

# Fizyka statystyczna

## Druga zasada termodynamiki

### Potencjały termodynamiczne i warunki równowagi

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2020

## Druga Zasada Termodynamiki

Drugą Zasadę Termodynamiki można sformułować na wiele sposobów. My przyjmujemy sformułowanie Clausiusa: Dla każdego cyklicznego (kwazistatycznego) procesu

$$\oint \frac{DQ}{T} \leq 0, \quad (1)$$

przy czym równość zachodzi tylko dla procesów odwracalnych.

Ponieważ dla cyklicznych procesów odwracalnych

$$\oint \frac{DQ}{T} = 0,$$

$\frac{DQ}{T} = dS$  jest różniczką zupełną.  $1/T$  jest zatem **czynnikiem całkującym** formy różniczkowej wymiany ciepła. **Funkcję stanu  $S$  nazywamy entropią.**

W ogólności

$$dS \geq \frac{DQ}{T}.$$

Jeśli weźmiemy dwa stany  $a, a'$  leżące na powierzchni stanu, możemy napisać

$$S(a) - S(a') = \int_{a'}^a \frac{DQ}{T} \quad (2)$$

wzdłuż *każdej* odwracalnej drogi łączącej te stany.

## Formalny sens Drugiej Zasady Termodynamiki

Jak widzimy, istnienie entropii wynika z nierówności Clausiusa. Pokażemy później, że matematyczny sens Drugiej Zasady związany jest z własnościami form różniczkowych. **Fizycznym** sensem Drugiej Zasady jest postulat istnienia entropii jako funkcji stanu *dla każdego możliwego układu fizycznego*.

Jawną formę entropii potrafimy podać tylko dla stanów równowagowych i niektórych stanów nierównowagowych. W ogólności dla stanów nierównowagowych nie znamy wyrażen na entropię, *postulujemy* jednak, że ona istnieje.

## Energia wewnętrzna jako funkcja jednorodna

Dla dowolnych procesów termodynamicznych (dla płynów; dla magnetyków itp. wyrażenie na pracę miałoby inną postać) mamy

$$dU \leq T dS - P dV + \mu dN \quad (3a)$$

w szczególności dla procesów odwracalnych

$$dU = T dS - P dV + \mu dN . \quad (3b)$$

Równanie (3b) mówi, że energia wewnętrzna jest funkcją zmiennych ekstensywnych:

$$U = U(S, V, N) , \quad (4)$$

a zmienne intensywne, kanonicznie sprzężone z odpowiednimi zmiennymi ekstensywnymi, są dane przez

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{N,S}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V}. \quad (5)$$

Aby wyrażenie (3b) na  $dU$  było różniczką zupełną, różniczka (zewnątrzna) prawej strony musi zniknąć. Ponieważ iloczyn zewnętrzny  $dx \wedge dy = -dy \wedge dx$ , aby różniczka prawej strony zniknęła, drugie pochodne zmiennych intensywnych po niesprzężonych z nimi zmiennych ekstensywnych muszą być równe odpowiednim pochodnym w przeciwnych parach.

Są to warunki całkowalności dla energii wewnętrznej:

$$-\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} \quad (6a)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{N,V} \quad (6b)$$

$$-\left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{V,S} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{N,S} \quad (6c)$$

## W nieco innym sformułowaniu...

Niech dana będzie pewna forma różniczkowa dwu zmiennych:

$$dw = X(x, y) dx + Y(x, y) dy, \quad (7)$$

gdzie  $X, Y$  są funkcjami co najmniej klasy  $C^1$ . Formę (7) nazywam *całkowalną*, jeśli jest ona różniczką zupełną pewnej funkcji  $u(x, y)$  klasy co najmniej  $C^2$ . **Warunkiem koniecznym i wystarczającym** całkowalności jest, aby

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (8)$$



Istotnie\*, niech

$$dw = d(u(x, y)) = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy. \quad (9)$$

Ponieważ funkcja  $u(x, y)$  jest klasy  $C^2$ , pochodne mieszane muszą być sobie równe:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}. \quad (10)$$

Identyfikując odpowiednie wielkości, widzimy, że warunek (10) musi zachodzić.

\*Formalnie jest to tylko dowód warunku koniecznego; dowód, że (8) jest także warunkiem wystarczającym, jest nieco bardziej skomplikowany.

Jeżeli forma (7) jest całkowalna, funkcję, której  $dw$  jest różniczką, można skonstruować jako

$$u(x, y) = \int_a^x X(\alpha, y) d\alpha + \int_b^y Y(a, \beta) d\beta. \quad (11)$$

Dolna granica pierwszej całki  $a$  (zauważmy, że ta wielkość występuje także w drugiej całce!) jest dowolną, lecz określoną stałą. Wartość  $b$  ustala wartość stałej całkowania.

