

## **Streszczenie**

**Strona 3**

## **Abstract**

**Strona 4**

## Spis treści

Strona 5

## Spis treści

<b>Wykaz oznaczeń</b>	<b>7</b>
<b>1 Wstęp</b>	<b>8</b>
1.1 Definicje i prawa . . . . .	8
1.2 Zarys historyczny . . . . .	9
1.3 Generacja entropii . . . . .	9
1.4 Termodynamika liniowa i nieliniowa . . . . .	10
1.5 Szybkość reakcji . . . . .	11
1.6 Kataliza i autokataliza . . . . .	13
<b>2 praca własna</b>	<b>13</b>
2.1 modele . . . . .	13
2.1.1 lotka . . . . .	13
2.1.2 lotka-volterra . . . . .	13
2.1.3 bruskelator . . . . .	14
2.2 metody różniczkowe . . . . .	14
<b>3 Sekcja 2</b>	<b>17</b>
<b>4 Sekcja 3</b>	<b>17</b>
<b>5 Sekcja 4</b>	<b>17</b>

<b>Wykaz literatury</b>	<b>18</b>
<b>Wykaz rysunków</b>	<b>19</b>
<b>Wykaz tabel</b>	<b>20</b>
<b>Dodatek A</b>	<b>21</b>
<b>6 Dodatek B</b>	<b>22</b>

## Wykaz oznaczeń

$T$	Temperatura
$S$	Entropia
$p$	Ciśnienie
$V$	Objętość
$A$	Powinowactwo chemiczne
$\xi$	Liczba postępu reakcji
$s$	Entropia na jednostkę objętości
$\mathcal{S}$	Entropia na mol
$U$	Energia wewnętrzna
$H = U + pV$	Entalpia
$F = U - TS$	Energia swobodna
$G = H - TS$	Entalpia swobodna
$u, h, f, g$	Energia, Entalpia, Energia swobodna oraz Entalpia swobodna na jednostkę objętości
$\mathcal{U}, \mathcal{H}, \mathcal{F}, \mathcal{G}$	Energia, Entalpia, Energia swobodna oraz Entalpia swobodna na mol
$C_p, C_V$	Pojemności cieplne ( $c_p, c_V$ ciepła właściwe)
$N$	Liczba cząsteczek (cząstek)
$\mu$	Potencjał chemiczny

# 1 Wstęp

Oscylacyjne reakcje chemiczne są przykładem procesu samoorganizacji w układach z reakcją chemiczną. W trakcie przebiegu takiej reakcji możemy zaobserwować oscylacyjne zmiany stężenia niektórych reagentów pojawiających się w czasie jej przebiegu. Zwykle są to przejściowe związki chemiczne, które pojawiają się w mechanizmie reakcji pomiędzy substratami a produktami. Zjawisko takiej samoorganizacji obserwujemy tylko wówczas, gdy układ z reakcją chemiczną jest w stanie dalekim od stanu równowagi termodynamicznej.

Te oscylacyjne zmiany stężenia niektórych reagentów w oscylacyjnej reakcji chemicznej mogą odbywać się jednocześnie i tak samo w całej objętości układu, wówczas mówimy o powstaniu czasowej struktury dyssypatywnej. Jeśli stężenia tych reagentów zmieniają się zarówno w czasie jak i przestrzeni

## 1.1 Definicje i prawa

**Energia wewnętrzna**  $U$ ; suma wszystkich energii kinetycznych oraz potencjalnych cząstek składających się na ciało

**Praca**  $W$ ; energia dostarczona do układu poprzez siły makroskopowe

**Ciepło**  $Q$ ; energia dostarczona do układu poprzez oddziaływania inne niż praca

**Entropia (termodynamika klasyczna)**  $S$ ; funkcja stanu układu; wielkość opisująca samorzutność przemian w systemie; wprowadzona po raz pierwszy przez Clausiusa jako  $dS = \frac{dQ^\circ}{T}$  [1]

