

3. A MÁSODIK FŐTÉTEL

A termodinamika második főtétele a természetben lejátszódó folyamatok irányított, megfordíthatatlan voltát, *irreverzibilitását* írja le. Ez a tulajdonság megjelenik a környezettől teljesen elszigetelt, *izolált* rendszerekben, de ennél sokkal erősebb és emiatt sokkal hasznosabb állítás is igaz: az irreverzibilitás megfigyelhető sokféle mechanikai, elektromos, mágneses hatással szemben nyitott, csak hőátadással szemben szigetelt, vagyis *adiabatikus* rendszerekben is: ¹

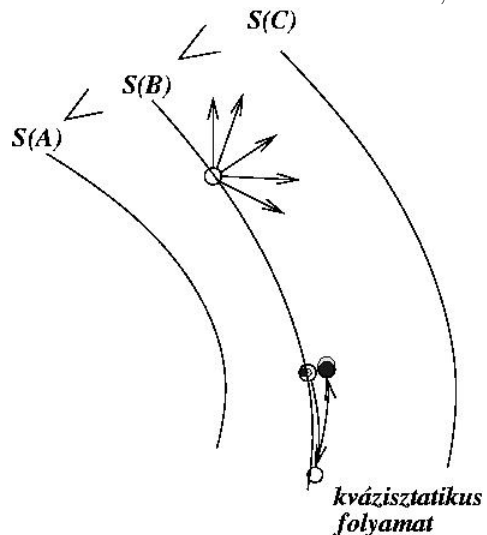
Az adiabatikus (hőszigetelt) rendszerekben lejátszódó folyamatok általában irreverzibilisek: ha egy A állapotból egy B állapotba el lehet jutni adiabatikus folyamattal, akkor általában B -ből A -ba semilyen adiabatikus folyamattal nem lehet eljutni.

Az irreverzibilitás irányított relációt jelent az A és B állapotok között. A fentiekből az is következik, hogy ez a reláció *tranzitív*: ha A -ból B -be és B -ből C -be el lehet jutni adiabatikus folyamattal, akkor A -ból C -be is, viszont C -ből A -ba nem, hiszen akkor B -ből C -n keresztül el lehetne jutni A -ba, ami ellentmond az irreverzibilitás megkerülhetetlenségének. A tranzitív, irányított relációból viszont következik, hogy az állapotokat be lehet számozni egy $S(A)$, $S(B)$, $S(C)$ stb. számmal, amelynek (megállapodás szerint) kisebb értékétől nagyobb értéke felé lehet haladni adiabatikus folyamattal: $S(A) < S(B) < S(C)$ esetén $A \rightarrow B \rightarrow C$ egy lehetséges adiabatikus folyamat. Ezt az S mennyiséget nevezzük **entrópiának**.

Az eddigiekből következik, hogy az $S = \text{const}$ felületek felszabdadják az állapotok terét (ennek a térnek pontos matematikai tulajdonságaival most nem törődünk): egy felület bármelyik pontjából az adiabatikus folyamatok

¹Az itt leírt tárgyalásmód nem követi a második főtétel felfedezésének történetét; tartalmában a magyar Farkas Gyula és a francia Carathéodory megfogalmazásához áll legközelebb. A történeti úton döntő szerepet játszott a Carnot-féle körfolyamat fogalma, amit később fogunk megismerni.

csak afelé a féltér felé haladhatnak, amely felé S növekszik.²



Egy $S = const$ felület közvetlen közelében futó folyamatok a lehetséges és lehetetlen határán, nagyon lassan játszódnak le; közvetlen közelükben, nagyon kis eltéréssel, vissza is lehet jutni a kiinduló állapothoz. Ezek az **adiabatikus kvázisztatikus** (más néven *adiabatikus reverzibilis*) **folyamatok**. Ez a termodinamika egyik alapfogalma. Az adiabatikus kvázisztatikus folyamat határesetét a külső (mechanikai, elektromos stb.) paraméterek eleghetően lassú változtatásával tudjuk eleghetően pontosan megközelíteni.