## Czynnik całkujący

Jeżeli forma różniczkowa (7) **nie** jest różniczką zupełną, ale istnieje taka funkcja  $\mathcal{C}(x, y)$ , że wyrażenie

$$\mathcal{C}(x, y) X(x, y) dx + \mathcal{C}(x, y) Y(x, y) dy \quad (12)$$

jest różniczką zupełną, funkcję  $\mathcal{C}(x, y)$  nazywam **czynnikiem całkującym** formy różniczkowej (7).

Uwaga: Można pokazać, że dla form różniczkowych dwu zmiennych czynnik całkujący zawsze istnieje. Dla form różniczkowych więcej, niż dwu zmiennych — nie zawsze.

## Geometria Drugiej Zasady Termodynamiki

W oparciu o G. Morandi, F. Napoli, E. Ercolesi *Statistical Mechanics. An Intermediate Course*, Chap. 1

Zakładamy, że przestrzeń, o której mówimy, ma “porządne” właściwości matematyczne, w szczególności wszystkie krzywe zamknięte są ściągalne do punktu. Rozważamy liniową formę różniczkową w tej przestrzeni (uwaga na konwencję sumacyjną!):

$$\alpha = \alpha_i dx_i . \quad (13)$$

Jest ona różniczką zupełną jakiejś funkcji,  $\alpha = df$ , jeśli spełnione są warunki całkowalności:

$$\forall i, j : \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \alpha_j}{\partial x_i} . \quad (14)$$

Wyrażając to samo w innym języku, jeśli mamy krzywą zamkniętą

$$\gamma = \gamma(t), \quad t \in [0, 1], \quad \gamma(0) = \gamma(1) \quad (15)$$

to

$$\oint_{\gamma} \alpha = \int_0^1 dt \alpha_i[x(t)] \frac{dx_i}{dt} = 0. \quad (16)$$

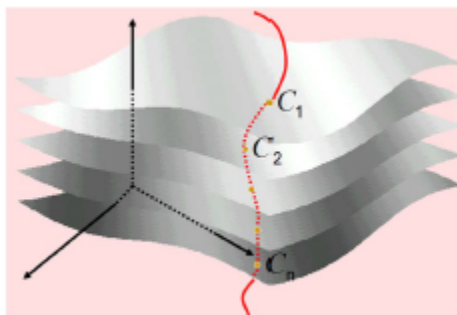
Przpuśćmy teraz, że warunki całkowności **nie** są spełnione, jak to się dzieje na przykład dla ciepła,  $DQ$ . Pytanie brzmi: Jakie warunki muszą być spełnione, aby  $\alpha$  związać z jakąś różniczką zupełną?

Mamy funkcję  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  o tej własności, że

$$df \neq 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 > 0. \quad (17)$$

Równanie  $f = \text{const} = c$  wyznacza pewną hiperpowierzchnię w  $\mathbb{R}^n$ . Jeśli zmienimy wartość  $c$ , dostaniemy całą rodzinę takich hiperpowierzchni,

zwaną *foliacją*. Każdy liść foliacji jest rozmaitością różniczkowalną o wymiarze  $n-1$ . Lokalny układ współrzędnych na liściu, plus wartość funkcji  $f$  na liściu, wyznaczają pewien krzywoliniowy układ współrzędnych na  $\mathbb{R}^n$ . Foliacje, za pomocą których da się wyznaczyć taki układ współrzędnych, nazywamy *regularnymi*.



Rozważmy krzywą  $x_i = x_i(t), t \in [0, 1]$  ( $i$  numeruje kolejne współrzędne). Jeśli ta krzywa leży na liściu  $f = c$  (dla jakiegoś  $c$ ), zachodzi

$$df|_{f=c} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = 0. \quad (18)$$

Niech  $X_i = \frac{dx_i}{dt}$  oraz  $\mathbf{X}$  będzie wektorem zbudowanym z  $X_i$ . Wówczas (18) możemy zapisać jako

$$df(\mathbf{X}) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} X_i = 0. \quad (19)$$

Wektor  $\mathbf{X}$ , zwany *jądrem różniczki zupełnej*  $df$ , jest  $n-1$  wymiarową hiperpłaszczyzną lokalnie styczną do hiperpowierzchni  $f = \text{const}$ .

