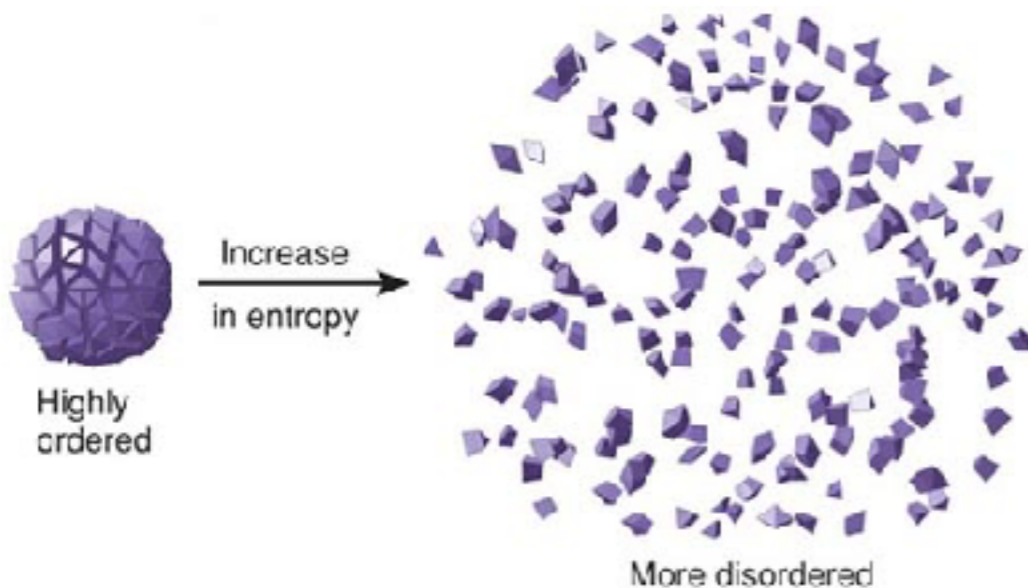


Statistička interpretacija entropije

Funkcije stanja



Entalpija

- pogledajmo izobarni proces iz stanja 1 u stanje 2
- rad koji je obavio sustav dan je

$$W = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

- iz prvog zakona termodinamike dobivamo

$$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_P$$

Entalpija

$$H = (U + PV)$$

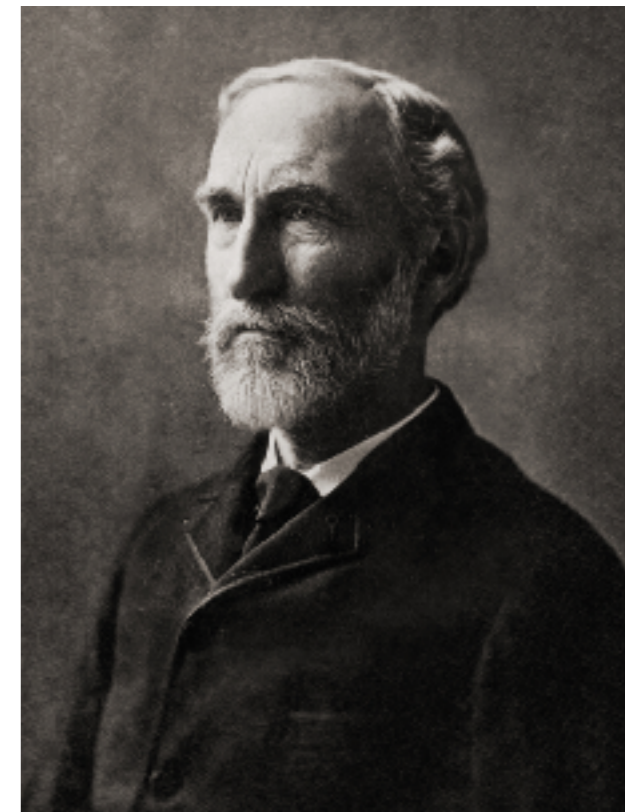
Entalpija je funkcija stanja (jer su U , P , V funkcije stanja)

- za izobarni proces vrijedi: $H_2 - H_1 = \Delta H = Q_P$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \text{ ili } dH = C_p dT$$

Josiah Willard Gibbs (1839.-1903.)

- definicija entropije sustava kao mjera “stupnja izmiješanosti” na atomskoj ili molekulskoj razini
- entropija plinova je veća od entropije tekućina koja je pak veća od entropije kristala
- fazni prijelaz: latentna toplina, entropija se povećava za q/T



$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{fazni prijelaz}}}{T_{\text{f.p.}}}$$



Kako definirati “stupanj izmiješanosti”

- odgovor na to daje statistička mehanika
- osnovna pretpostavka: ravnotežno stanje sustava je jednostavno ono koje je najvjerojatnije od svih mogućih stanja
- temelji leže u kvantnoj fizici

Koncept mikrostanja

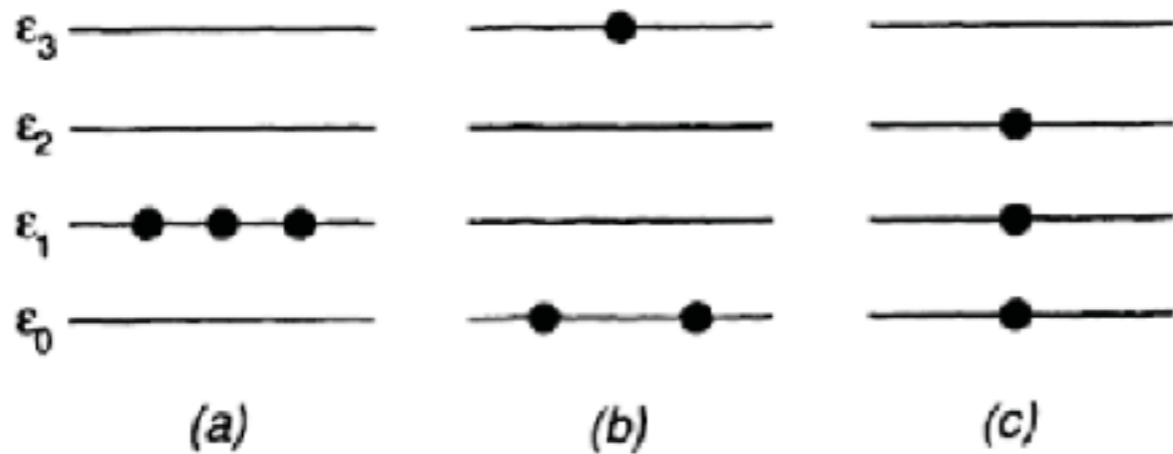
- QM: ukoliko je čestica ograničena na gibanje unutar određenog volumena, njena energija je *kvantizirana*
- čestica može imati samo određene diskretne vrijednosti energije koje su razdijeljene “vrpcama zabranjene energije”
- razmak između kvantiziranih vrijednosti energije smanjuje se kako se povećava volumen koji stoji raspolaganju
- energija postaje kontinuirana tek onda kada ne postoji ograničenje na položaj čestice
- primjer: savršeni kristal, kod kojeg su svi čvorovi rešetke zauzeti jednakim česticama
- najniža energija (energija osnovnog stanja) je ϵ_0 , a sve više su $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, itd.
- čestica ima n a ukupna energija je U