**Entropia (termodynamika statystyczna)**  $S$ ; wielkość opisująca ilość mikrostanów przypisanych danemu makrostanowi; wprowadzona przez Boltzmanna:  $S = k_B \ln \Omega$  [2]

**0 Zasada Termodynamiki** Jeżeli układy A i C są w równowadze termodynamicznej oraz B i C to A i B są w równowadze termodynamicznej

**I Zasada Termodynamiki** Zwiększenie energii wewnętrznej może nastąpić poprzez pracę lub ciepło;  $dU = dQ + dW$

**II Zasada Termodynamiki** w układach izolowanych następuje wzrost entropii lub pozostaje ona stała (poza wyjątkiem fluktuacji); entropia podukładu może maleć [2]

**III Zasada Termodynamiki** entropia kryształów doskonałych dąży do zera, gdy temperatura dąży do zera

## 1.2 Zarys historyczny

Termodynamika równowagowa zajmuje się procesami, w których ignoruje się upływ czasu, a przemiana jest kwazistatyczna. Oznacza to, że każdy stan pośredni można traktować jako stan równowagi termodynamicznej. Model taki jest wystarczający do opisu większości procesów. Można więc powiedzieć, że termodynamikę równowagową interesuje stan początkowy oraz końcowy.

Termodynamika nierównowagowa jednak zajmuje się dokładnie tym, co się dzieje w trakcie rzeczywistej przemiany i jest ona konieczna do opisu reakcji oscylacyjnych. Pierwsze przesłanki o istnieniu takowych sięgają końca XIX wieku. Były to reakcje w układach heterogenicznych, jak na przykład pierścienie Lieseganga lub oscylacje prądu płynącego przez ogniwo galwaniczne. Wyjaśnienie tych zjawisk wymagało, aby układ był heterogeniczny i było w zgodzie z entropią Boltzmanna, według której spontaniczna organizacja jest niemożliwa. [1]

Pierwszy model teoretyczny został przedstawiony przez Alfreda Lotka [3]. Przez długi czas uważano, że nie mogą one przedstawiać rzeczywistych reakcji, ponieważ łamią II Z.T. według Boltzmanna. Jednak w 1921r. pokazano w reakcji Bray'a-Liebhafky'ego, że reakcje oscylacyjne w układach homogenicznych są możliwe. Jest to reakcja rokładu nadtlenu wodoru katalizowana jodanem (V). Jeszcze większy wpływ na rozwój termodynamiki nierównowagowej w kinetyce chemicznej były reakcje Biełousowa-Żabotyńskiego. Pierwszą reakcją z tej grupy została zaobserwowana w 1959 w mieszaninie bromianu (V) potasu, siarczanie (VI) ceru (IV), kwasu malonowego oraz kwasu cytrynowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym (VI). Została ona odkryta jako nieorganiczny analog cyklu Krebsa [4]. Istnienie takich reakcji jest jednak niezgodne z oryginalną definicją entropii Boltzmanna.

Innym zjawiskiem wyjaśnionym dzięki rozwojowi termodynamiki nierównowagowej jest życie i ewolucja. Niepoprawne użycie II Z.T. może doprowadzić do wniosku, że powstanie złożonej struktury z chaosu powinno być niemożliwe. Wyjaśnienie takie błędnie wykorzystuje to prawo ignorując fakt, że układy biologiczne jak i cała Ziemia nie są układami izolowanymi.

## 1.3 Generacja entropii

II Zasada Termodynamiki odnosi się do układów zamkniętych.

$$dS_{uk} \geq 0 \quad (1.1)$$

Wynika z niego, że w układach izolowanych entropia zawsze rośnie, a zatem spontaniczne uporządkowanie stabilnych struktur nie jest możliwe.