Az adiabatikus kvázisztatikus folyamatok (határesetben) végtelen lassúságuk miatt *egyensúlyi állapotokon* keresztül játszódnak le, így bennük az állapotváltozások követésére mindvégig alkalmazhatjuk az egyensúlyi állapothatározók teljes rendszerét, ami az általános esetnél sokkal kevesebb változót jelent. Ezeknek a változóknak terében a különböző lehetséges adiabatikus kvázisztatikus folyamatok bejárják az $S = const$ felületeket, az un. *adiabatákat*.

²A felületek által terelgetett folyamatok egyszerű képe elbonyolodik, ha a vizsgált anyag fejlődését nemcsak pillanatnyi termodinamikai állapota, hanem előélete (pl. megmunkálása) is befolyásolja, azaz ha az anyagnak *memóriája* van. Hogy ilyen, a fizikai alap kutatásban lehetőleg elkerült de az ipari anyagok tudományában nem is ritka szituációkra hogy lehet mégis kiterjeszteni a termodinamikai leírást, az a modern termodinamika egyik élő kutatási területe.

Az entrópiának már két definiáló tulajdonságát ismerjük:

Létezik a termodinamikai állapotnak egy S egyértékű függvénye, amely

1. **adiabatikus folyamatban növekszik,**
2. **adiabatikus kvázisztatikus folyamatban állandó.**

Ezek messzemenő következményekhez vezetnek. Az adiabaták mentén két tulajdonság teljesül egyidejűleg: $DQ = 0$ és $dS = 0$. Egy eleendően sokdimenziós (matematikusok szerint elég, ha kettőnél több dimenziós) térben ez az egyidejű eltűnés csak akkor teljesülhet, ha a felületből kilépve DQ és dS egymással arányosak maradnak; részletesebben: csak akkor, ha

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{N_i\}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N_i\}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, \{N_{j \neq i}\}} dN_i,$$

amely az S állapotfüggvény teljes differenciálja, és

$$DQ = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i,$$

amely nem teljes differenciálja semmiféle Q függvénynek, egymással arányosak, vagyis ha létezik egy újabb A állapotfüggvény (DQ integráló osztója), amelyre teljesül

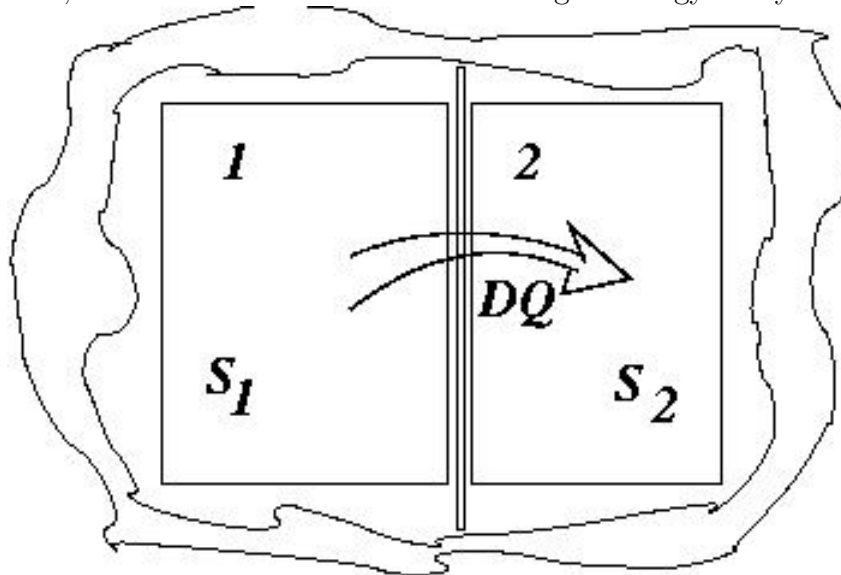
$$dS = \frac{DQ}{A} = \frac{1}{A} (dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i).$$

Az integráló osztó az állapot folytonos függvénye, amely nem tűnhet el, így előjelet sem válthat, ezért pozitívnak választhatjuk. Az alábbiakban belátjuk, hogy ennek az A integráló osztónak közvetlen fizikai jelentése van: ő az abszolút hőmérséklet. Ehhez azonban szükségünk van arra, hogy posztuláljuk az entrópia egy további tulajdonságát:

3. **Az entrópia additív.**

Az 1-3 tulajdonságok egy integrációs állandótól eltekintve teljesen meghatározzák az entrópiát; ezt az integrációs állandót a harmadik főtételben fogjuk megismerni.