Na koliko načina se može rasporediti n čestica na svim energetske razinama a da je ukupna energija U ?

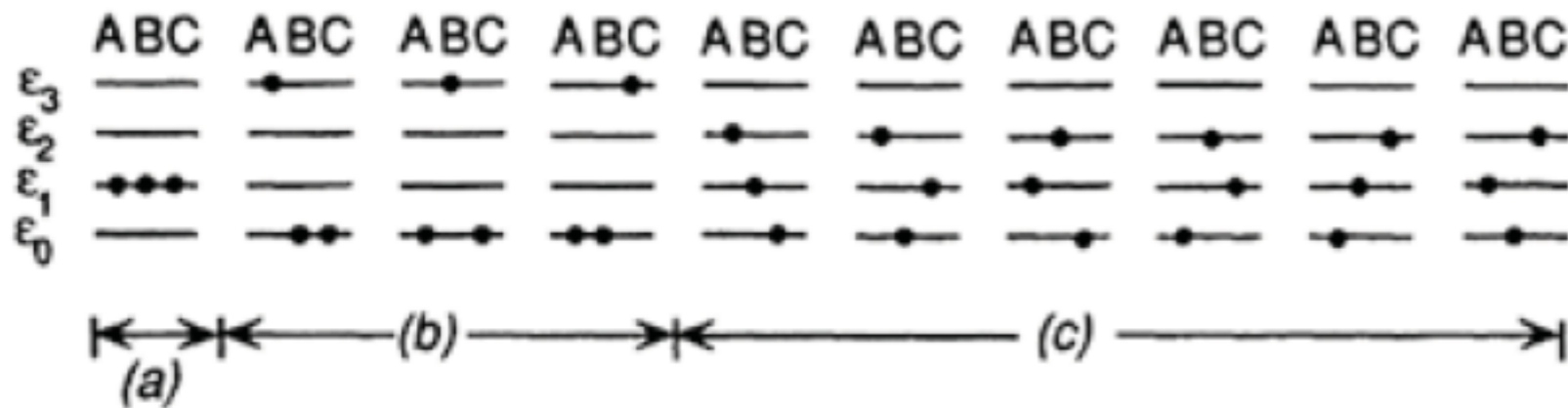
Koji je od tih načina najvjerojatniji?



- Jednostavnosti radi, kristal se sastoji od 3 identične čestice na položajima A , B i C
- Energetske razine su ekvidistantne, osnovno stanje $\epsilon_0=0$, $\epsilon_1=u$, $\epsilon_2=2u$ itd.; ukupna energija je $U=3u$



- moguće raspodjele



- detaljna raspodjela

Ukupno postoji 10 načina na koji tri čestice možemo rasporediti na energijske razine tako da je ukupna energija sustava, U , jednaka $3u$.

Ovi načini nazivaju se *mikrostanja* a svih 10 načina čine jedno *makrostanje*.

- U, V i n su fiksni \rightarrow sva mikrostanja su jednako vjerojatna ($p = 1/10$)
- deset mikrostanja pojavljuje se u 3 konfiguracije
- vjerojatnost za a $1/10$, za b $3/10$ i za c $6/10$
- najvjerojatnija je raspodjela c

Fizikalno značenje:

1. u nekom trenutku vjerojatnost da je sustav u stanju c je $6/10$
2. ukoliko se sustav promatra duže vrijeme, $6/10$ vremena biti će u stanju c

Broj mikrostanja (Ω) za n čestica od kojih je n_0 na energetskej razini ε_0 , n_1 na ε_1 , ..., i n_r na najvišoj razini ε_r je:

$$\Omega = \frac{n!}{n_0!n_1!n_2!\dots n_r!} = \frac{n!}{\prod_{i=0}^r n_i!}$$

U našem slučaju: $\Omega(a) = \frac{3!}{0!3!0!0!} = 1$, $\Omega(b) = \frac{3!}{2!0!0!1!} = 3$, $\Omega(c) = \frac{3!}{1!1!1!0!} = 6$

Najvjerojatnija raspodjela svodi se na određivanje skupa brojeva n_0, n_1, \dots, n_r koji maksimiziraju Ω .

Za velike n_i koristi se Stirlingova aproksimacija ($\ln X! = X \ln X - X$)

$$\ln \Omega = n \ln n - n - \sum_{i=0}^r (n_i \ln n_i - n_i)$$

Uvjeti koji moraju biti zadovoljeni:

$$1. \quad U = \text{const} = n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + \dots + n_r \varepsilon_r = \sum_{i=1}^r n_i \varepsilon_i$$

$$2. \quad n = \text{const} = n_0 + n_1 + \dots + n_r = \sum_{i=1}^r n_i$$

Bilo kakva zamjena čestica među energetskim razinama:

$$1. \quad \delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (1)$$

$$2. \quad \delta n = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (2)$$

$$3. \quad \delta \ln \Omega = - \sum \left(\delta n_i \ln n_i + \frac{n_i \delta n_i}{n_i} - \delta n_i \right) = - \sum (\delta n_i \ln n_i)$$

Ukoliko Ω ima najveću moguću vrijednost tada mala preraspodjela čestica među energetske razine neće promijeniti Ω ili $\ln \Omega$.

$$\delta \ln \Omega = - \sum (\delta n_i \ln n_i) = 0$$

Uvjet da Ω ima najveću moguću vrijednost je istodobno zadovoljavanje tri prethodna uvjeta.