Zmianę entropii układu można zapisać jako wynikającą z przepływu ciepła oraz samo-

rzutnej generacji entropii:

$$dS_{uk} = d_e S + d_i S_{uk} \quad (1.2)$$

Dla układu zamkniętego:  $d_e S = 0$ , stąd wykorzystując (1.1):

$$dS_{uk} = d_i S_{uk} \quad (1.3)$$

gdzie

$dS_{uk}$  całkowita zmiana entropii układu

$d_e S = \frac{dQ}{T_{uk}}$  zmiana wynikająca z przepływu ciepła

$d_i S_{uk} \geq 0$  zmiana wynikająca z produkcji entropii

Dla każdego układu produkcja entropii jest dodatnia. Wynika z tego argumentu także, że jest to prawdziwe dla każdego podukładu należącego do danego układu niezależnie od jego wielkości. Zasada ta ma więc charakter lokalny.

#### 1.4 Termodynamika liniowa i nieliniowa

W ogólności natężenie przepływów termodynamicznych jest dowolną funkcją bodźców termodynamicznych:

$$J = f(X)$$

Rozwinięcie w szereg Taylora tej funkcji wokół  $X_0$  jest

$$J_i = J_i^{eq} + \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\partial J_i}{\partial X_k} (X_k - X_k^{eq}) \right] + \sum_{k=1}^n \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k^2} (X_k - X_k^{eq})^2 \right] + \dots \quad (1.4)$$

gdzie:

$J, J^{eq}$  natężenie przepływów termodynamicznych oraz to natężenie w stanie równowagi

$X, X^{eq}$  bodziec termodynamiczny i bodziec w stanie równowagi

Wiadomo, że  $J_i^{eq} = 0$  oraz  $X_k^{eq} = 0$ , ponieważ jest to stan równowagi.

W stanach zbliżonych do stanu równowagi można ograniczyć równanie (1.4) do następującego:

$$J_i = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k \right] \quad (1.5)$$

Zapiszmy  $\frac{\partial J_i}{\partial X_k}$  jako  $L_{ik}$

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (1.6)$$



Natężenie przepływu może zależeć tylko od bodźca sprzężonego jak w prawie Fouriera ( $\mathbf{J}_q = -k\nabla T$ ), Ficka ( $\mathbf{J}_C = -D\nabla C$ ), są to wtedy procesy proste [1]. Mogą one też zależeć od innych bodźców, przykładowo efekt Seebecka oraz Peltiera:

$$\mathbf{Q} = L_{qq}\Delta T + L_{qI}\Delta\phi \quad (1.7)$$

$$\mathbf{I} = L_{Iq}\Delta T + L_{II}\Delta\phi \quad (1.8)$$

[5] Występują w nich procesy krzyżowe; różnica temperatury wywołuje przepływ prądu oraz różnica potencjału elektrycznego wywołuje przepływ ciepła. Okazuje się, że współczynniki krzyżowe są sobie równe:  $L_{qI} = L_{Iq}$ . Jest to reguła przemienności Onsagera, która została udowodniona doświadczalnie oraz na podstawie fizyki statystycznej. Jednak w chemii termodynamika liniowa nie opisuje dobrze szybkości zachodzenia reakcji chemicznych, których prędkość zazwyczaj zależy od wyższych potęg stężenia związków.

Termodynamika liniowa ma zastosowanie w większości przypadków technicznych, jednak nie są one w stanie opisać reakcji chemicznych, których szybkość zależy od wyższych niż 1 potęg stężenia składników.

Po zaprzestaniu wymuszania nierównowagi układ dąży do stanu równowagi z minimalną zerową produkcją entropii. Przy utrzymaniu stałego bodźca termodynamicznego układ dąży do stanu stacjonarnego o minimalnej dodatniej produkcji entropii.