Az integráló osztó értelmezéséhez tekintsünk egy két blokkból álló rendszert, amely egészében hőszigetelő burokkal van körülvéve, két része között pedig egyetlen fajta kontaktusként hőátadás működik, amely elég lassú ahhoz, hogy az egyes blokkok állapotát minden pillanatban egyensúlyinak tekinthessük³, miközben az összetett rendszer még nincs egyensúlyban.



Ilyen körülmények között az összetett rendszerben adiabatikus folyamat játszódik le, amelyben az 1. blokkból a 2. blokkba DQ hő adódik át, miközben az entrópia növekszik. Az entrópia megváltozását kiszámíthatjuk az additivitás és az egyes blokkok kvázisztatikussága felhasználásával:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{-DQ}{A_1} + \frac{DQ}{A_2} > 0,$$

amiből A pozitívását is kihasználva következik, hogy

$$DQ(A_1 - A_2) > 0,$$

vagyis a hő afelé a blokk felé folyik, amelyben A értéke kisebb. Ez teljes általánosságban megfelel a hőmérséklet definiáló tulajdonságainak, így ki-

³pl. két érintkező réztömb között egy vékony papírlap lassítja a hőátadást.

mondhatjuk, hogy $A = T$, ami egyben a hőmérséklet abszolút skáláját is rögzíti.

Helyettesítsük be kapott eredményünket az entrópiát és a kvázisztatikus hőátadást összekapcsoló formulákba:

$$DQ = TdS,$$

$$dS = \frac{DQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i),$$

amely *kvázisztatikus* folyamatokra teljesül (ezek általában nem adiabatikusak, hiszen akkor $DQ = 0$ lenne). Az utóbbi egyenletből kifejezhetjük dU -t:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$$

amely az első és második főtétel tartalmát egyesíti kvázisztatikus folyamatok esetére. A két utóbbi egyenlet matematikai elemzésével számos lehetőséget tárhatunk fel az alapvető fontosságú $S(U, V, \{N_i\})$ ill. a megfordításával keletkező $U(S, V, \{N_i\})$ függvények egy konkrét rendszeren való kimérésére. Ezzel az analízissel az alábbiakban részletesen fogunk foglalkozni.

A fentiekből könnyű felírni az egyensúly feltételét két kvázisztatikus blokkból álló rendszerre. Ha az 1. bloktól a 2. felé irreverzibilis folyamatban dU energia, dV térfogat és az i komponensnek dN_i mennyisége folyik át, ettől az entrópia megváltozása

$$dS = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)dU + \left(-\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2}\right)dV + \sum_i \left(\frac{\mu_1^{(i)}}{T_1} - \frac{\mu_2^{(i)}}{T_2}\right)dN_i \geq 0.$$

Mivel dU , dV és dN_i általában nem függetlenek egymástól, a fenti egyenlőtlenségből a folyamatok irányára nehéz következtetést levonni. Az egyenlőség azonban csak akkor teljesül, ha $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ és $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$, $\forall i$; ez tehát a blokkok közötti egyensúly feltétele. Ez az eredmény tulajdonképpen a nulladik főtétel megismétlése, annyiban magasabb szinten, hogy a kémiai potenciál az első főtételtől, a hőmérséklet pedig a második főtételtől abszolút skálát kapott.

Az eddigiekben megismertük az entrópia viselkedését adiabatikus, kvázisztatikus folyamatokban (ilyenkor $dS = 0$), adiabatikus, nem-kvázisztatikus

folyamatokban (ilyenkor $dS > 0$), és nem-adiabatikus, kvázisztatikus folyamatokban (ilyenkor $dS = DQ/T$, ahol DQ -t az első főtételből kaphatjuk meg). A legbonyolultabb esetet: a nem-adiabatikus, nem-kvázisztatikus folyamatok esetét Clausius nyomán úgy érthetjük meg, ha az S entrópiájú vizsgált rendszert $T_1, T_2 \dots$ hőmérsékletű, $S_1, S_2 \dots$ entrópiájú, kvázisztatikusan működő⁴ hőtartályokkal zárjuk közös adiabatikus burokba. Miközben a hőtartályok a vizsgált rendszernek $DQ_1, DQ_2 \dots$ hőt adnak át, az összetett rendszer \mathcal{S} entrópiája nő (a kvázisztatikus határesetben nem változik):