Jednadžbe (1) i (2) množimo konstantama α i β :

$$\sum \beta \varepsilon_i \delta n_i = 0, \quad \sum \alpha \delta n_i = 0$$

Zbrajanjem prethodnih relacija:

$$\sum (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0 \quad \longrightarrow \quad \ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad \longrightarrow \quad n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\sum n_i = n = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \quad - \text{zbroj po svih } r \text{ energetskih razina}$$

$$\sum e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1} + \dots + e^{-\beta \varepsilon_r} = P$$

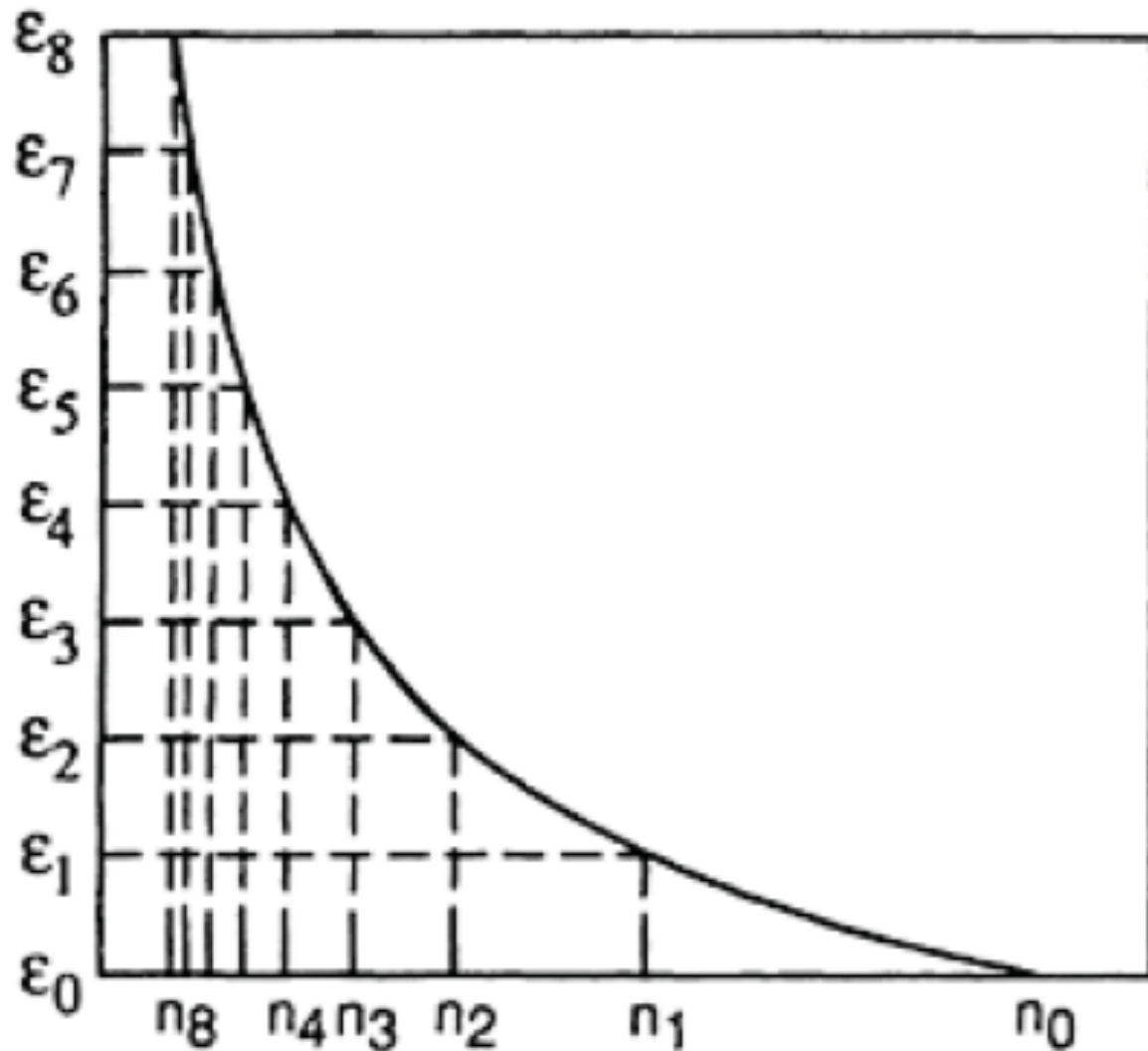
Particijska funkcija!

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{P}$$

(određena s β i ε_i)

$$n_i = \frac{ne^{-\beta\epsilon_i}}{P}$$

- broj stanja po energetskim razinama



Raspodjela koja maksimizira Ω (najvjerojatnija raspodjela) je ona kod koje se zauzeće energetskih razina eksponencijalno smanjuje s porastom energije.