Rozwijając entropię  $s(E)$  po zakłóceniu  $\delta E$  w szereg Taylora otrzymujemy:

$$S = S^\circ + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^\circ \delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)^\circ (\delta E)^2 + \dots \quad (1.9)$$

W stanie równowagi  $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^\circ = 0$ . Ograniczając szereg do wyrazu drugiego rzędu mamy:

$$S = S^\circ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)^\circ (\delta E)^2 = S^\circ + \frac{1}{2} \delta E \left(\frac{\partial \delta S}{\partial E}\right)^\circ = S^\circ + \frac{1}{2} \delta^2 S \quad (1.10)$$

Ze względu na maksimum entropii w stanie równowagi:  $(\delta^2 S)^\circ < 0$  Można powiązać tę zależność z generacją entropii:

$$\frac{\partial}{\partial t} (S - S^\circ) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sigma \geq 0 \quad (1.11)$$

### 1.5 Szybkość reakcji

Reakcje chemiczne można podzielić na dwie kategorie. Są to reakcje homogeniczne, czyli takie zachodzące w jednej fazie, oraz reakcje heterogeniczne, czyli między związkami w różnych fazach i zachodzące na granicy między nimi. Szybkość reakcji heterogenicznych jest trudniejsza do opisanego, ponieważ zależy od szybkości dyfuzji, powierzchni rozdzielenia i innych czynników. Szybkość reakcji homogenicznej w stałej temperaturze jest funkcją stężeń reagentów. Można ją

wyrazić dla stałej objętości jako:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.12)$$

Jest to wielkość niezależna od konkretnego reagenta. Można tak zdefiniowaną szybkość reakcji powiązać z szybkością zmiany liczby postępu reakcji:

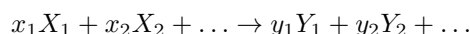
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.13)$$

$$dc_i = \frac{dn_i}{V} \quad (1.14)$$

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.15)$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.16)$$

Dla reakcji chemicznej w postaci ogólnej



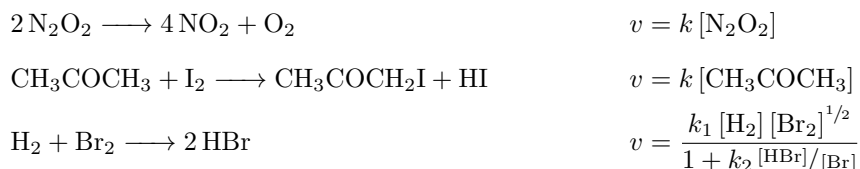
szybkość ta ma ogólną postać:

$$v = f(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots)$$

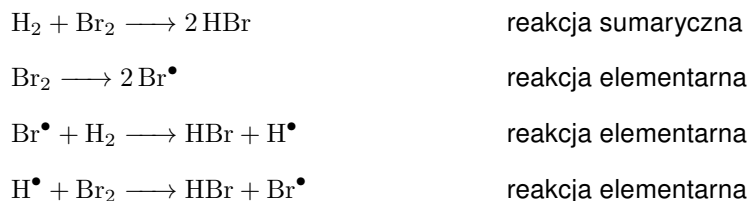
Odpowiednie wzory są wyznaczane empirycznie i znacząca część z nich okazuje się mieć prostszą formę tej zależności:

$$v = k x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots y_1^{\beta_1} y_2^{\beta_2} \dots \quad (1.17)$$

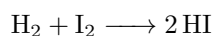
Przykładowe reakcje i ich szybkości reakcji:



Każdą z tych reakcji można rozdzielić na szereg występujących jednocześnie reakcji elementarnych. Przykładowo dla syntezy bromowodoru z cząsteczkowego wodoru i bromu:



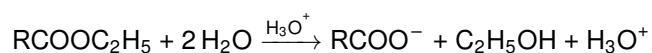
Jednak analogiczna reakcja syntezy jodowodoru przebiega w sposób bezpośredni:



co oznacza, że każdą reakcję należy rozpatrywać osobno i nie ma jednego uniwersalnego schematu. [6]