$$d\mathcal{S} = dS + \sum_i dS_i = dS - \sum_i \frac{DQ_i}{T_i} \geq 0,$$

vagyis

$$\boxed{dS \geq \sum_i \frac{DQ_i}{T_i}},$$

ahol T_i a DQ_i hőt leadó kvázisztatikus hőtartály hőmérséklete (mivel a vizsgált rendszer általában nincs egyensúlyban, neki általában nincs is egységes hőmérséklete). Az egyenlőség arra az esetre vonatkozik, ha a hőátadás is kvázisztatikusan zajlik le.

A fenti összefüggés neve *Clausius-féle egyenlőtlenség*, erre épül a termodinamikai egyensúlyok vizsgálatának eszköztára.

Az egyensúlyi termodinamikai tulajdonságok pontos méréseit igyekeznek kvázisztatikus körülmények között elvégezni, hogy elkerüljék a kontrollálatlan entrópiatermelést. Ilyen körülmények között teljesül a $DQ = TdS$ egyenlőség, aminek speciális esete, hogy $DQ = 0$ esetén $S = const$, vagyis az adiabaták egyben állandó entrópiájú felületek, ami az adiabatikus változásoknak kényelmes matematikai leírását teszi lehetővé, pl. az *adiabatikus kompresszibilitást* mostantól így definiálhatjuk:

$$\boxed{\kappa_{ad} = \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}.$$

A hőkapacitás definíciója mostantól:

⁴vagyis belül gyorsan kiegyenlítő, de külső hőleadásukban lassú

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V ; \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p .$$

Az entrópia mikroszkópikus jelentése

Bár ez a témakör a harmadév második félévében sorra kerülő „Statiztikus fizika” tárgy része, érdemes már most megismerkedni a legfontosabb gondolatokkal. Boltzmann műveiben némiképp elrejtve fordul elő, Planck mondta ki ma is használt világosságában a következő összefüggést. Egy nagy rendszernek rengeteg olyan mikroszkópikus állapota (röviden: *mikroállapota*) lehet, amelyek makroszkópikusan nem különböznek egymástól, vagyis ugyanazt a termodinamikai állapotot valósítják meg. Számoljuk meg ezeket a termodinamikailag egyenértékű mikroállapotokat! Jelöljük X -szel a termodinamikai állapotot meghatározó mennyiségek összességét (ez általában igen sok adat, de egyensúlyban lehet mindössze három szám: $X = \{U, V, N\}$). Ha az X termodinamikai állapot $W(X)$ különböző mikroállapotnak felel meg, akkor a rendszer entrópiája

$$S(X) = k_B \ln W(X),$$

ahol k_B (néha csak k -val jelölik) univerzális állandó: az un. *Boltzmann-állandó*, amelynek értékét elegendő egyetlen fizikai rendszeren végzett méréssel meghatározni. Mivel a logaritmus dimenziótlan, k_B entrópia dimenziójú, nagysága $k_B = 1.38 \times 10^{23} J/K$. Az a rendszer, amelyen $W(U, V, N)$ viszonylag egyszerűen kiszámolható és S deriválásával az állapotegyenlet levezethető, az ideális gáz (lásd a Statiztikus fizikát); ezekután nem meglepő, hogy k_B és az R „ideális gázállandó” között egyszerű összefüggés van: $R = N_{Av} k_B$, ahol $N_{Av} = 6 \times 10^{23}$ az Avogadro-szám.

A fenti Boltzmann-Planck formulát sokféleképpen lehet emberi metaforákkal szemléltetni. Mondhatjuk, hogy az entrópia a határozatlanság mértéke, hiszen adott termodinamikai állapotban még W -szeresen határozatlan a mikroszkópikus állapot. Tekinthejtük a rendezetlenség mértékének is, hiszen tökéletes rendben mindennek csak egyféle helye lehet, rendetlenségben viszont a keresett tárgy sokféle rejtőzhet. Ugyanezt pozitívrá fordítva, mondhatjuk az entrópiát a szabadság mértékének. Végül ha a sok mikroállapotot információtaroló kapacitásnak tekintjük, az entrópiát Shannon nyomán használhatjuk az információ mértékeként is.