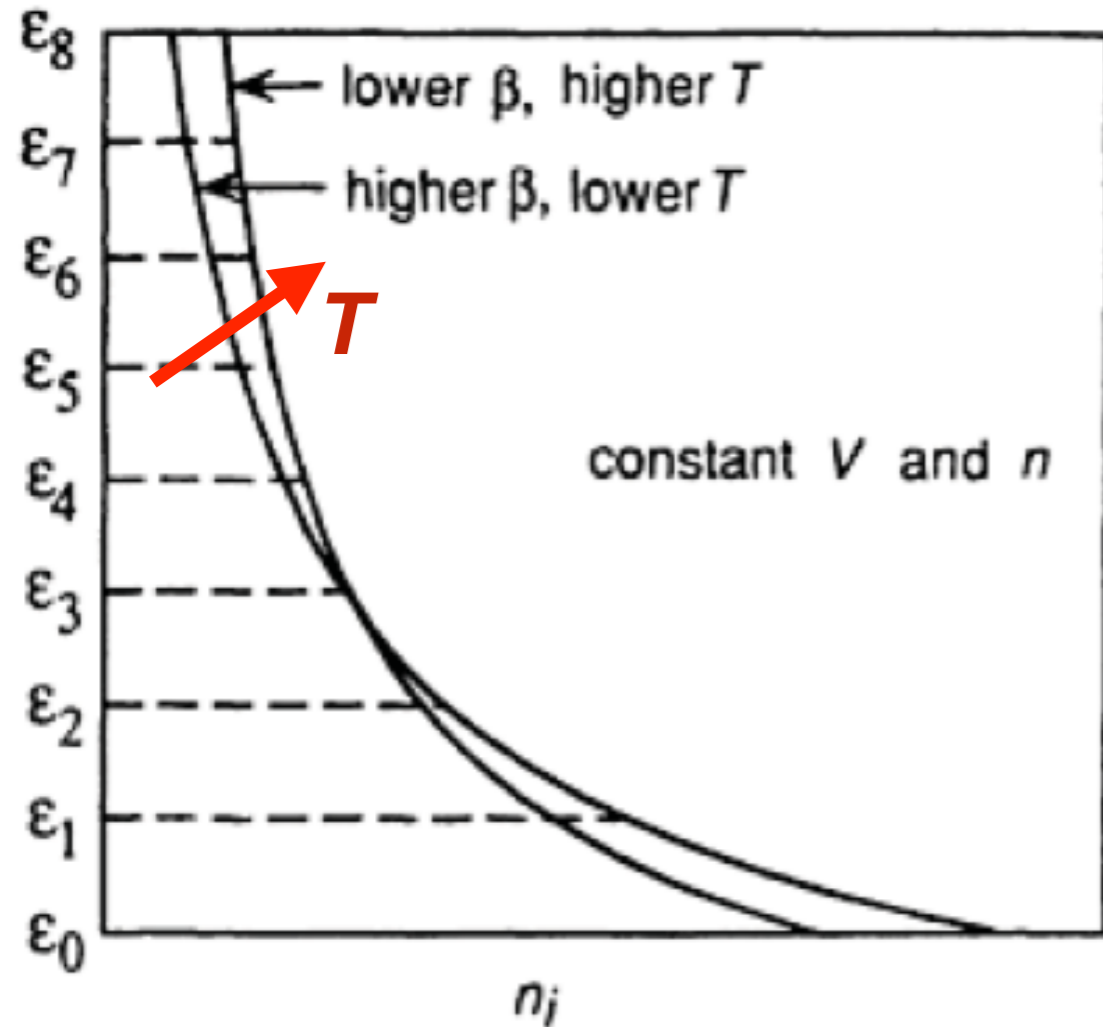
Oblik raspodjele određen je s β .

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

k_B je Boltzmannova konstanta

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.3144}{6.0232 \times 10^{23}} = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Utjecaj temperature



- porast temperature izaziva popunjavanje gornjih energetske razina
- to odgovara povećanju prosječne energije čestica (U/n)
- V i n su fiksni, ukupna energija raste

$$U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \frac{n}{P} \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = \frac{n}{P} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

$$\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = \frac{UP}{n}$$

$$\ln \Omega = n \ln P + \frac{U}{k_B T}$$

- zamislimo sustav čestica u termičkoj ravnoteži s toplim spremnikom;
 U , V i n su fiksni
- $U = U_{\text{sustav čestica}} + U_{\text{topli spremnik}}$
 $V = V_{\text{sustav čestica}} + V_{\text{topli spremnik}}$
 $n = \text{ukupan broj čestica}$
- zbog termičke ravnoteže moguće su male izmjene energije:

$$\delta \ln \Omega = \frac{\delta U}{k_B T} \quad (P \text{ ovisi samo o } \varepsilon_i \text{ i } T)$$

Ukoliko je $V = \text{const.} \rightarrow \boxed{\delta U = \delta Q}$ izmjena energije = izmjena topline

$$\delta \ln \Omega = \frac{\delta Q}{k_B T}, \quad \frac{\delta Q}{T} = \delta S \quad \rightarrow \quad \boxed{\delta S = k_B \delta \ln \Omega = \frac{\delta Q}{T}}$$

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Boltzmannova jednačina

- veza između entropije i “stupnja izmiješanosti”
- Ω broj načina na koji se energija može podijeliti među česticama
- najvjerojatnije stanje je ono gdje je $\Omega = \max \rightarrow S = \max$

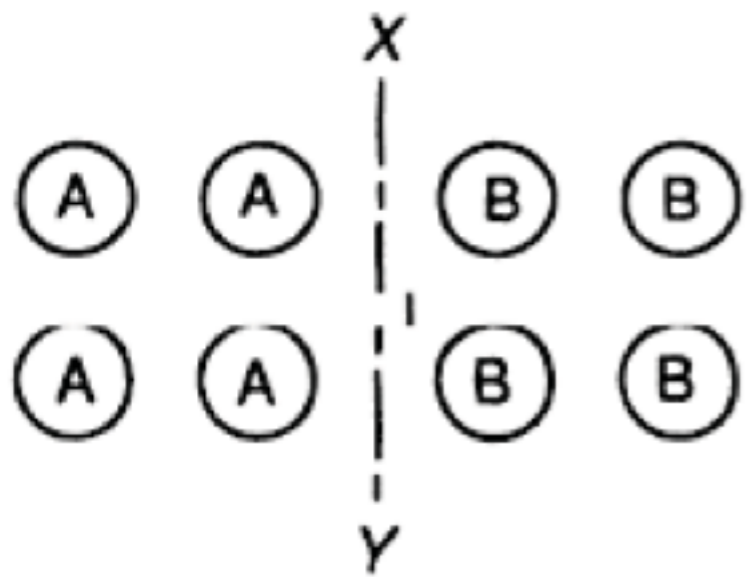
Konfiguracijska entropija i termička entropija

Prethodni primjer: broj načina na koji se energija može raspodjeliti među česticama uz preraspodjelu termičke energije između dva sustava - *termička entropija*.