Ujmując to w innym języku, widzimy, iż **rodzina hiperpowierzchni  $f = \text{const}$  jest rozwiązaniem równania Pfaffa**

$$df = 0. \quad (20)$$

Wszystko powyżej służyło do zdefiniowania pojęcia “rozwiązanie równania Pfaffa” 😊

**Definicja:** Forma różniczkowa  $\omega$  nazywana jest całkowną, jeśli rozwiązania równania Pfaffa  $\omega = 0$  stanowią foliację w  $\mathbb{R}^n$ .

**Twierdzenie:** Forma różniczkowa  $\omega$  jest całkowna wtedy i tylko wtedy, gdy istnieje para funkcji  $f, g$  taka, że

$$\omega = g df . \quad (21)$$

Funkcja  $g$ , jeśli istnieje, nazywana jest *czynnikiem całkującym formy  $\omega$* . Czynniki całkujące nie jest wyznaczony jednoznacznie.



**Twierdzenie Caratheodory'ego:** Jeśli liniowa forma różniczkowa

$$\omega = \omega_i(x) dx_i \quad (22)$$

ma tę własność, że w każdym otoczeniu dowolnego punktu  $P$  istnieje punkt  $Q$ , który jest **niedostępny**, to znaczy nie istnieje krzywa  $\gamma$  spełniająca równanie Pfaffa  $\omega = 0$  i łącząca te dwa punkty, to forma  $\omega$  posiada czynnik całkujący.

Przy odpowiednich założeniach matematycznych jest to warunek konieczny i wystarczający.

## Powrót do termodynamiki

Procesy adiabatyczne są opisane równaniem Pfaffa

$$DQ = 0. \quad (23)$$

Druga Zasada może być zatem w myśl twierdzenia Caratheodory'ego sformułowana następująco:

**W otoczeniu dowolnego stanu termodynamicznego istnieją stany, które są adiabatycznie niedostępne, to znaczy nie mogą zostać osiągnięte poprzez proces adiabatyczny.**

Linia rozumowania jest taka: Druga Zasada postuluje istnienie entropii jako funkcji stanu. Różniczka entropii jest zatem różniczką zupełną.  $DQ = T dS$ , zatem  $DQ$  ma czynnik całkujący, a zatem podlega twierdzeniu Caratheodory'ego, a zatem — jak wyżej.

Można udowodnić, że dla każdego układu termodynamicznego czynnik całkujący formy wymiany ciepła  $DQ$  *jest iloczynem uniwersalnej funkcji temperatury empirycznej i czynnika zależnego tylko od pozostałych niezależnych zmiennych stanu.*

## Równoważne sformułowania Drugiej Zasady Termodynamiki

- Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła ze zbiornika o temperaturze niższej i przekazanie go do zbiornika o temperaturze wyższej.
- Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy.
- Sprawność silnika Carnota wynosi

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (T_1 < T_2). \quad (24)$$

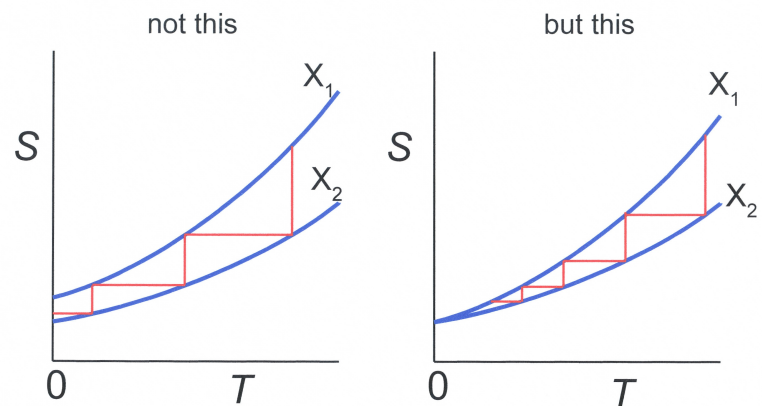
- W dowolnie bliskim otoczeniu każdego stanu równowagi układu termodynamicznego istnieją stany nieosiągalne na drodze adiabatycznej.

Równoważność trzech pierwszych sformułowań z twierdzeniem Clausiusa powinna być znana<sup>†</sup> z podstawowego kursu termodynamiki. Ostatnie sformułowanie jest wnioskiem z twierdzenia Caratheodory'ego.

†?

## Trzecia Zasada Termodynamiki

Zmiana entropii  $\Delta S$  w każdym izotermicznym procesie odwracalnym zmierza do zera gdy  $T \rightarrow 0$ . Innymi słowy, w granicy  $T \rightarrow 0$  proces izotermiczny i adiabatyczny stają się nierozróżnialne. Jest to równoważne stwierdzeniu, że w skończonej liczbie procesów nie jest możliwe osiągnięcie zera absolutnego.