A logaritmus a definíció lényeges része: így kapjuk meg a lehetséges mikroállapotok multiplikatív (a két részrendszer egyesítésekor összeszorozódó) számából az additív entrópiát. Ez a gondolatmenet egyáltalán nem triviális! Ha a részrendszereket nem csak egymás mellé tesszük, hanem össze is keverjük, a rendezetlenség tovább növekszik: *keverési entrópia* lép fel (lásd alább). Amikor azonban ugyanazon anyag két adagját egyesítjük, a keverés nem számít, extra entrópiánövekedés nincs, mert azonos részecskék, atomok vagy molekulák megkülönböztethetetlenek, helycseréjük nem teremt új mikroállapotot. Ezt a kvantummechanikából tudjuk, de Gibbs már jóval a kvantummechanika megszületése előtt rájött, hogy ennek így kell lennie, különben az entrópia nem lenne arányos az anyag mennyiségével. Ezért az egyféle anyag keverési entrópiájának nemlétezését *Gibbs-paradoxonnak* nevezzük.

A Carnot-féle körfolyamat

Az, hogy az entrópia az állapot egyértékű függvénye, ugyanúgy messzeemenően nemtriviális következményekhez vezet, mint a mechanikában a potenciál létezése. A következtetések logikája is teljesen analóg: az egyértékűséget vagy integrálalakban, $\oint dS = 0$ feltétel alakjában használjuk ki, vagy differenciális alakban: azáltal, hogy az egyensúlyi változók terében a potenciál gradiense rotációmentes, egyszerűbben szólva: a potenciál keresztbevett parciális deriváltjai megegyeznek, pl. $\partial^2 S / \partial V \partial U = \partial^2 S / \partial U \partial V$. Az ilyen típusú, ún. Maxwell-relációkkal a következőkben bővebben foglalkozunk.

A körintegrálos feltétel viszont egyenesen rávezet arra a gondolatra, hogy *körfolyamatokat*, vagyis periodikusan működő gépeket vizsgáljunk, ami a második főtétel felfedezésének történelmi útja volt. Sadi Carnot francia hadmérnök gondolatát követve, olyan gépet tekintünk, amely minden ciklusban sorra ugyanazokkal a T_i hőmérsékletű hőtartályokkal kerül kapcsolatba, és tőlük rendre Q_i hőt vesz fel, két ilyen hőcsere között pedig adibatikusan (hőszigetelten) működik. Felhasználva a Clausius-egyenlőtlenséget, ezt kapjuk:

$$\oint dS = 0 \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}.$$

Tekintsünk először egy *hőerőgépet*: $Q_1 > 0$ (kazán), $Q_2 < 0$ (hűtő), $T_1 > T_2$. A gép $|W| = Q_1 - Q_2$ munkát végez; a felvett Q_1 hőből a hűtőbe jutott Q_2 elvész. A fenti egyenlőtlenségből

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1},$$

mivel a kazánból való hőfelvétel entrópiafelvétellel is járt, amihez hozzáadódik a gép működése közben irreverzibilis folyamatokkal termelt entrópia, és mindezt a hűtőnek leadott hővel kell elvezetni, hogy a gép visszatérhessen kezdőállapotába, kezdeti entrópiaértékéhez, és működését periodikusan folytathassa. Mindebből a hatásfokra

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

adódik. Ezt az egyenlőtlenséget kapta Carnot, mint a hőerőgépek hatásfokának elvi korlátját. Az egyenlőség csak a kvázisztatikusan működő, más szóval *reverzibilis Carnot-körfolyamat* határesetében valósulhat meg. Ilyet laboratóriumi körülmények között az abszolút hőmérséklet mérésére is lehet használni. Valóságos hőerőgépek hatásfoka ennél kétszer-háromszor rosszabb, a Carnot-hatásfok mégis fontos tájékozódást jelent a hőerőgépek tervezésében.