Entropiju možemo gledati i preko broja načina na koji se čestice mogu rasporediti u prostoru - *konfiguracijska entropija*.

Primjer: dva kristala, iste T i p , jedan sadrži atome A, drugi atome B.

- ukoliko uspostavimo fizički kontakt dolazi do spontanog procesa difuzije atoma A u kristal B i obrnuto.
- proces je spontan, entropija se povećava, i doći će do ravnoteže (entropija će biti max) kada su difuzijski procesi takvi da su svi gradijenti koncentracije u sustavu eliminirani.
- ovo je prijenos mase ekvivalentan prijenosu topline kada toplina ireverzibilno prelazi između dva tijela dok god postoji gradijent temperature.



$$\Omega_{4:0} = 1$$

(međusobna zamjena atoma A na lijevoj strani i atoma B na desnoj strani ne mijenja konfiguraciju)

Jedan atom A prelazi na desno, a B na lijevo: $\Omega_{3:1} = 16$

Drugi atom A prelazi na desno, a B na lijevo: $\Omega_{2:2} = 36$

Treći atom A prelazi na desno, a B na lijevo: $\Omega_{1:3} = 16$

$$\Omega_{0:4} = \left(\frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \right) \times \left(\frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \right) = 1$$

Sveukupno broj načina: $\frac{8!}{4!4!} = 70$

Vjerojatnosti za nalaženje sustava u stanjima 0, 1, 2, 3 ili 4 su redom $1/70$, $16/70$, $36/70$, $16/70$, $1/70$.

Konfiguracija 2:2 je najvjerojatnija i odgovara ravnotežnom stanju.

Entropija je maksimalna.

$$S = k_B \ln \Omega$$

U ovom slučaju porast entropije izazvan je povećanjem prostornih konfiguracija koji su postale dostupne sustavu nakon uspostavljanja kontakta između kristala A i B.

To možemo pisati kao:

$$\begin{aligned}\Delta S_{conf} &= \Delta S_{conf(2)} - \Delta S_{conf(1)} = k_B \ln \Omega_{conf(2)} - k_B \ln \Omega_{conf(1)} = \\ &= k_B \ln \left(\frac{\Omega_{conf(2)}}{\Omega_{conf(1)}} \right)\end{aligned}$$

$$\Omega_{conf(2)} = \frac{(n_A + n_B)!}{n_a! n_b!}, \quad \Omega_{conf(1)} = 1$$

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_a! n_b!}$$

ukupna promjena konfiguracijske entropije

Ukupna entropija sustava sastoji se od **termičke entropije**, S_{th} , koja dolazi od broja načina na koji se energija sustava može podijeliti među česticama, i **konfiguracijske entropije**, S_{conf} , koja dolazi od broja načina na koji čestice mogu popuniti dostupan prostor.

$$\text{Ukupna entropija: } S_{total} = S_{th} + S_{conf} = k_B \ln \Omega_{th} + k_B \ln \Omega_{conf} = k_B \ln \Omega_{th} \Omega_{conf}$$

Broj prostornih konfiguracija koji su dostupni aranžmanu od dva zatvorena sustava koji su u termičkom kontaktu je 1. U tom slučaju jedina promjena entropije je zbog termičke entropije.

$$\Delta S_{total} = k_B \ln \frac{\Omega_{th(2)} \Omega_{conf(2)}}{\Omega_{th(1)} \Omega_{conf(1)}} = k_B \ln \frac{\Omega_{th(2)}}{\Omega_{th(1)}} = \Delta S_{th}$$

Jednako tako, ukoliko miješamo čestice A s česticama B, a bez preraspodjele čestica po energetske razine ($\Omega_{th(1)} = \Omega_{th(2)}$) mijenja se jedino konfiguracijska entropija.

Ovo se naziva “idealno miješanje” i nužan uvjet je da je kvantizacija energije jednaka u kristalu A i kristalu B. To je češće iznimka nego pravilo.

U svim slučajevima, ravnotežno stanje sustava je ono koje, pri konstantnim U , V i n maksimizira umnožak $\Omega_{th} \cdot \Omega_{conf}$.

Funkcije stanja

Kombiniranjem 1. i 2. zakona termodinamike: $dU = TdS - PdV$

Time su definirani i uvjeti za ravnotežu:

1. U sustavu s konstantnom unutrašnjom energijom i volumenom, entropija ima maksimalnu vrijednost,
2. U sustavu s konstantnom entropijom i volumenom, unutarnja energija ima minimalnu vrijednost.

No, S i V su nespretan izbor za nezavisne varijable. Premda se V može relativno lako izmjeriti i kontrolirati, entropiju ne možemo niti jednostavno mjeriti, niti kontrolirati.

U tu svrhu definiraju se dodatne termodinamičke funkcije H (entalpija), A (Helmoltzova slobodna energija), G (Gibbsova slobodna energija) i μ_i (kemijski potencijal tvari i).

$$H = U + PV, A = U - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$= H - TS$$

Entalpija

Za zatvoreni sustav kojem se mijenja stanje pri konstantnom tlaku P , od stanja 1 do stanja 2, 1. Z.T. daje: $U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$

$$\rightarrow (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Kada zatvoreni sustav prolazi kroz promjenu stanja pri konstantnom tlaku, promjena entalpije jednaka je toplini koju sustav izmjenjuje s okolinom.