Ponieważ  $DQ \leq T dS$ , to *gdyby* możliwe było ochłodzenie układu do zera bezwzględnego, niemożliwe byłoby podniesienie jego temperatury. Temperatura  $T = 0$  jest prawdziwym punktem osobliwym na skali temperatur: można się do niego nieograniczenie zbliżać, ale układ w temperaturze  $T = 0$  nie wykazuje żadnego sensownego zachowania termodynamicznego.

Trzecia Zasada jest czasami *błędnie* formułowana w postaci “entropia znika w granicy  $T \rightarrow 0$ ”. Po pierwsze, (2) pozwala zdefiniować entropię tylko z dokładnością do stałej addytywnej; dopiero po uwzględnieniu mechaniki kwantowej (nieznanej twórcom termodynamiki!) można jakoś próbować określić tę stałą. Po drugie, *znane* są przypadki ciał (układy amorficzne), które zachowują niezerową i praktycznie stałą entropię przy obniżaniu temperatury w pobliże zera bezwzględnego.

## Komentarz

W Trzeciej Zasadzie mamy *Zmiana entropii . . . w każdym izotermicznym procesie odwracalnym zmierza do zera*. Czy to nie jest trywialne, gdyż “w każdym procesie odwracalnym zmiana entropii wynosi zero”? Nie! W twierdzeniu Clausiusa mamy równość dla procesów odwracalnych, a więc pojęcie procesu odwracalnego jest pierwotne w stosunku do pojęcia entropii. Po drugie, twierdzenie Clausiusa mówi o całkach *cyklicznych*, po krzywych zamkniętych, Trzecia Zasada natomiast mówi o dowolnych izotermicznych procesach odwracalnych, czyli o dowolnych drogach izotermicznych leżących na powierzchni stanu (patrz (2)).



Gdyby ktoś miał problemy z zapamiętaniem Zasad  
Termodynamiki, polecam

- I. You can't win.
- II. You can't break even.
- III. You can't even quit the game.



## Funkcje jednorodne

Ścisłe znaczenie terminu “ekstensywny” zawiera się w stwierdzeniu, że energia wewnętrzna jest **funkcją jednorodną rzędu pierwszego**:

$$\forall \lambda: U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (25)$$

Pozwala to na operowanie pojęciami gęstości energii i gęstości entropii

$$u = \frac{U}{N} = u(s, v), \quad s = \frac{S}{N} = s(u, v), \quad (26)$$

gdzie  $v = V/N$  jest **objętością właściwą**. Z kolei wielkości intensywne są **funkcjami jednorodnymi zerowego rzędu**:

$$T = T(S, V, N) \equiv T\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (27)$$

Różniczkując wyrażenie (25) po  $\lambda$

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (28)$$

$$U = TS - pV + \mu N. \quad (29)$$

Dla entropii mamy  $S = S(U, V, N)$  oraz

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{N} dN, \quad (30)$$

co otrzymujemy z (29) pod warunkiem, że spełnione są założenia twierdzenia o funkcjach uwikłanych.

## Potencjały termodynamiczne

Oprócz energii wewnętrznej, konstruuje się też inne **potencjały termodynamiczne**. Robi się to za pomocą **transformacji Legendre'a**, polegających na zamianie rolami wielkości ekstensywnych i kanonicznie sprzężonych z nimi wielkości intensywnych. W tym celu należy wyliczyć odpowiednią wielkość ekstensywną z równania stanu; zakładamy, że to jest możliwe (równania są odpowiednio gładkie, spełnione są założenia twierdzenia o funkcjach uwikłanych itp).

Transformacja Legendre'a polega na “uzupełnianiu do różniczki zupełnej”.  
Na przykład

$$dU \leq T dS - P dV + \mu dN = d(TS) - S dT - P dV + \mu dN . \quad (31)$$

Otrzymujemy w ten sposób **energię swobodną** (zwaną także **energią swobodną Helmholtza**):

$$F = U - TS, \quad (32a)$$

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN, \quad (32b)$$

$$F = F(T, V, N). \quad (32c)$$

Postępując podobnie jak w wypadku energii wewnętrznej, otrzymujemy

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N,T}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}, \quad (33)$$

oraz następujące **warunki całkowalności dla energii swobodnej**:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (34a)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (34b)$$

$$- \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{V,T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (34c)$$

