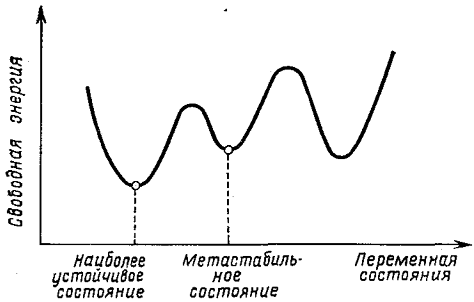
мелкому минимуму, является метастабильным равновесным состоянием. Метастабильное состояние реализуется в действительности почти так же часто, как и стабильное состояние (примеры: переохлажденное или перенасыщенное состояние), однако оно



Фиг. 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

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

Условие (3.32б) является более общим, чем (3.32а); например, если в качестве независимых переменных вместо (3.31а) выбрать $(y_1, y_2, \ldots, y_r, Y_{r+1}, Y_{r+2}, \ldots)$, то получим

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j}\right)_{y_j' Y_{r+1}\ldots}\delta y_i \delta y_j + \sum_{i=1}^{r}\sum_{k\geqslant r+1}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_k}\right)_{y,\, Y_k'}\delta y_i \delta Y_k + \\ + \sum_{i=1}^{r}\sum_{k\geqslant r+1}\left(\frac{\partial y_k}{\partial y_i}\right)_{y_i' Y_{r+1}\ldots}\delta y_i \delta Y_k + \\ + \sum_{k\geqslant r+1}\sum_{l\geqslant r+1}\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_l}\right)_{y,\, Y_l'}\delta Y_k \delta Y_l \geqslant 0. \quad (3.32в)$$

Условие положительности вариации второго порядка. Чтобы вариация второго порядка, т. е. квадратичная форма (3.32а) или (3.32в), была положительна, должны быть положительными главные миноры матрицы ее коэффициентов [1]). Например, для формы (3.32а) имеем

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}^2} & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}\partial Y_{k_2}} & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}\partial Y_{k_n}} \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}\partial Y_{k_1}} & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}^2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}\partial Y_{k_n}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n}\partial Y_{k_1}} & \cdots & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n}^2} \end{vmatrix} \geqslant 0 \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (3.33)$$

[1]) Квадратичная форма

$$\Phi = \sum_{i,}^{m}\sum_{k=1}^{m} a_{ik}x_i x_k$$

может быть приведена к диагональному виду

$$\Phi = \sum_{i=1}^{m} a_i y_i^2$$

с помощью ортогонального преобразования $x_i = \Sigma T_{ik} y_k$. Положительная определенность Φ означает, что все собственные значения $a_1, \ldots, a_n$ матрицы $A = (a_{ik})$ положительны. Так как $a_1 \ldots a_n = \det T^{-1} A T = \det T^{-1} \det A \det T = \det A$ (поскольку $\det T = \det T^{-1} = 1$), то $\det A$ должен быть положителен. Главным минором матрицы A называется определитель $n \times n$ матрицы, составленной из матрицы A путем выбора соответствующих n столбцов и строк $(i_1, i_2, \ldots, i_n)$. Квадратичная форма, соответствующая этой матрице, является частным случаем формы Φ, получающимся при условии, что только определенные x_i могут принимать конечные значения. Следовательно, эта квадратичная форма должна быть положительной. С помощью аналогичных соображений приходим к выводу, что сам главный минор должен быть положительным. Таким образом, получаем, что для положительно определенной формы Φ все главные миноры должны быть положительны.

Здесь $Y_{k_1}, \ldots, Y_{k_n}$ представляют собой n произвольных переменных из совокупности $Y_1, Y_2, \ldots$. Аналогичные условия можно написать и для (3.32в).

Термодинамические неравенства (1). а) Простейшее из условий (3.33) заключается в том, что все диагональные элементы матрицы коэффициентов (3.32а) или (3.32в) должны быть положительны:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Y_k^2} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_{k'}} \geqslant 0, \tag{3.34а}$$

или

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y'_i, Y_{r+1}\ldots} \geqslant 0, \quad \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{y_1\ldots y_r,\, Y_{k'}} \geqslant 0. \tag{3.34б}$$

Например,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \geqslant 0 \quad (C_V \geqslant 0), \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \geqslant 0 \quad (C_p \geqslant 0), \tag{3.35а}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \leqslant 0, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leqslant 0, \tag{3.35б}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{S,\, V,\, N'_i} \geqslant 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,\, p,\, N'_i} \geqslant 0. \tag{3.35в}$$

б) Следующим простейшим условием является условие положительности определителя минора второго порядка. Например,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geqslant 0 \tag{3.36}$$

(см. пример 5).

Термодинамические неравенства (2). Если в качестве переменных в (3.31а) или (3.31б) взять $(Y_1, Y_2, \ldots)$ и $(y_1, y_2, \ldots)$, то получим, что должны выполняться неравенства

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}, \tag{3.37а}$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}; \tag{3.37б}$$

например,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \text{ или } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \text{ так что } C_V < C_p, \tag{3.38а}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|. \tag{3.38б}$$

Доказательство соотношений (3.37а):

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} = \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} = \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, Y_k)} \frac{\partial(Y_i, Y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} =$$

$$= \frac{(\partial y_i/\partial Y_i)_{Y_k}(\partial y_k/\partial Y_k)_{Y_i} - (\partial y_i/\partial Y_k)_{Y_i}(\partial y_k/\partial Y_i)_{Y_k}}{(\partial y_k/\partial Y_k)_{Y_i}} =$$

$$= \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \frac{(\partial y_i/\partial Y_k)^2_{Y_i}}{(\partial y_k/\partial Y_k)_{Y_i}} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}. \quad (3.39)$$

Здесь мы использовали уравнение (3.34а) и соотношение Максвелла

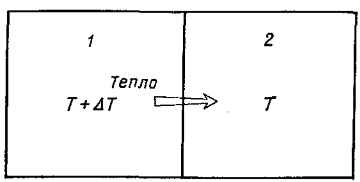
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} = \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \, \partial Y_k}.$$

Аналогичным образом доказывается неравенство (3.37б) (см. задачу 11).

§ 9. Принцип Ле-Шателье — Брауна

Принцип Ле-Шателье. Если система в состоянии равновесия подвергается воздействию A, то прямая реакция системы a будет такова, чтобы уменьшить действие A. Этот принцип представляет собой физическую интерпретацию неравенств (3.34а) и (3.34б), выражающих условие устойчивости равновесия.

Пример. Пусть два тела 1 и 2 находятся в равновесии при температуре T (фиг. 49). Предположим, что равновесие нарушилось, например увеличилась температура тела 1 (действие A);



Фиг. 49.

тогда тепло будет переходить от тела 1 к телу 2 (реакция a). Это приводит к уменьшению разности температур ΔT. Наличие потока тепла δQ означает уменьшение энтропии $\delta S = -\delta Q/T$ тела 1: так как $(\partial T/\partial S)_V = T/C_V > 0$, то температура тела 1 уменьшается на величину $\delta T = (T/C_V)\,\delta S = -\delta Q/C_V$.

Замечание. Действие A и соответствующая прямая реакция a определяются изменением сопряженных термодинамических величин (y_i и Y_i или Y_i и y_i).