Helmholtzova slobodna energija A

$$(A_2 - A_1) = (U_2 - U_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$Q - W$$

$$(A_2 - A_1) = Q - W - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

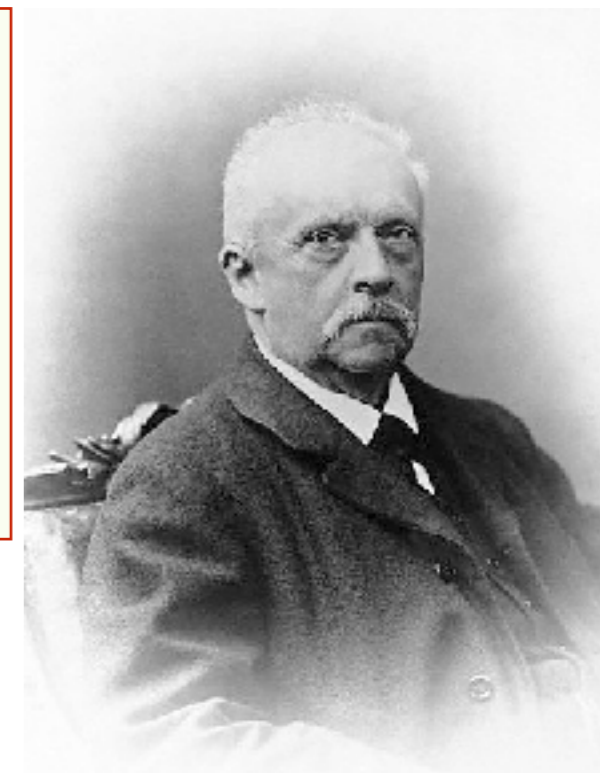
$$T = \text{const} \Rightarrow Q \leq T(S_2 - S_1) \rightarrow (A_2 - A_1) \leq -W$$

Može se pokazati da vrijedi $(A_2 - A_1) + T \Delta S_{irr} = -W$

- pri **reverzibilnom izotermnom** procesu rad koji je obavio sustav je upravo jednak smanjenju Helmholtzove slobodne energije
- pri izohornom izotermnom procesu vrijedi $(A_2 - A_1) + T \Delta S_{irr} = 0$ odnosno, za promjenu tog procesa $dA + TdS_{irr} = 0$
- budući da se entropija povećava prilikom svakog spontanog procesa očito je da se A tada smanjuje
- budući da je promjena entropije 0 prilikom reverzibilnog procesa tada je $dA = 0$

U zatvorenom sustavu koji se drži na konstantnoj temperaturi i volumenu, Helmholtzova slobodna energija se može jedino smanjivati ili biti konstantna, i ravnoteža je postignuta kada A poprima minimalnu vrijednost.

Herman von Helmholtz
(1821-1894)



Gibbsova slobodna energija G

Promjena stanja sustava iz 1 u 2:

$$\begin{aligned}(G_2 - G_1) &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)\end{aligned}$$

$$(G_2 - G_1) = Q - W + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

- gledamo proces gdje je $T = \text{const.}$ i $P = \text{const.}$

$$(G_2 - G_1) = Q - W + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1)$$

W je ukupan rad koji obavio sustav, ili je obavljen na njega. Osim rada ekspanzije protiv vanjskog tlaka on može sadržavati kemijski ili električni rad! $W = W' + P(V_2 - V_1)$

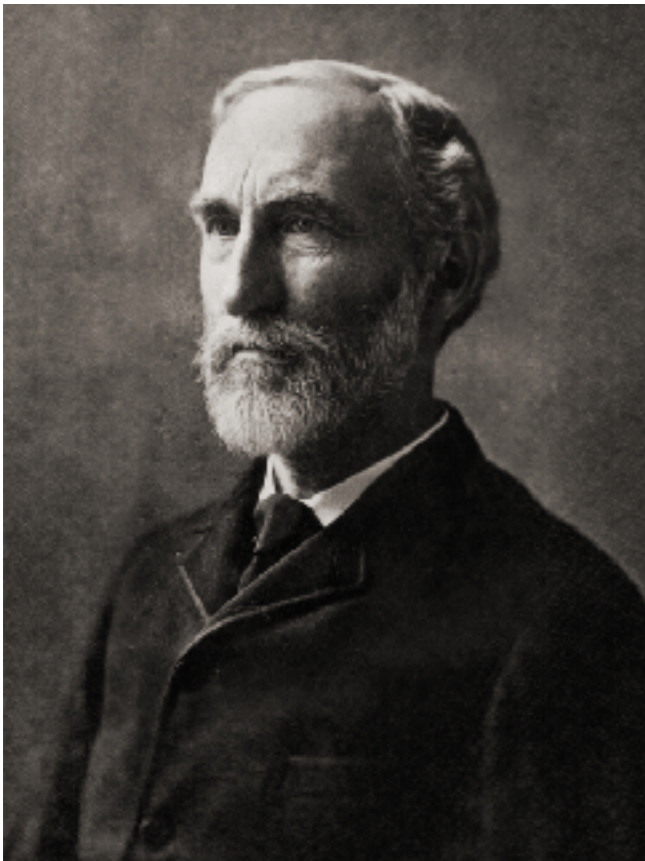
$$(G_2 - G_1) = Q - W' - T(S_2 - S_1)$$

Kao i kod Helmholtzove energije, možemo pisati

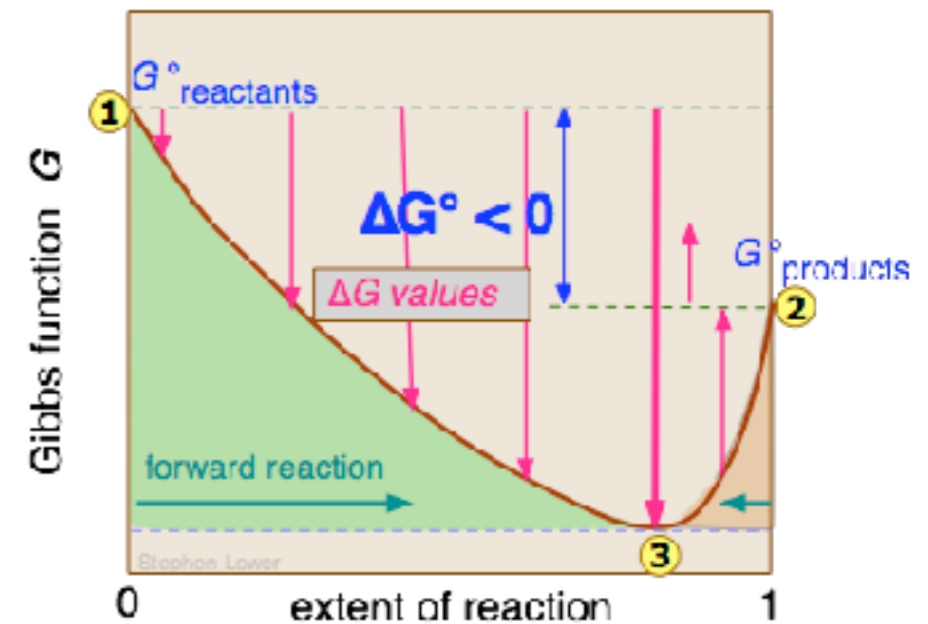
$$(G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} = -W'$$