Mivel $T_2 > 0$, a Carnot-hatásfok mindig kisebb 1-nél. Ebből adódik a második főtétel egyik történetileg fontos megfogalmazása: *Nem létezik másodfajú örökmozgó, vagyis olyan periodikusan működő gép, amely a felvett hőt teljes egészében munkává alakítja át.* Egy ilyen gép, amely nem sértené az energiamegmaradás törvényét, nagyon hasznos lenne, hiszen pl. az óceánok vizének csekély lehűtésével rengeteg energiát tudnánk hasznosítani; a második főtétel szerint ez sajnos nem lehetséges.⁵

A Carnot-ciklust visszafelé járattva *hűtőgépet* kapunk. Ez hideg (T_1 hőmérsékletű) belső teréből Q_1 hőt von el, az így felvett és a gép által termelt entrópiát a melegebb (T_2 hőmérsékletű) környezetnek leadott $Q_2 \geq (T_2/T_1)Q_1$ hővel vezeti el. A különbözetet $W \geq (T_2/T_1 - 1)Q_1$ munka alakjában veszi fel. Ehhez kapcsolódik a második főtétel egy másik lehetséges megfogalmazása: *Nem lehet hőt hidegebb testről melegebbre átvinni anélkül, hogy a környezet állapota megváltozzék* (mármint anélkül, hogy a környezet munkát fektessen be), vagyis nincs ingyen működő hűtőgép.

⁵Másodfajú örökmozgók papíron való konstruálásával rendszeresen próbálkoznak a fizikát felületesen tudó, de némi műszaki képzettséggel rendelkező emberek. Érdeemes megjegyezni, hogy ezek a konstrukciók általában a periodikusságban hibáznak: végállapotuk különbözik a kezdőállapottól.

A TERMODINAMIKAI POTENCIÁLOK ÉS AZ EGYENSÚLY FELTÉTELEI

Az irreverzibilis folyamatok irányát megszabó Clausius-egyenlőtlenség különböző körülmények között sokféle alakot ölthet. Ha a körülmények olyanok, hogy nem tiltják az egyensúly beállítását (pl. nem tartalmaznak különböző hőmérsékletű hőtartályokat), akkor általában találunk egy olyan állapotfüggvényt, szokásos nevén *termodinamikai potenciált*, amelynek egyirányú változása jelzi a disszipatív (entrópiatermelő) folyamatok megvalósuló irányát; az egyenlőtlenségből egyenlőség mindig akkor lesz, ha a folyamat eléri a termodinamikai egyensúlyt. Az első főtételből $DQ = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i$, ezzel a Clausius-egyenlőtlenség így írható:

$$dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i - TdS \leq 0.$$

1. Kezdjük áttekintésünket az *állandó entrópia és állandó térfogat* mellett lejátszódó (izentropikus-izochor), folyamatokkal, amelyekben anyagátadás sem történik: $dV = 0, dS = 0, dN_i = 0 \forall i$. Ekkor

$$V, S, N_i = \text{const} : dU \leq 0; \text{ egyensúly} : U = \text{min}.$$

Ilyen körülmények között tehát a belső energia játssza a termodinamikai potenciál szerepét. Későbbi hivatkozással írjuk le ide is az egyensúlyi állapothoz tartozó belső energia differenciálját az egyensúlyi állapotot meghatározó extenzív változók függvényében:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Entrópiaváltozás nélkül játszódnak le pl. a csekély sűrűdésű, „tiszta mechanikai” folyamatok, amelyekben az entrópiatermelés elhanyagolható; ilyenkor az egyensúly a potenciális energia minimumának felel meg.

2. Megmaradva az állandó entrópia ritkán megvalósuló eseténél, állandó térfogat helyett térjünk át az állandó nyomásra (izentropikus-izobár folyamatok): ekkor $pdV = d(pV)$, és bevezetve az első főtételben már megismert

$$H = U + pV$$

entalpiát, továbbra is kizárva az anyagátadást, a kiinduló egyenlőtlenségből ezt kapjuk:

$$p, S, N_i = \text{const} : dH \leq 0; \text{ egyensúly} : H = \text{min.}$$

Egyensúlyban az entalpia differenciálja:

$$\begin{aligned} dH = dU + pdV + Vdp &= TdS - pdV + pdV + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \end{aligned}$$

ami azt sugallja, hogy az entalpiát az S , p , N_i „természetes változók” függvényének tekintsük (bár természetesen más egyensúlyi változók teljes rendszere is meghatározhatja).