## 1.6 Kataliza i autokataliza

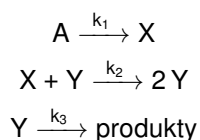
Według równania (1.17) szybkość reakcji można zmienić przez zmianę stężenia reagentów lub zmianę stałej szybkości reakcji. Katalizatorami nazywamy związki zwiększające tą stałą, natomiast związki zmniejszające katalizatorem ujemnym lub inhibitorem. Nie występują one w reakcji sumarycznej, ale występują w reakcjach elementarnych. Podobnie jak reakcje możemy podzielić katalizę na homogeniczną (zachodzącą w jednej fazie) oraz heterogeniczną (zachodzącą na granicy faz). Szczególnym rodzajem reakcji katalitycznych jest autokataliza, w której produkt reakcji jest jednocześnie katalizatorem. Przykładem takiej reakcji jest hydroliza estrów w środowisku kwasowym: [6]



## 2 praca własna

### 2.1 modele

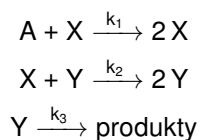
#### 2.1.1 lotka



$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] \quad (2.1)$$

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{X}][\text{Y}] - k_3[\text{Y}] \quad (2.2)$$

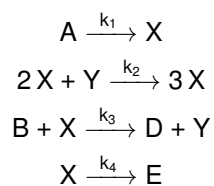
#### 2.1.2 lotka-volterra



$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{X}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{X}][\text{Y}] - k_3[\text{Y}] \quad (2.4)$$

### 2.1.3 bruskelator



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \quad (2.6)$$

## 2.2 metody różniczkowe

Układ równań liniowych pierwszego rzędu o stałych współczynnikach ma w ogólności rozwiązanie analityczne [7]

$$\frac{dX(t)}{dt} = RX(t) \quad (2.7)$$

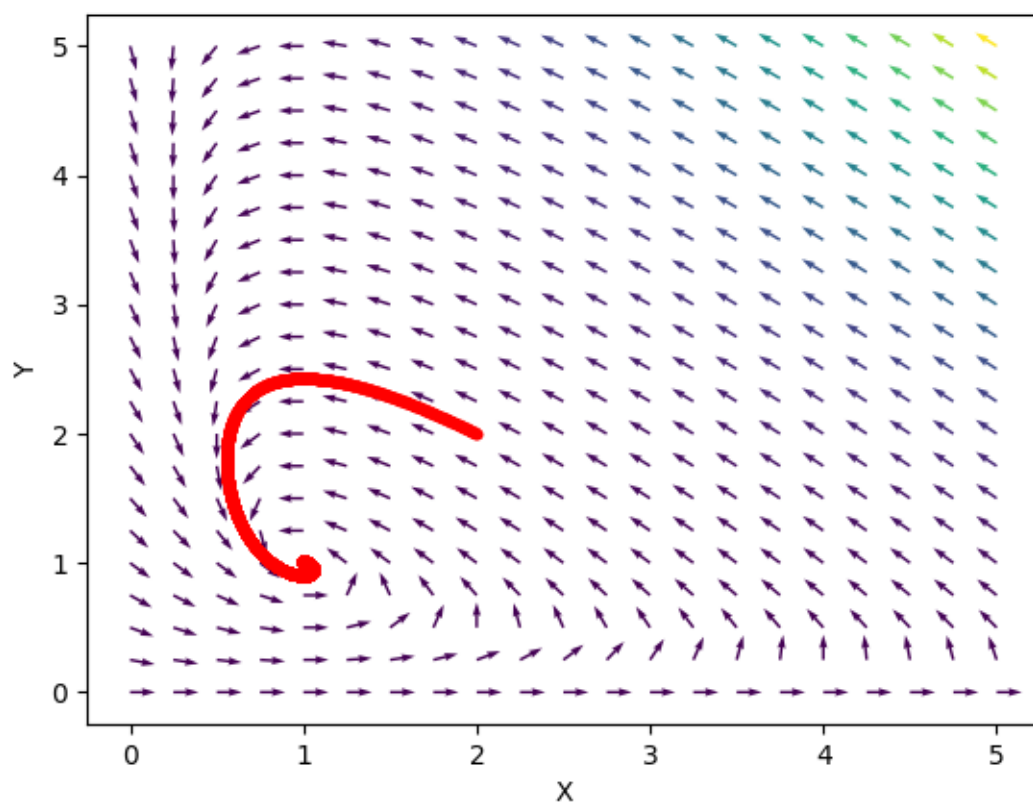
$$X(t) = \exp(Rt)X(0) \quad (2.8)$$

Rozpatrywane układy jednak nie mają rozwiązania analitycznego i należy je rozwiązać metodami numerycznymi.