- u slučaju izotermnog i izobarnog procesa, za vrijeme kojeg se obavlja samo P - V rad ($w' = 0$): $(G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} = 0$
- takav proces odvija se spontano (povećanje entropije) jedino ukoliko se Gibbsova energija smanjuje
- kako je uvjet za termodinamičku ravnotežu $dS_{irr} = 0$, mala promjena izotermnog izobarnog procesa koji se odvija u ravnoteži nužno zahtijeva uvjet $dG = 0$

Za sustav koji prolazi kroz proces pri konstantnoj T i P , Gibbsova energija može se samo smanjivati ili biti konstantnom, a ravnoteža se postiže kada sustav ima minimalnu vrijednost G (za dane P i T)



Josiah Willard Gibbs
(1839.-1903.)
- američki matematičar



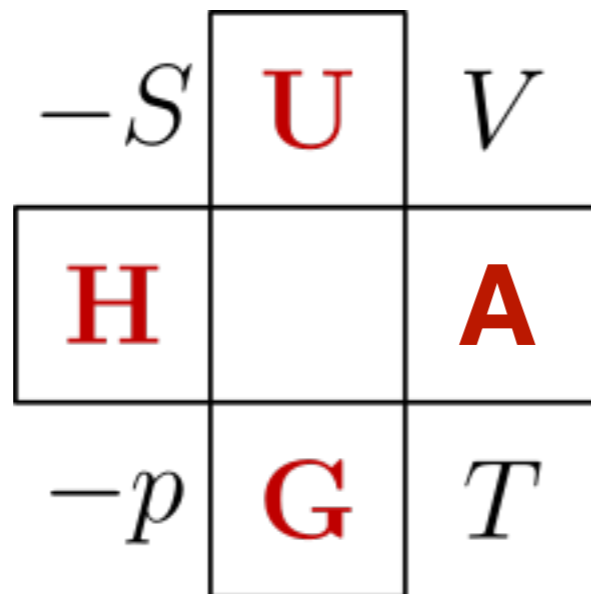
Sažetak jednažbi za zatvoreni sustav

1. ZTD $\rightarrow dU = TdS - PdV$

$H = U + PV \Rightarrow dH = TdS + VdP$

$A = U - TS \Rightarrow dA = -SdT - PdV$

$G = H - TS \Rightarrow dG = -SdT + VdP$



- thermodynamic square
- thermodynamic wheel
- Guggenheim scheme
- Born square

Varijacije sastava i veličine sustava

Do sada smo proučavali zatvorene sustave fiksne veličine i sastava; dovoljne su bile dvije nezavisne varijable koje, kada su fiksne, na jedinstven način definiraju stanje sustava.

To se mijenja ukoliko se veličina i sastav mijenjaju - dvije varijable više nisu dovoljne.

Npr. Gibbsova slobodna energija je funkcija i broja molova svih sastavnih komponenti $\rightarrow G = G(T, P, n_i, n_j, n_k, \dots)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i \dots$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i$$

Kemijski potencijal komponente i

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} = \mu_i$$

Kemijski potencijal komponente i u homogenoj fazi je brzina povećanja G s n_i kada se komponenta i dodaje u sustav pri konstantnoj temperaturi, tlaku i broju molova ostalih komponenti.

Termodinamičke diferencijale sad možemo pisati:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Jer vrijedi: $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ W' kemijski rad

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad \delta Q = TdS \quad \rightarrow$$

$$\delta W = PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

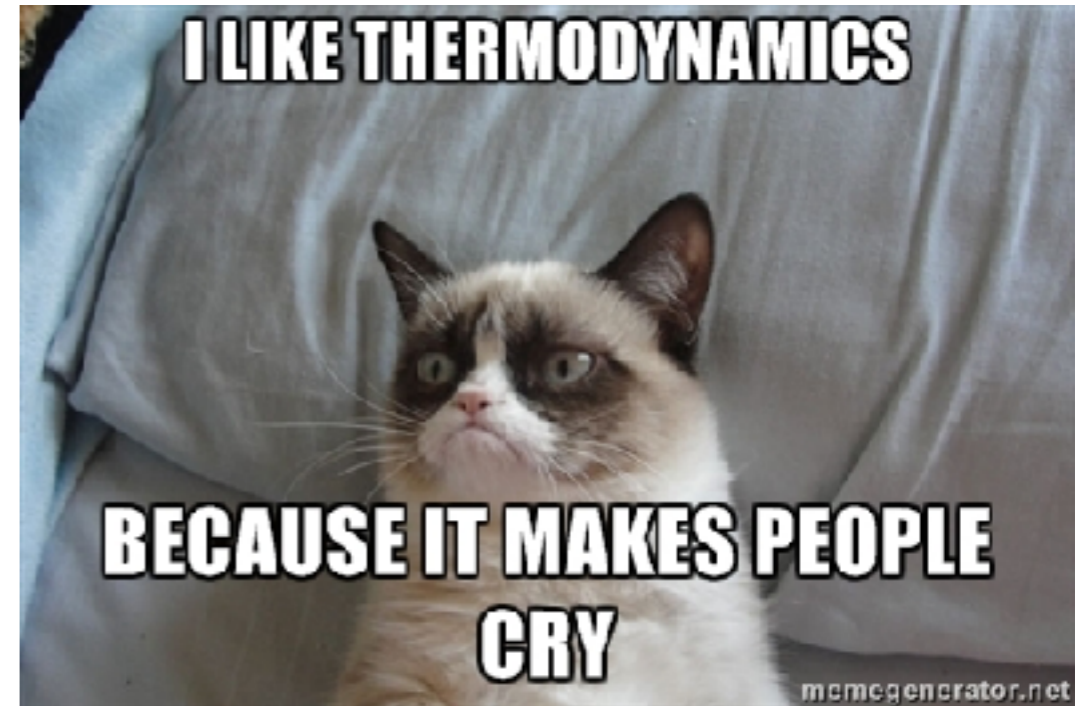
Iz prethodnih relacija možemo izvesti termodinamičke relacije:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,comp} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,comp}$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,comp} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,comp}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,comp} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,comp}$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,comp} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,comp}$$