3. Cseréljük le a nehezen kontrollálható entrópiát a jól kézben tartható hőmérsékletre: tekintsünk állandó hőmérséklet, térfogat és anyagmenyiségek mellett lejátszódó folyamatokat. Ilyenkor $dV = 0$ és $dN_i = 0$ mellett teljesül $TdS = d(TS)$. Ekkor a kiinduló egyenlőtlenségből $d(U - TS) \leq 0$. Helmholtz nyomán bevezetve az

$$F = U - TS$$

szabadenergiát, egyenlőtlenségünket így írhatjuk:

$$V, T, N_i = \text{const} : dF \leq 0; \text{ egyensúly} : F = \text{min.}$$

A „szabadenergia” kifejezés eredetét akkor érthetjük meg, ha megengedjük a térfogat dV megváltozását és az ezzel járó $DW = -pdV$ munkát: ekkor a rendszer által *leadható* munkára az alábbi egyenlőtlenség adódik:

$$T = \text{const} : -DW \leq -dF,$$

vagyis izoterm körülmények között nem az energia teljes megváltozását, hanem csak az $U - TS$ szabadenergiáját nyerhetjük ki egy rendszerből hasznos munkavégzésként. Az utóbbi egyenlőtlenséget érdemes olyan néven is megjegyezni, hogy a szabadenergia szabályozza a *maximális munkát*. Egyensúlyban a szabadenergia differenciálja

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - TdS - SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \end{aligned}$$

ami azt sugallja, hogy a szabadenergia „természetes változói” T , V , N_i .

4. Tekintsünk végül állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatokat, anyagátadás szempontjából zárt rendszeren: ekkor Gibbs nyomán bevezethetjük a

$$G = H - TS = U - TS + pV$$

szabadentalpiát (más néven: Gibbs-potenciált), amellyel az egyenlőtlenség így alakul:

$$p, T, N_i = \text{const} : dG \leq 0; \text{ egyensúly} : G = \text{min.}$$

Egyensúlyban a szabadentalpia differenciálja

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= TdS - TdS - SdT - pdV + pdV + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \end{aligned}$$

ami azt sugallja, hogy a szabadentalpia természetes változói T , p , N_i .

A szabadentalpiát tartalmazó egyenlőtlenségnek alapvetően fontos alkalmazása az az eset, amikor a rendszer két blokkból áll, amelyek között

- állandó, közös hőmérséklet és nyomás mellett ($dT = 0$, $dp = 0$)
- anyagátadás lehetséges, bár a rendszer egésze kifelé zárt. Ekkor $dN_i^{(1)} = -dN_i^{(2)}$, amivel

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = \sum_i (-\mu_i^{(1)} + \mu_i^{(2)})dN_i^{(2)} \leq 0,$$

vagyis az i komponens akkor megy át az „1” blokkról a „2” blokkra, ha $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$: az anyag a kémiai potenciál esése irányába áramlik, ami alátámasztja a „kémiai potenciál” kifejezést: ez a mennyiség, amely energián kívül entrópiás járulékokat is hordoz, úgy viselkedik, mint egyfajta potenciális energia, amelynek gradiense az anyagáramlás hajtóereje. Most is (állandó nyomás és hőmérséklet mellett) azt kapjuk, hogy az egyensúly feltétele a két blokk között a kémiai potenciál kiegyenlítődése. Ez az alapja a fázisegyensúlyok és kémiai egyensúlyok termodinamikai tárgyalásának.

Az új potenciálok bevezetésének fent leírt módszerét, amely a „természetes változók” váltásával jár, *Legendre-transzformációnak*, vagy egy lehetséges geometriai interpretációja nyomán *érintkezési transzformációnak* nevezik. Az általános recept az, hogy ha egy $f(\dots, x, \dots)$ függvény differenciálja tartalmazza a $df = \dots + Xdx + \dots$ tagot, akkor bevezethetünk egy új $g - xX$ függvényt, amely x helyett X függvénye, a differenciál megfelelő tagja pedig $dG = \dots - xdX + \dots$. Ez történik a klasszikus pontmechanikában is, amikor a Lagrange-függvényről áttérünk a Hamilton-függvényre. A termodinamikában a Legendre-transzformáció haszná az, hogy egy termodinamikai mennyiséget egy függvény első parciális deriváltjává tehetünk, amivel bekerülhet egy Maxwell-relációba (lásd a következő fejezetben).