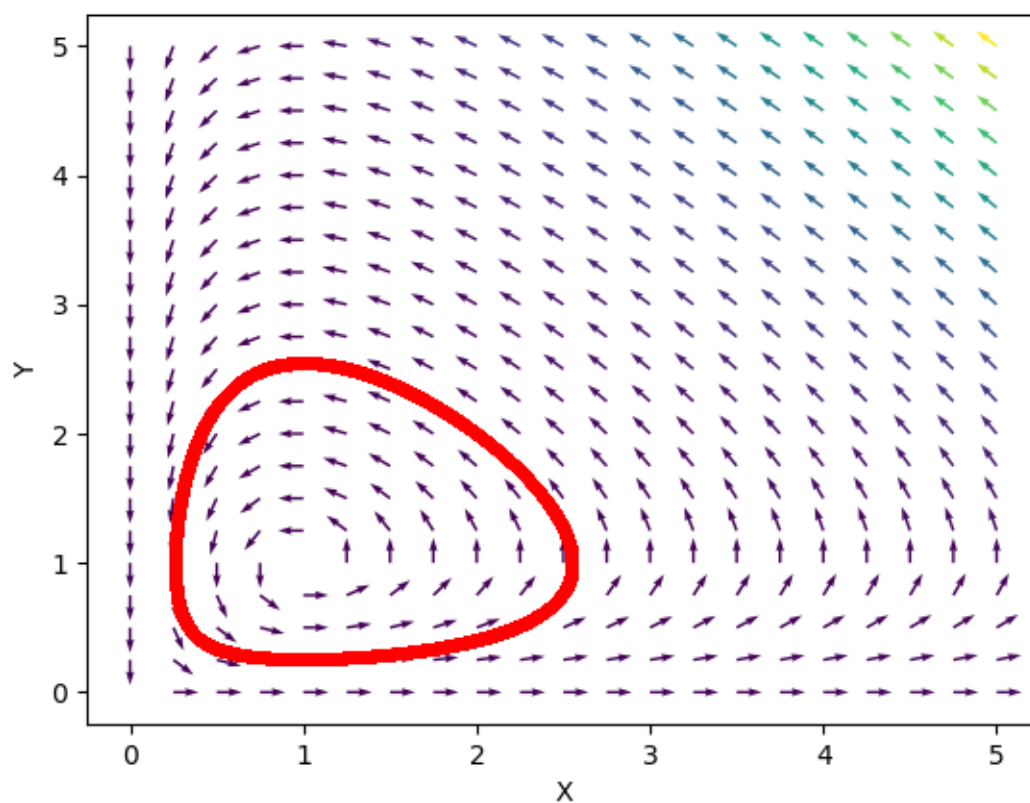
	Wzór	$p$	$A_{p+1}$
1	$y_{n+1} = y_n + hy'_n$	1	$\frac{1}{2}$
2	$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2}(3y'_n - y'_{n-1})$	2	$\frac{5}{12}$
3	$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{12}(23y'_n - 16y'_{n-1} + 5y'_{n-2})$	3	$\frac{3}{8}$
4	$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{24}(55y'_n - 59y'_{n-1} + 37y'_{n-2} - 9y'_{n-3})$	4	$\frac{251}{720}$
5	$y_{n+1} = y_{n-3} + \frac{4h}{3}(2y'_n - y'_{n-1} + 2y'_{n-2})$	4	$\frac{14}{45}$

