido de evolución dun sistema.

Se examinamos os procesos termodinámicos dende un punto de vista microscópico ou molecular, podemos ver que nos procesos espontáneos hai un aumento do "desorde" ou aleatoriedade do sistema, como se pode ver no caso da fusión do xeo onde se pasa dun estado onde a posición das partículas está moi definida a un estado (o líquido) mais "desordenado". Esto suxire que non só os sistemas termodinámicos evolucionan de xeito que minimizan a súa enerxía senón que tamén buscan aumentar o seu "desorde". Hai unha competencia entre a tendencia a minimizar a enerxía e a de incrementar o "desorde". Se o desorde non é un factor, como nos sistemas mecánicos entón o sentido dun proceso ben dado polo criterio de minimización de enerxía. Se a enerxía non é un factor, como no caso de mestura de dous gases, entonces o sentido de evolución do sistema ben dado polo criterio de maximizar o "desorde". En xeral débese acadar un compromiso entre a minimización da enerxía e a maximización do "desorde".

Debemos atopar algunha propiedade que nos permita poñer esta idea do "desorde" dun xeito cuantitativo e útil. Como no caso da enerxía interna queremos que esta propiedade sexa unha función de estado. Polo tanto rexeitaremos o calor, aínda que a transferencia de enerxía en forma de calor en realidade aumente o "desorde" do sistema. Para ver como debería ser esta función consideremos, por sinxeleza, a transferencia de enerxía en forma de calor nun proceso reversible no que cambian infinitesimalmente a temperatura e o volume dun gas ideal. Polo primeiro principio temos:

$$\delta q_{rev} = dU - \delta w_{rev} = C_V(T)dT + PdV =$$
$$= C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

δq_{rev} non é unha función de estado e polo tanto non é unha diferencial exacta. $C_V(T)dT$ si que é unha diferencial exacta mentres que o termo (nRT/V)dV non é unha diferencial exacta debido a que T depende de V o que fai que a integral

$$\int \frac{nRT}{V}dV$$

dependa do camiño de integración. Pero se dividimos a ecuación por T temos:

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

onde δq_{rev}/T é agora unha diferencial exacta

Definimos así unha función S de tal xeito que:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Esta función de estado denomínase *entropía.* Posto que é unha función de estado, nun proceso cíclico ΔS=0. (Aínda que o temos probado só no caso dun gas ideal se pode demostrar dun xeito xeral que S é unha función de estado).

Cando engadimos enerxía en forma de calor a un sistema a entropía aumenta posto que o seu desorde térmico aumenta. Ademais a mesma cantidade de calor engadida a un sistema a baixa temperatura aumenta mais a entropía que se o sistema está a unha temperatura mais alta.

Sabemos por experiencia que a enerxía en forma de calor flúe dun sistema de temperatura maior a outro de temperatura mais baixa. Vexamos o papel da entropía neste proceso. Consideremos un sistema illado formado por dous subsistemas A e B separados entre si por unha parede ríxida diaterma. Polo primeiro principio:

$U_A+U_B = constante$

Ademais

$S = S_A+S_B$

Posto que V_A e V_B tamén son constantes temos

$$dU_A = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_A dS_A \ (dV_A = 0)$$
$$dU_B = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_B dS_B \ (dV_B = 0)$$

o cambio de entropía é:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T} + \frac{dU_B}{T}$$

Como dU_A=-dU_B temos:

$$dS = dU_B\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)$$

Experimentalmente sabemos que se $T_B>T_A$ entón $dU_A<0$ e polo tanto $dS>0$. Do mesmo xeito se $T_B<T_A$ $dU_B>0$ $dS>0$. Podemos dicir entón que o fluxo espontáneo de enerxía en forma de calor dun sistema de maior temperatura a outro de menor temperatura está gobernado pola condición $dS>0$. Se $T_A=T_B$ os dous subsistemas están en equilibrio e $dS=0$.

Este resultado pódese xeneralizar investigando o papel que xoga a entropía no sentido de evolución dos procesos espontáneos. Para enfocarnos só na entropía consideraremos un proceso infinitesimal nun sistema illado (deste xeito posto que a enerxía do sistema permanece constante o sentido da evolución ven determinado unicamente pola entropía). O sistema evolucionará se dS>0. A entropía continuará aumentando ata que dS=0 e o sistema acadará o equilibrio. Posto que un proceso reversible e aquel onde o sistema permanece sempre en equilibrio podemos resumir as nosas conclusións así:

dS> 0 proceso espontáneo nun sistema illado

dS=0 proceso reversible nun sistema illado.