Zupełnie podobnie wprowadza się **entalpię**

$$H = U + pV, \quad (35a)$$

$$dH \leq T dS + V dP + \mu dN, \quad (35b)$$

$$H = H(S, P, N) \quad (35c)$$

z warunkami

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{N,S}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P}, \quad (36)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} \quad (37a)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{P,S} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{N,S} \quad (37b)$$

$$-\left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{N,P} = \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,P} \quad (37c)$$

... oraz **energię swobodną Gibbsa**, zwaną także **entalpią swobodną**:

$$H = U - TS + pV, \quad (38a)$$

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dN, \quad (38b)$$

$$G = G(T, P, N) \quad (38c)$$

z warunkami

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{N,T}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P}, \quad (39)$$

$$- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} \quad (40a)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{P,T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{N,T} \quad (40b)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{N,P} \quad (40c)$$

Można wreszcie zamienić rolami potencjał chemiczny i liczbę cząstek; z czterech możliwości najciekawszy jest **wielki potencjał termodynamiczny**

$$\Omega = U - TS - \mu N = -PV, \quad (41a)$$

$$d\Omega \leq -S dT - P dV - N d\mu \quad (41b)$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \quad (41c)$$

z warunkami

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{\mu, V}, \quad P = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V}, \quad (42)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{\mu, V} \quad (43a)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, \mu} \quad (43b)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{V, T} = \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{\mu, T} \quad (43c)$$



## Równowaga stabilna

Każdy z potencjałów termodynamicznych ma swoje naturalne zmienne. Wybór któregoś z potencjałów termodynamicznych jako “właściwego” do opisu jakiegoś procesu, zależy od narzuconych warunków, w jakich proces ten zachodzi. Wróćmy do nierówności (32b):

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN .$$

Oznacza ona, że w każdym procesie zachodzącym w stałej temperaturze, stałej objętości i przy ustalonej liczbie cząstek,  $dF \leq 0$ . Innymi słowy, jeśli ustalimy warunki brzegowe w postaci  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ , **system będzie mógł ewoluować** na drodze procesów nieodwracalnych **je-  
dynie w stronę minimum energii swobodnej Helmholtza**, to znaczy w stronę konfiguracji zapewniającej minimum energii swobodnej. Nie musi to być minimum globalne; możliwa jest “fałszywa próżnia”, czyli minimum lokalne.

Podobnie można powiedzieć o wszystkich pozostałych potencjałach termodynamicznych: Jeżeli narzucimy odpowiednie warunki brzegowe, układ będzie ewoluował w stronę minimum odpowiedniego potencjału termodynamicznego, mianowicie tego, którego naturalne zmienne odpowiadają warunkom narzuconym na system. **Minima potencjałów termodynamicznych odpowiadają stabilnym punktom równowagi układu przy warunkach brzegowych określonych w ten sposób, że wartości naturalnych zmiennych są ustalone.**

$$\begin{aligned}
 (T, V, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \\
 (S, P, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0 \\
 (T, P, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0 \\
 (T, V, \mu) = \text{const} &\Rightarrow \delta \Omega = 0, \quad \delta^2 \Omega > 0
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

(Lokalne) minimum odpowiedniego potencjału odpowiada zarazem (lokalnemu) maksimum entropii (układy podążają do minimów po drogach nieodwracalnych).

## Warunki równowagi

Rozważmy układ składający się z dwóch podukładów  $A, B$ . Mamy więc  $U = U_A + U_B$ ,  $V = V_A + V_B$ ,  $N = N_A + N_B$ . Jeśli spełniony jest warunek  $(U, V, N) = \text{const}$ , osiągamy jakiś stan minimum, w którym zachodzi

$$S = S_A + S_B = S(U_A, V_A, N_A) + S_B(U - U_A, V - V_A, N - N_A) \quad (45)$$

Ponieważ  $dS$  ma być różniczką zupełną, po uwzględnieniu (30) otrzymujemy

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_A = \mu_B. \quad (46)$$

Równowaga dwu układów wymaga, aby ich temperatury, ciśnienia i potencjały chemiczne były równe.

## Cel termodynamiki

Termodynamika dostarcza nam zbioru zależności pomiędzy wielkościami makroskopowymi, które można jawnie wyliczyć znając jeden (dowolny) potencjał termodynamiczny.

Termodynamika nie mówi, jak ten jeden poznać.

Na potrzeby termodynamiki ten jedyny potencjał termodynamiczny, który jest niezbędny do wyliczenia pozostałych wielkości termodynamicznych, wyliczamy z równania stanu. W fizyce statystycznej wynika on z uśredniania hamiltonianu po zmiennych mikroskopowych z odpowiednim rozkładem prawdopodobieństwa.