Tabela 1: Schematy różnicowe

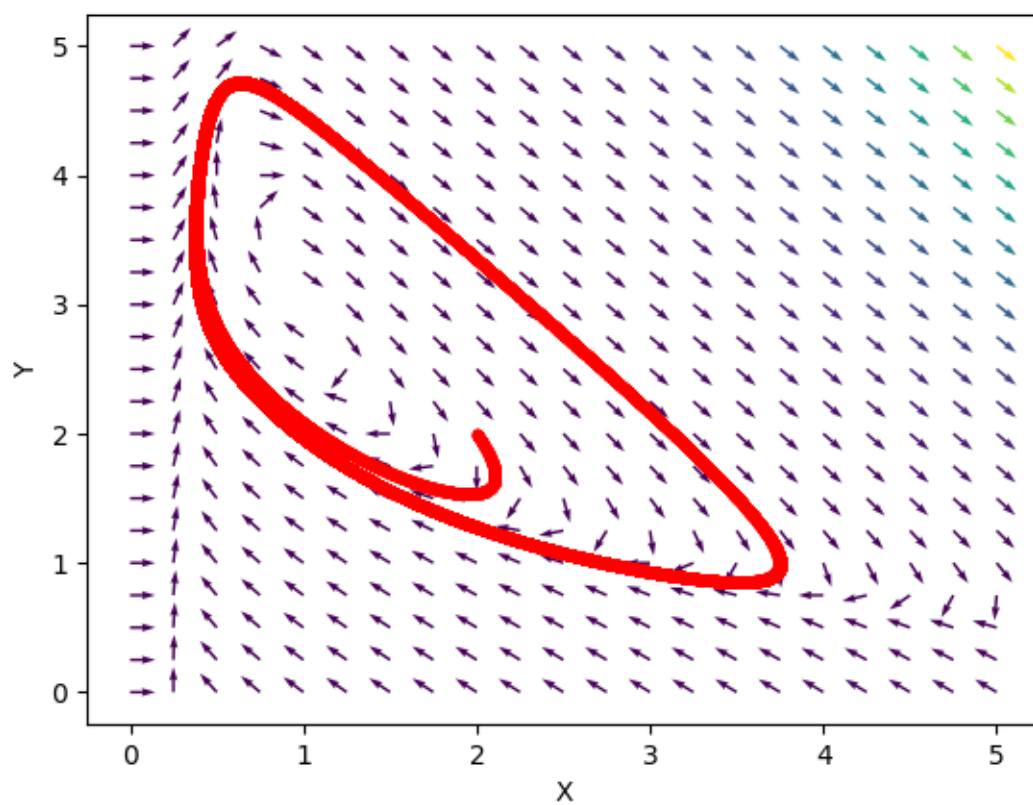
gdzie  $h$  jest krokiem czasowym,  $p$  to najwyższy wykładnik potęgi  $h^s$ , przy których współczynnik wynosi 0, a  $A_{p+1}$  jest współczynnikiem przy kolejnej potędze.



Rysunek 1: Model Lotki;  $k_1 = k_2 = k_3 = A = 1$



Rysunek 2: Model Lotki-Volterra;  $k_1 = k_2 = k_3 = A = 1$



Rysunek 3: Model brusselator;  $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = A = 1$

**3 Sekcja 2**

**4 Sekcja 3**

**5 Sekcja 4**

## Wykaz literatury

- [1] Marek Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. 1996.
- [2] Jewgienij M. Lifszyc Lew D. Landau. *Fizyka Statystyczna. część 1*. 2011.
- [3] Alfred J. Lotka. "Contribution to the Theory of Periodic Reactions". W: *The Journal of Physical Chemistry* 14.3 (1910), s. 271–274. DOI: 10.1021/j150111a004. eprint: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>. URL: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>.
- [4] Alexander Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).
- [5] Józef Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. 2008.
- [6] Zdzisław Ruziewicz Krzysztof Pigoń. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. 2013.
- [7] Andrzej Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. 2017.