Nun sistema non illado a enerxía pode intercambiarse cos arredores. É axeitado analizar o cambio de entropía en dúas partes. Unha parte dS_{sist} corresponde o cambio de entropía do sistema e doutra dS_{arr} o cambio de entropía dos arredores, a suma será o cambio de entropía total dS_{tot}. Supoñemos que o sistema intercambia unha cantidade de enerxía en forma de calor cos arredores δq ou o que é o mesmo os arredores intercambian enerxía en forma de calor co sistema –δq. O cambio de entropía cos arredores e sempre –δq/T independentemente se o proceso que transcorre no sistema e irreversible ou irreversible, posto que os arredores teñen dimensións infinitas calquera cambio se pode considerar infinitesimal ou o que é o mesmo reversible. Entón:

$$dS_{tot} = dS_{sist} + dS_{arr} = dS_{sist} - \frac{\delta q}{T}$$

Se o proceso que ocorre no sistema e reversible

$$dS_{sist} = \frac{\delta q_{rev}}{T} \text{ e } dS_{tot} = 0$$

como era de esperar tendo en conta que o conxunto sistema+arredores é un sistema illado.

Se o proceso que ocorre no sistema é irreversible entón, posto que o conxunto é un sistema illado, $dS_{tot}>0$

$$dS_{sist} > \frac{\delta q_{irr}}{T}$$

Os dous resultados anteriores pódense resumir na seguinte desigualdade

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \text{ ou ben } \quad dS \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

onde a desigualdade corresponde a un proceso irreversible é a igualdade a un reversible. Esta ecuación e unha forma de expresar o *Segundo Principio da Termodinámica* e chámase desigualdade de Clausius.

Posto que o universo termodinámico (sistema + arredores) e un sistema illado e todos os procesos naturais son irreversibles, outra forma de expresar o *Segundo Principio da Termodinámica* é: A entropía do Universo está aumentando constantemente. De feito Clausius resumiu os dous principios do seguinte xeito:

A enerxía do Universo é constante; a entropía tende a un máximo.

Terceiro Principio da Termodinámica

Experimentalmente púidose comprobar que: O cambio de entropía que ten lugar en calquera proceso físico ou químico achégase a 0 cando a temperatura achégase a 0 sempre e cando as sustancias implicadas estean perfectamente ordenadas.

Se arbitrariamente asignamos o valor 0 as entropías dos elementos na súa forma cristalina perfecta a T=0, entón todos os compostos na súa forma cristalina perfecta tamén teñen entropía cero cando T=0. Esta conclusión pódese resumir no enunciado do *Terceiro Principio da Termodinámica*:

A entropía de todas as sustancias cristalinas perfectas é cero cando T=0.

Esta elección de valor cero de entropías, dende un punto de vista puramente termodinámico, non é mais que unha arbitrariedade. Sen embargo, a interpretación molecular da entropía xustifica que S=0 cando T=0.

Cálculo de diferencias de entropía.

Neste apartado veremos como se calcula o cambio de entropía en diferentes procesos.

a) *Cambio de fase á temperatura de cambio de fase*.

Supoñamos que temos un cambio de fase que ocorre a unha temperatura $T_{c.f.}$. O proceso transcorre a T constante e é un proceso reversible posto que se pode inverter modificando a temperatura moi lixeiramente. O cambio de entropía é:

$$\Delta_{c.f.}S = \frac{q_{rev}}{T_{c.f.}}$$

e se o proceso transcorre a presión constante:

$$\Delta_{c.f.}S = \frac{\Delta_{c.f.}H}{T_{c.f.}}$$

b) *Cambio da entropía coa temperatura*

O primeiro principio para un proceso reversible é

$$dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$$

Tendo en conta que

$$\delta w_{rev} = -PdV \text{ e } \delta q_{rev} = TdS$$

temos a combinación do primeiro e segundo principio para un proceso reversible

$$dU = TdS - PdV$$

Por outro lado expresando U como función de T e V

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

Substituindo a ecuación do primeiro e segundo principio nesta última, resolvendo dS e tendo en conta a definición de C_V:

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]dV$$

Expresando S en función de T e V:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Comparando ambas ecuacións temos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \text{ e } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$$

Polo tanto se queremos calcular a variación da entropía coa temperatura nun proceso a volume constante:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}dT \text{ a volume constante}$$

E de salientar que posto que C_V e sempre positivo a entropía aumenta coa temperatura.

Para obter unha ecuación do cambio de entropía para un proceso a presión constante comezaremos con:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$

como

$$dU = TdS - PdV$$

temos:

$$dH = TdS + VdP$$

Procedendo do mesmo xeito que no caso anterior:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]$$ O cambio de entropía cando varía a temperatura nun proceso a presión constante ven dado por:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}dT \text{ a presión constante}$$