THE FOURTH LAW OF
THERMODYNAMICS



the temperature in
your office building
will always be
unbearably hot or
unbearably cold -
never somewhere in
between

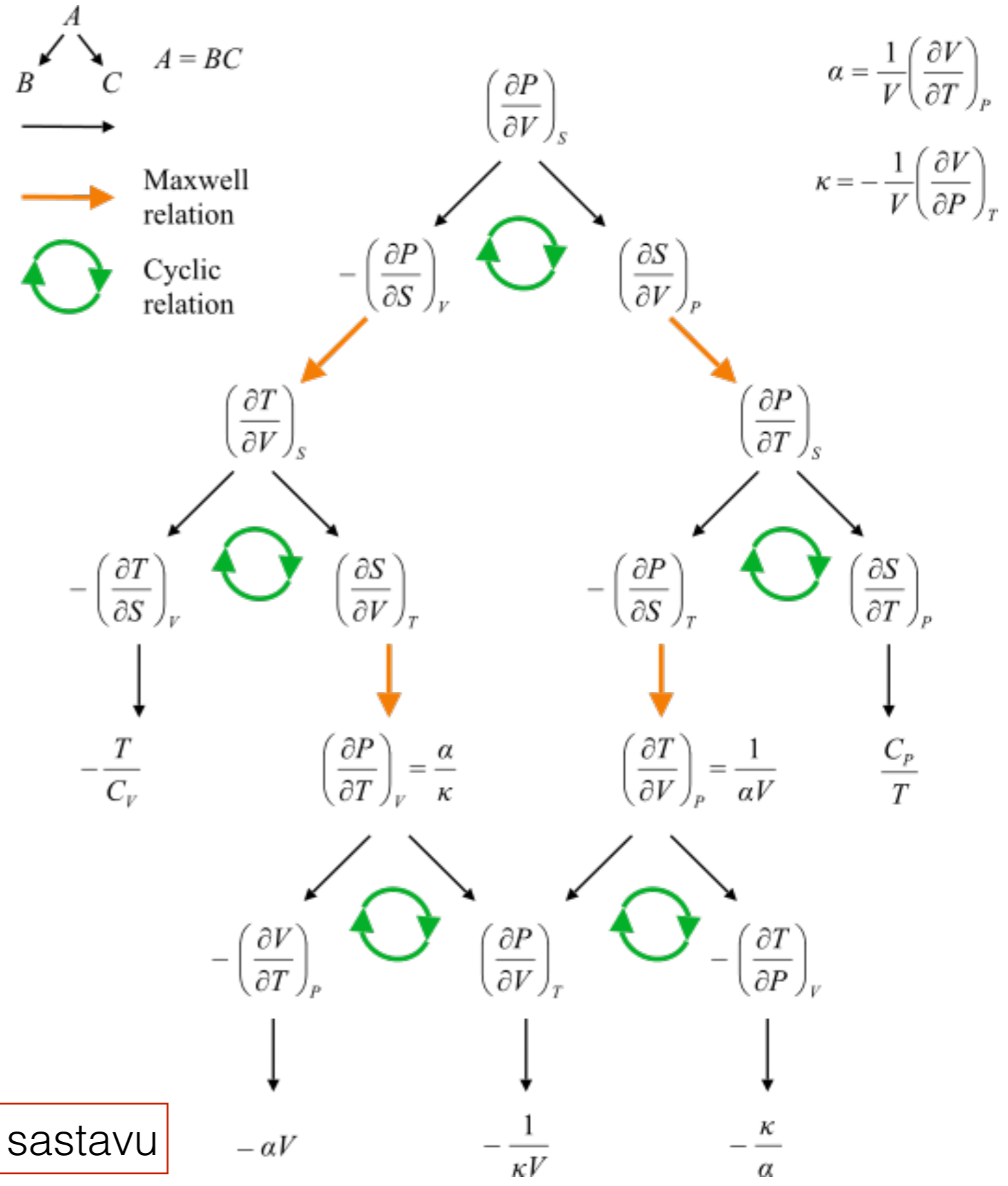
Schwartzov teorem: $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a_1, \dots, a_n) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}(a_1, \dots, a_n)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



Maxwellove jednađbe

VaŹnost leŹi u ĉinjenici da sadrŹe lako mjerljive veliĉine!

Jednako moŹemo gledati i promjene u sastavu

Primjer:

Entropija $S = S(T, V) \rightarrow$

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

Sjetimo se toplinskog kapaciteta pri $V = \text{const}$ $TdS = \delta Q_V = dU = nc_V dT$

$$1. \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{nc_V}{T}$$

$$2. \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dS = \frac{nc_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad \text{JIP} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$dS = \frac{nc_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Integriramo:

$$S_2 - S_1 = nc_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



Gibbs-Helmholtzova jednačba

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\rightarrow G = H + T \left(\frac{dG}{dT}\right) \quad \text{ili} \quad GdT = HdT + TdG$$

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2}$$

$$d(x/y) = (ydx - xdy)/y^2$$

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtzova jednačba

- primjenjiva je na sustave s nepromjenjivim sastavom

$$P = \text{const.} \rightarrow \frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

- iznimno bitna formula jer omogućava eksperimentalno mjerenje ΔG i ΔH

Na isti način: $A = U - TS$

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

$$\frac{d(A/T)}{dT} = -\frac{U}{T^2}$$

$$\frac{d(\Delta A/T)}{dT} = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

$V = \text{const.}$