## **Wykaz rysunków**

## Wykaz tabel

## Dodatek A

$$du = T ds - p dV + \sum_i \mu_i dn_i; dV = 0 \quad (5.1)$$

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (5.2)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.3)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \mathbf{J}_u - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \quad (5.4)$$

Równania ciągłości:

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma \quad (5.5)$$

$$\frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u \quad (5.6)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{dn_{i;reak}}{dt}; dn_{i;reak} = \sum_r \nu_{ir} d\xi_r \quad (5.7)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \sum_r \nu_{ir} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.8)$$

Podstawiając (5.4), (5.6) oraz (5.8) do (5.5) otrzymujemy:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} + \left[ \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_r \sum_i \nu_{ir} \mu_i \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (5.9)$$

Wprowadzamy pojęcie powinowactwa chemicznego:

$$A_r = - \sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad (5.10)$$

Równanie (5.9) przybiera postać:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} + \left[ \mathbf{J}_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (5.11)$$

Otrzymujemy z porównania tego wzoru z (5.3):

$$\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.12)$$

Z analogicznego wyprowadzenia dla entalpii i założenia stałego ciśnienia:

$$\sigma = \mathbf{J}_h \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.13)$$

Proces	Przepływ	Siła termodynamiczna
Transport energii	$\mathbf{J}_u$	$\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$
Transport entalpii	$\mathbf{J}_h$	$\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$
Dyfuzja	$\mathbf{J}_i$	$-\nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right)$
Reakcja chemiczna	$J_r = \frac{d\xi}{dt}$	$\frac{A}{T}$

## 6 Dodatek B

$$U = U(S, V, \xi) \quad (6.1)$$

$$H = H(S, p, \xi) \quad (6.2)$$

$$F = F(T, V, \xi) \quad (6.3)$$

$$G = G(T, p, \xi) \quad (6.4)$$

$$dU = T dS - p dV - A d\xi \quad (6.5)$$

$$dH = T dS + V dp - A d\xi \quad (6.6)$$

$$dF = -S dT - p dV - A d\xi \quad (6.7)$$

$$dG = -S dT + V dp - A d\xi \quad (6.8)$$

Pochodne cząstkowe:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\xi} &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -p & \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -A \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\xi} &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= V & \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -A \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= -p & \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= -A \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= V & \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -A \end{aligned}$$

U, H, F, G są funkcjami stanu, więc pochodne mieszane są sobie równe:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\xi} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{S,\xi} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\xi} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} \end{aligned}$$

Pochodne po temperaturze:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= C_{V,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \frac{C}{T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= C_{p,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \frac{C}{T} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \Delta_r S_V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \Delta_r S_p \end{aligned}$$

$$A d\xi = T dS - dU - p dV \quad (6.9)$$

$$A d\xi = T dS - dH + V dp \quad (6.10)$$

Podstawiając do tego odpowiednio:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \end{aligned} \quad (6.12)$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} A d\xi &= \left[ T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} \right] dT + \left[ T \left(\frac{dS}{dV}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} - p \right] dV \\ &\quad + \left[ T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \right] d\xi \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} A d\xi &= \left[ T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} \right] dT + \left[ T \left(\frac{dS}{dp}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} + V \right] dp \\ &\quad + \left[ T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \right] d\xi \end{aligned} \quad (6.14)$$

Wyrażenia przy każdej różniczce powinny być sobie równe:

$$T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = 0 \quad (6.15)$$

$$T \left(\frac{dS}{dV}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} - p = 0 \quad (6.16)$$

$$A = T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \quad (6.17)$$

$$T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} = 0 \quad (6.18)$$

$$T \left(\frac{dS}{dp}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} + V = 0 \quad (6.19)$$

$$A = T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (6.20)$$

Stosując wzory wynikające z równych pochodnych mieszanych możemy to przekształcić do:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} \quad (6.21)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} \quad (6.22)$$