Эти условия можно записать следующим образом:

$$\delta S_A + \delta S_B = 0, \tag{3.27'}$$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0, \quad \delta V_A + \delta V_B = 0, \quad \delta N_j^A + \delta N_j^B = 0, \quad j = 1, 2, \ldots . \tag{3.27''}$$

С помощью (3.6) перепишем соотношение (3.27′) в виде

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A}\delta V_A - \sum \frac{\mu_j^A}{T_A}\delta N_j^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B}\delta V_B - \sum \frac{\mu_j^B}{T_B}\delta N_j^B = 0$$

или, учитывая (3.27″),

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right)\delta V_A - \sum \left(\frac{\mu_j^A}{T_A} - \frac{\mu_j^B}{T_B}\right)\delta N_j^A = 0.$$

Условия (3.26а) — (3.26в) можно получить отсюда, рассматривая различные возможные изменения состояния при заданных ограничениях.

§ 7. Условия равновесия для заданного термостата

Условие теплового равновесия было сформулировано в гл. 2, § 10, и гл. 3, § 6. Подойдем теперь к нему с более общей точки зрения.

Общее условие равновесия. Пусть рассматриваемая система находится в контакте с термостатом, характеризующимся температурой $T^{(e)}$, давлением $p^{(e)}$, химическим потенциалом j-го компонента $\mu_j^{(e)}$ ($j = 1, 2, \ldots$), и пусть на нее действуют силы $X_i^{(e)}$. Если состояние системы претерпевает виртуальное смещение, определяемое величинами δU, δS, δV, δN_j ($j = 1, 2, \ldots$) и δx_i ($i = 1, 2, \ldots$) при вышеупомянутых условиях, то в соответствии с первым законом [см. (1.5)] имеем

$$\delta' Q = \delta U + p^{(e)}\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)}\delta N_j.$$

В силу второго закона такое смещение не может реализоваться, если

$$\delta U - T^{(e)}\delta S + p^{(e)}\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\delta x_i - \sum_j \mu^{(e)}\delta N_j > 0. \tag{3.28}$$

Это и есть условие равновесия в его наиболее общей форме.

Из неравенства (3.28) следует, что для функции $U(S, V, x_1, x_2, \ldots, N_1, N, \ldots)$ должны выполняться следующие условия:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = T^{(e)}, \qquad -\frac{\partial U}{\partial V} = p = p^{(e)},$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = X_i = X^{(e)}, \qquad i = 1, 2, \ldots, \tag{3.29}$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_j} = \mu_j = \mu_j^{(e)}, \qquad j = 1, 2, \ldots,$$

которые представляют собой *условия равновесия между системой и термостатом*. Эти условия являются следствием равенства нулю вариации первого порядка левой части неравенства (3.28). Относительно величин второго порядка см. § 8.

Для различных частных случаев соотношение (3.28) можно представить в следующем виде.

Условия равновесия для замкнутой системы в случае, когда работа связана только с изменением объема, будут иметь вид:

$\delta U > 0$ в случае постоянного объема V и энтропии S системы; (3.30а)

$\delta H > 0$ в случае постоянного давления $p = p^{(e)}$ и энтропии S системы (3.30б)

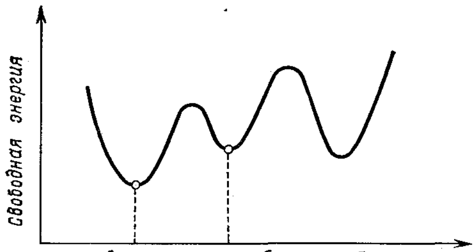
$\delta S < 0$ для адиабатического перехода; (3.30в)

$\delta F > 0$ в случае постоянного объема V системы и $T = T^{(e)}$; (3.30г)

$\delta G > 0$ для постоянного давления $p = p^{(e)}$ и $T = T^{(e)}$. (3.30д)

Устойчивость теплового равновесия. В статике максимум потенциала соответствует неустойчивому равновесию; в термодинамике, однако, неустойчивое равновесие не может существовать. Неравенства (3.28) или (3.30а) — (3.30д) означают, что необходимым условием равновесия является равенство нулю вариации первого порядка. Выполнение этого условия не гарантирует, однако, устойчивости равновесия. Необходимо, чтобы условие минимума или максимума удовлетворялось и во втором (или более высоких) порядке (см. § 8).

Метастабильное равновесие. Рассмотрим случай, когда F имеет более чем два минимума при постоянных, например, T и V, как показано на фиг. 48. При таких условиях *наиболее устойчивым* является состояние, соответствующее наименьшему значению свободной энергии. Наоборот, состояние, соответствующее самому мелкому минимуму, является метастабильным равновесным состоянием. Метастабильное состояние реализуется в действительности почти так же часто, как и стабильное состояние (примеры: переохлажденное или перенасыщенное состояние), однако оно



Ф и г. 48.

разрушается спонтанно или с помощью какого-либо «спускового» механизма, причем система переходит в устойчивое состояние с меньшим значением свободной энергии.

§ 8. Термодинамические неравенства

Чтобы состояние, определяемое уравнениями (3.29), было равновесным, левая часть неравенства (3.28) должна оставаться положительной при любом изменении параметров состояния термостата. Запишем для простоты [см. (2.15)]:

$$(S,\ V,\ x_1,\ x_2,\ \ldots,\ N_1,\ N_2,\ \ldots)=(Y_1,\ Y_2,\ \ldots), \tag{3.31а}$$

$$(T,\ -p,\ X_1,\ X_2,\ \ldots,\ \mu_1,\ \mu_2,\ \ldots)=(y_1,\ y_2,\ \ldots)\ \left(y_i=\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right). \tag{3.31б}$$

Так как вариация второго порядка имеет вид

$$\delta_2 U=\frac{1}{2}\sum_i\sum_k\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i\,\partial Y_k}\delta Y_i\delta Y_k=\frac{1}{2}\sum_i\delta y_i\delta Y_i,$$

то вышеприведенное условие означает

$$\sum_i\sum_k\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i\,\partial Y_k}\delta Y_i\delta Y_k\geqslant 0, \tag{3.32а}$$

или

$$\sum_i\delta y_i\delta Y_i\equiv\delta T\delta S-\delta p\delta V+\sum\delta X_i\delta x_i+\sum\delta\mu_j\delta N_j\geqslant 0. \tag{3.32б}$$